INSTITUTO TECNOLÓGICO

Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE OCCIDENTE

Departamento de Matemáticas y Física

INGENIERÍA EN NANOTECNOLOGÍA



ITESO, Universidad
Jesuita de Guadalajara

PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS Y ARREGLOS HÍBRIDOS POLIMÉRICOS CONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS

PRESENTA: Fernando González Hernández

Asesores de tesis: Dra. Elsie Evelyn Araujo Palomo y Dr. Edgar Briones Hernández

Tlaquepaque, Jalisco, Noviembre de 2021

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE OCCIDENTE

APROBACIÓN DEL DEPARTAMENTO

De la tesis elaborada por

Fernando González Hernández

Esta tesis ha sido revisada por ambos asesores de investigación y los sinodales, y ha sido encontrada satisfactoria.

_____

Dra. Elsie Evelyn Araujo Palomo, Asesora, Sinodal

_____

Dr. Edgar Briones Hernández, Asesor, Sinodal

_____

Dr. Ettore Ciro Vasallo Brigneti, Sinodal

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por la formación que me ha hecho la persona que soy, su invaluable apoyo a través de los años en todo lo que decidiera hacer y su cariño infinito durante toda mi vida. Así como también a mi hermana, por su apoyo y compañía brindada a lo largo de este proyecto.

A mis amigos, que me han acompañado a lo largo de mi vida, brindándome su apoyo siempre.

A mis compañeros de carrera, por estos 5 años de diferentes experiencias llenas de felicidad, las cuales atesoraré por siempre.

A Carolina Arámbula, por su apoyo en el desarrollo de los diversos diagramas presentados.

Al ITESO, por mi formación profesional y humana de los últimos 5 años, además por el apoyo brindado durante todo el proyecto a pesar de la pandemia.

A la Dra. Elsie Araujo y al Dr. Edgar Briones, por transmitirme parte de sus conocimientos necesarios para el desarrollo de la tesis, además de la paciencia y confianza en todo momento, algo que siempre valoraré.

Al Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez, por su guía profesional y por brindarme la oportunidad de utilizar equipos del laboratorio nacional de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP-CIACyT).

Agradecimientos especiales a la Dra. Yenni Velázquez Galván, al Tgo. Guillermo González Arreola, al Mtro. Rubén Montelongo Romero y a Rafael Hernández Gómez, por su invaluable apoyo durante las síntesis y caracterizaciones llevadas a cabo; así como al Tgo. Eleazar Benítez Nuñez, debido a su gran disposición y calidez a lo largo del proyecto, brindándome diversos apoyos en laboratorios, caracterizaciones y regulaciones, sin las cuales esta tesis no habría podido concretarse. Por último, agradecimientos al FODECIJAL-COECYTJAL por los recursos brindados y la beca otorgada a través del proyecto con clave: 8248-2019.

PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS Y ARREGLOS HÍBRIDOS POLIMÉRICOS CONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS

Resumen

Noviembre 2021

En años recientes, los polímeros conductores se han investigado y aplicado exhaustivamente en diversas áreas como la optoelectrónica, energías renovables o nanomedicina. Sin embargo, pese a su valor fundamental en estos campos, los cambios en sus propiedades ópticas y electrónicas al cambiar el porcentaje de dopaje han permanecido poco estudiadas. En ese sentido, en esta tesis se estudian las propiedades ópticas y electrónicas de 3 de los polímeros conductores conjugados más investigados en la electrónica orgánica (en bulto): Poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS), Polipirrol (PPy) y Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). De manera particular, se realizó la síntesis por medio de spin coating de películas delgadas de PEDOT:PSS con la variación en el porcentaje de dopaje secundario al añadir etilenglicol (EG), así como la síntesis de películas delgadas y nanotubos en arreglos ordenados, en caso simple y de multicapa híbrida, de PPy y PEDOT mediante la electropolimerización y el uso de plantillas restrictivas de alúmina para el caso de los nanotubos. Los sistemas sintetizados fueron caracterizados de manera óptica, morfológica, eléctrica y composicional. Las películas delgadas de PEDOT:PSS:EG presentaron una amplia modulación en sus propiedades debido a su modificación morfológica al aumentar el porcentaje de dopaje, pasando de un rango de conducción eléctrica y de bandgap óptico de semiconductor al de un conductor metálico en un porcentaje de dopaje óptimo. Por otro lado, las películas delgadas y nanoestructuras de un polímero electrodepositadas presentaron modulación en sus propiedades ópticas, electrónicas y morfológicas al variar el tiempo de depósito. Mientras que, en el caso de las multicapas, los fenómenos ópticos y electrónicos presentes en la interfaz fueron dependientes de la fracción en volumen de su componente polimérico mayoritario en un medio efectivo.

Índice

AGRADECIMIENTOS V
Resumen VII
Índice de tablas XIII
Índice de figuras XVI
Dedicatorias XXI
Capítulos 23
Capítulo 1. Introducción 25
1.1 Antecedentes 26
1.2 Problemática 27
Capítulo 2. Objetivos e hipótesis 30
2.1 Objetivo General 30
2.2 Objetivos específicos 30
2.3 Hipótesis 31
Capítulo 3. Marco teórico 33
3.1 Polímeros conductores 33
3.1.1 Síntesis de polímeros conductores 34
3.1.2 Dopaje 36
3.1.3 Polipirrol (PPy) 38
3.1.4 Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) 40
3.1.5 Poli(3,4-etilenfioxitiofeno):Poli(4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) 42
3.2 Propiedades ópticas 44
3.2.1 Relaciones de dispersión 45
3.3 Elipsometría espectroscópica 49
3.3.1 Principio de operación 51
3.3.2 Teorías de medios efectivos 52
3.4 Electrodeposición 54
3.4.1 Electroquímica 54

3.4.2 Celda electroquímica 55
3.4.3 Potencial del electrodo y ecuación de Nernst 56
3.4.4 Electropolimerización 57
3.4.5 Proceso de electrodeposición 59
3.4.6 Síntesis de nanoestructuras por plantillas 60
3.5 Películas delgadas 61
3.5.1 Síntesis por spin coating 62
Capítulo 4. Metodología 64
4.1 Material 64
4.1.1 Reactivos 64
4.1.2 Substratos 64
4.1.3 Equipos de síntesis y caracterización 65
4.2 Métodos 65
4.2.1 Preparación de electrolitos 65
4.2.2 Electrodeposición de películas delgadas poliméricas 66
4.2.3 Electrodeposición de nanotubos poliméricos 67
4.2.4 Eliminación de membrana nanoporosa 69
4.2.5 Preparación de soluciones poliméricas 70
4.2.6 Depósito de películas delgadas poliméricas por spin coating 70
4.2.7 Caracterización óptica 71
4.2.8 Microscopía electrónica (SEM) y atómica (AFM) 79
4.2.9 Caracterización eléctrica por 4 puntas 80
Capítulo 5. Resultados 83
5.1 Películas delgadas de PEDOT:PSS 83
5.1.1 Propiedades morfológicas 83
5.1.2 Propiedades ópticas 90
5.1.3 Propiedades electrónicas 93
5.1.4 Propiedades eléctricas 96
5.2 Películas delgadas electrodepositadas de PPy y PEDOT 98
5.2.1 Propiedades morfológicas 99
5.2.2 Propiedades ópticas 106
5.2.3 Propiedades electrónicas 112
5.2.4 Propiedades eléctricas 114

5.3 Nanotubos electrodepositados de PPy y PEDOT 116
5.3.1 Propiedades morfológicas 118
5.3.2 Propiedades ópticas 123
5.3.3 Propiedades electrónicas 128
5.3.4 Nanoestructuración en la respuesta óptica 131
Capítulo 6. Conclusiones 134
Capítulo 7. Trabajos futuros 137
Apéndice A. Polarización de la luz 141
A.1 Formalismo de Jones y Stokes 142
A.2 Polarización s y p 144
Apéndice B. Interacción entre luz y materia 145
B.1 Ecuaciones de Fresnel 145
Apéndice C. Transporte electrónico 148
C.1 Método de Tauc 149
C.2 Transporte electrónico en sistemas conjugados 150
Referencias 153

Índice de tablas

3.1 Métodos de síntesis de polímeros conductores. 35

3.2 Conductividad eléctrica de PPy dopado con diferentes contraniones. 40

3.3 Conductividad eléctrica de PEDOT dopado con diferentes contraniones. 41

3.4 Matrices de Jones y Mueller para distintos elementos ópticos. 52

4.1 Componentes y concentraciones de los electrolitos utilizados. 66

4.2 Parámetros potenciostáticos utilizados. 66

4.3 Metodología de eliminación de membrana nanoporosa. 69

4.4 Dopajes experimentales obtenidos de PEDOT:PSS:EG. 70

4.5 Rangos espectrales utilizados para los diferentes sistemas. 72

4.6 Funciones dieléctricas de cada material 76

4.7 Modelado óptico utilizado para los sistemas de películas delgadas propuestos. 76

4.8 Modelado óptico utilizado para los sistemas de nanotubos propuestos 77

4.9 Método de caracterización eléctrica empleado para los sistemas. 81

5.1 Comparativa entre los espesores y rugosidades obtenidos en AFM y elipsómetro para películas delgadas de PEDOT:PSS:EG. 87

5.2 χ^2 mínima obtenida para películas delgadas de PEDOT:PSS:EG. 90

5.3 Valores de bandgap directo e indirecto obtenidos de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG . .95

5.4 Comparativa entre los espesores y rugosidades obtenidos en AFM y elipsómetro de películas delgadas de PPy y PEDOT. 101

5.5 Análisis EDS de películas delgadas de PEDOT y PPy. 103

5.6 Presencia polimérica en la superficie del medio efectivo de Bruggerman en películas delgadas de PEDOT y PPy. 103

5.7 Espesores y rugosidades obtenidas por elipsómetro del sistema multicapa PPy/PEDOT. 104

5.8 Análisis EDS de sistema multicapa PPy/PEDOT. 105

5.9 Presencia de PEDOT en los medios efectivos de Bruggerman para el sistema multicapa PPy/PEDOT. 106

5.10 χ^2 mínima obtenida de las películas delgadas de PPy y PEDOT. 107

5.11 χ^2 mínima obtenida de sistema multicapa PPy/PEDOT. 110

5.12 Valores de bandgap directo e indirecto obtenidos de películas delgadas de PPy y PEDOT. . 113

5.13 Valores de bandgap directo e indirecto obtenidos del sistema multicapa PPy/PEDOT. 114

5.14 R_s de películas delgadas de PPy y PEDOT a diferentes tiempos. 115

5.15 ρ de películas delgadas de PPy y PEDOT a diferentes tiempos. 115

5.16 σ de películas delgadas de PPy y PEDOT a diferentes tiempos. 115

5.17 Espesores y rugosidades obtenidas por elipsómetro de los nanotubos de PEDOT y PPy. . .118

5.18 Análisis EDS de los nanotubos de PEDOT y PPy. 119

5.19 Presencia polimérica en medios efectivos de Bruggerman de nanotubos de PEDOT y PPy. .120

5.20 Espesores y rugosidades obtenidas por elipsómetro de nanotubos de PEDOT y PPy. 121

5.21 Análisis EDS de nanotubos multicapas de PEDOT/PPy y PPy/PEDOT. 122

5.22 Presencia polimérica en los medios efectivos de Bruggerman de nanotubos multicapas de PEDOT/PPy y PPy/PEDOT. 122

5.23 χ^2 mínima obtenida para los nanotubos de PEDOT y PPy. 124

5.24 χ^2 mínima obtenida para los nanotubos multicapa PPy/PEDOT y PEDOT/PPy. 126

5.25 Valores de bandgap directo obtenidos para nanotubos de PEDOT y PPy. 129

Índice de figuras

3.1 Ejemplos de polímeros conductores conjugados 34

3.2 Clasificación de polímeros conductores de acuerdo con su conductividad. 36

3.3 Esquema del dopaje por oxidación (tipo p). En donde γ es el nivel de oxidación, A^-el anión, n el número de monómeros y X el heteroátomo del polímero 37

3.4 Esquemas químicos de Pirrol y Polipirrol. 38

3.5 Esquema de la oxidación del polipirrol a) Estado pristino b) Formación de polarones c) Formación de bipolarones. 39

3.6 Esquemas químicos de EDOT y PEDOT 40

3.7 Estados electrónicos del PEDOT a) Dopado b) Dedopado. 41

3.8 Esquema químico de PEDOT:PSS. 42

3.9 Esquema químico de etilenglicol. 43

3.10 Principio de uso de la elipsometría 51

3.11 Modelación óptica de la rugosidad superficial. 53

3.12 Modelos de medio efectivo a) Maxwell Garnett b) Bruggerman. 53

3.13 Celda electroquímica básica a tres electrodos (WE, RE, CE) para el depósito de Níquel. . . .55

3.14 Iniciación de polimerización por oxidación, presentándose las estructuras de resonancia del catión radical. 57

3.15 Mecanismo de propagación en la electropolimerización de monómeros heterocíclicos. . . 58

3.16 Mecanismo de terminación de la polimerización 59

3.17 Gráfica típica de una electropolimerización potenciostática. 60

3.18 Esquema general de la electrodeposición asistida por plantillas restrictivas. 60

4.1 Celda electroquímica para películas delgadas de a) PPy b) PEDOT. 67

4.2 a) Componentes b) Montaje final de celda desfondada para nanotubos 67

4.3 Eliminación de la membrana nanoporosa. 69

4.4 Metodología para el depósito de películas delgadas por spin coating. 71

4.5 Complejidad estructural de modelos ópticos a) Sistema de bulto b) Sistema simple homogéneo c) Sistema simple rugoso d) Sistema de un compósito rugoso. 73

4.6 Metodología general de la elipsometría espectroscópica. 75

4.7 Modelo óptico de películas delgadas: substrato, polímero, rugosidad a) PPy b) PEDOT. . . . 77

4.8 Modelo óptico de un sistema multicapa PPy/PEDOT: substrato, PPy, interfaz PPy/PEDOT, rugosidad PEDOT. 78

4.9 Modelo óptico de sistema de nanotubos ordenados simples: substrato metalizado, membrana metalizada, membrana con polímero, rugosidad a) PPy b) PEDOT. 78

4.10 Modelo óptico de sistema de nanotubos ordenados multicapa PPy/PEDOT: substrato metalizado, membrana metalizada, membrana con PPy, interfaz membrana PPy/PEDOT, rugosidad PEDOT. 79

4.11 Modelo óptico de película delgada PEDOT:PSS:EG: substrato, PEDOT:PSS:EG, rugosidad. . . 79

4.12 Principio operacional del método de 4 puntas: Circuito externo-circula corriente, circuito interno: en paralelo con un voltímetro. 81

5.1 Aglomeración de core-shells en la superficie de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje a) 0% b) 2% c) 4% d) 6% e) 8% f) 10% g) 12% h) 25% i) 50%. . . 85

5.2 Variación en el espesor de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje a) 0% b) 2% c) 4% d) 6% e) 8% f) 10% g) 12% h) 25% i) 50%. 87

5.3 Contraste morfológico AFM/elipsómetro obtenido de PEDOT:PSS:EG al variar el porcentaje de dopaje a) Espesor b) Rugosidad. 88

5.4 Evolución de la presencia polimérica en el medio efectivo de Bruggerman a diferente porcentaje de dopaje. 89

5.5 Variación de la reflectancia a 70° de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje-Inset de la región violeta/azul. 90

5.6 Variación en el índice de refracción de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje a) n b) k 91

5.7 Variación en el coeficiente de absorción α de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje. 92

5.8 Variación en la función dieléctrica de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje a) Parte real b) Parte imaginaria. 92

5.9 Gráficas de Tauc con valores de bandgap para películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje, mostrando los valores de las transiciones directas permitidas a) 0% b) 2% c) 4% d) 6% e) 8% f) 10% g) 12% h) 25% i) 50%- Inset de transiciones indirectas permitidas. . . . 93

5.10 Modulación del valor de bandgap a diferente porcentaje de dopaje en películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a) Transición indirecta b) Transición directa. 94

5.11 Modulación de las propiedades eléctricas a diferente porcentaje de dopaje en películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a) Disminución en la Resistencia de hoja R_s b) Aumento en la Conductividad σ-Inset disminución de la Resistividad ρ. 96

5.12 Cronoamperogramas de películas delgadas de PPy y PEDOT electrodepositadas potenciostáticamente sobre ITO a diferentes tiempos. 98

5.13 Cronoamperograma de sistema multicapa PPy/PEDOT electrodepositado potenciostáticamente sobre ITO, depositando inicialmente PPy. 99

5.14 Variación en la superficie de películas delgadas electrodepolimerizadas a diferentes tiempos a) PPy 150s b) PPy 300s c) PEDOT 30s d) PEDOT 100s. 100

5.15 Micrografías SEM de películas delgadas electrodepositadas, ordenamiento de la morfología a lo largo del tiempo de depósito a) PPy 150s b) PPy 300s c) PEDOT 30s d) PEDOT 100s. 102

5.16 Micrografía SEM de sistema multicapa de PPy/PEDOT con morfología compactada proveniente de PPy y la elongada de PEDOT. 105

5.17 Disminución en la reflectancia a 70° de películas delgadas al crecer el tiempo de depósito a) PPy b) PEDOT. 107

5.18 Variación en el índice de refracción de películas delgadas de PPy y PEDOT a diferentes tiempos de depósito a) n b) k. 108

5.19 Variación en el coeficiente de absorción α de películas delgadas de PPy y PEDOT a diferentes tiempos de depósito. 108

5.20 Variación en la función dieléctrica de películas delgadas de PPy y PEDOT a diferentes tiempos de depósito a) Parte real b) Parte imaginaria. 109

5.21 Reducción en la reflectancia a 70° al realizar un sistema multicapa PPy/PEDOT. 109

5.22 Índice de refracción de la interfaz PPy/PEDOT de un sistema multicapa a) n b) k. 110

5.23 Coeficiente de absorción α de la interfaz PPy/PEDOT de un sistema multicapa. 111

5.24 Función dieléctrica de la interfaz PPy/PEDOT en un sistema multicapa a) Parte real b) Parte imaginaria. 111

5.25 Gráficas de Tauc para películas delgadas de PEDOT y PPy a diferentes tiempos de depósito, mostrando los valores de las transiciones directas permitidas a) PPy 150s b) PPy 300s c) PEDOT 30s d) PEDOT 100s-Inset de las transiciones indirectas permitidas. 112

5.26 Gráfica de Tauc para el sistema multicapa de PPy/PEDOT, mostrando los valores de las transiciones directas permitidas -Inset de las transiciones indirectas permitidas. 114

5.27 Cronoamperogramas de nanotubos electrodepositados potenciostáticamente de PPy y PEDOT sobre membrana de alúmina metalizada a diferentes tiempos. 116

5.28 Cronoamperogramas de sistemas multicapa PPy/PEDOT y PEDOT/PPy de nanotubos electrodepositados a diferente orden estructural. 117

5.29 Micrografías SEM de nanotubos a) PPy 300s aglomerados b) PPy 300s ordenados c) PEDOT 400s aglomerados d) PEDOT 400s ordenados. 119

5.30 Micrografías SEM de nanotubos multicapa a) Aglomeración de PEDOT/PPY con alúmina en sistema PEDOT/PPy b) Zona de nanotubos sin alúmina en el sistema PPy/PEDOT. 121

5.31 Variación en la reflectancia a 70° de nanotubos con membrana de alúmina a) PPy b) PEDOT Inset-Región UV del espectro. 123

5.32 Variación en el índice de refracción de nanotubos en compósito de PPy y PEDOT con alúmina a diferentes tiempos a) n_e b) k_e. 124

5.33 Variación del coeficiente de absorción α de nanotubos en compósito de PPy y PEDOT con alúmina a diferentes tiempos. 125

5.34 Cambio en la función dieléctrica de nanotubos en compósito de PPy y PEDOT con alúmina a diferentes tiempos a) Parte real b) Parte imaginaria. 125

5.35 Diferencia en la reflectancia a 70° de nanotubos multicapa a distinto orden estructural PPy/PEDOT y PEDOT/PPy con membrana de alúmina Inset- Región UV del espectro. 126

5.36 Variación en el índice de refracción de nanotubos multicapa a diferente orden estructural de depósito a) n_e b) k_e. 127

5.37 Variación en el coeficiente de absorción α de nanotubos multicapa a diferente orden estructural de depósito. 127

5.38 Variación en la función dieléctrica de nanotubos multicapa a diferente orden estructural de depósito a) Parte real b) Parte imaginaria. 128

5.39 Gráfica de Tauc con valores de bandgap para nanotubos de PPy y PEDOT en compósito con alúmina a diferentes tiempos a) PPy 200s b) PPy 300s c) PEDOT 300s d) PEDOT 400s. 129

5.40 Gráficas de Tauc con valores de bandgap para nanotubos multicapa electrodepositados a diferente orden estructural a) PEDOT/PPy b) PPy/PEDOT. 130

5.41 Disminución de la reflectancia a 70° al nanoestructurar sistemas de películas delgadas a) PEDOT b) PPy. 131

5.42 Disminución en la reflectancia a 70° obtenida al nanoestructurar sistemas multicapas. . . . 131

A.1 Esquematización de luz polarizada. 141

A.2 Polarizaciones lineal, circular y elíptica. 141

A.3 Diagrama de las polarizaciones s y p. 144

B.1 Interacción de la luz al incidir en un medio absorbente. 145

C.1 Tipos de transición posibles a) Directa b) Indirecta. 149

C.2 Gráficas de Tauc con valor de Bandgap en el cruce con las abscisas para transiciones a) Directa b) Indirecta. 150

C.3 Diagrama de bandas bipolarónicas de un polímero conductor conjugado. 151

Dedicatorias

A mis padres, Hortencia y Fernando, por haberme dado el honor de ser su hijo.
Sus enseñanzas, valores y memoria seguirán en mis pensamientos día a día.

Capítulos

Capítulo 1. Introducción

El uso de los polímeros ha formado buena parte de la vida diaria de la sociedad moderna, debido a su amplia aplicación en diversas industrias como la automotriz, de construcción, química, farmacológica, electrónica o alimenticia, por mencionar algunas [1-5, 7, 8]. El estudio extensivo de este tipo de materiales debido a su amplio rango de aplicación desembocó en el descubrimiento de los denominados polímeros conductores en la segunda mitad del siglo XX, los cuáles exhiben propiedades eléctricas similares a la de los metales bajo ciertas condiciones [1, 2, 5, 9]. El principal interés que este tipo de polímeros ha despertado es debido a que cuentan con múltiples ventajas sobre los materiales conductores tradicionales, como por ejemplo, la capacidad de modular su conductividad de acuerdo con un porcentaje de dopaje, ser flexibles, presentar transparencia o contar con un bajo costo de síntesis, por mencionar algunas [2, 4, 5].

Debido a lo anterior, la investigación de los polímeros conductores se ha enfocado en su uso para distintas aplicaciones innovadoras como por ejemplo baterías eficientes, dispositivos electrocrómicos, liberación de fármacos, transistores orgánicos flexibles, películas anticorrosivas o músculos sintéticos, siendo aprovechadas, principalmente, sus propiedades eléctricas, químicas y morfológicas [3]. Las prometedoras aplicaciones tecnológicas de estos materiales parten de su síntesis, ya sea química o electroquímica, como consecuencia de la flexibilidad de geometrías que presentan y el bajo costo de obtención de sistemas de alta calidad. La síntesis electroquímica ha sido la de mayor uso en el desarrollo de nanoestructuras y películas delgadas poliméricas conductoras [4]. Por otro lado, los métodos físicos de depósito de películas delgadas poliméricas conductoras, se han orientado hacia la alta reproductibilidad y bajos costos. Debido a ello, el método de spin coating ha sobresalido en años recientes, ya que posibilita la obtención de películas delgadas de alta calidad sin la necesidad de maquinaria compleja, insumos costosos o altos vacíos [5, 6].

En esta tesis se propone el estudio de las propiedades ópticas de los polímeros conductores polipirrol (PPY), poli(3,4—etilendioxitiofeno) (PEDOT) y Poli(3,4-etilendioxitiofeno):Poli(4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS), analizándose la correlación las mismas con los fenómenos químicos, electrónicos y morfológicos presentes en los sistemas siguientes:

a) Películas delgadas de PPy y PEDOT electrodepositadas sobre ITO
b) Multicapas de PEDOT/PPy electrodepositadas sobre ITO
c) Nanotubos de PPy y PEDOT electrodepositados sobre membranas nanoporosas de alúmina metalizada
d) Nanotubos multicapa de PPy/PEDOT electrodepositados sobre membranas nanoporosas de alúmina metalizada
e) Películas delgadas de PEDOT:PSS dopadas con etilenglicol (EG) en peso, depositadas mediante spin coating sobre vidrio y silicio

1.1 Antecedentes

En años recientes, debido al acelerado avance industrial y social se han generado nuevas necesidades tecnológicas en paralelo al desarrollo de cada área de las ciencias naturales; a razón de esto, la investigación y caracterización de las propiedades de materiales innovadores, se han convertido en algo esencial para el continuo desarrollo de nuevas tecnologías, resultando en el entendimiento de mecanismos físicos previamente desconocidos, y la solución a distintas problemáticas en la sociedad.

Un claro ejemplo de lo anterior ha sido el descubrimiento y la investigación de los denominados polímeros conductores (CP´s) como lo son el polipirrol (PPy) y el poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), además del Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS). El estudio de estos polímeros conductores ha desembocado en sus aplicaciones actuales como sensores de gases, supercapacitores, liberación controlada de fármacos, materiales en electrónica orgánica flexible, paneles solares orgánicos o dispositivos electrocrómicos [1, 5, 12].

Las principales investigaciones de estos materiales se han enfocado en la comprensión y aplicación de sus propiedades electroquímicas, de catálisis y de conductividad eléctrica en el bulto [12-15]. Por otro lado, sus propiedades ópticas no han sido explotadas en su totalidad, por lo que conocer la relación fundamental de sus propiedades de transporte electrónico de la mano de las propiedades ópticas es un área de oportunidad para implementar su uso en aplicaciones novedosas o complementar el entendimiento esencial de estos materiales para el desarrollo de nuevos materiales con nuevas propiedades.

Sumado a lo anterior, es conocido que la nanoestructuración afecta las diversas propiedades de un material, por lo que actualmente existe un amplio interés en potencializarlas con el uso de ellas, así como también sintetizar sistemas de alta complejidad al combinar dos polímeros conductores y comprender las interacciones fundamentales que existirá entre ellos con el fin de mejorar sus propiedades y expandir su uso [4, 16].

En estudios recientes, se han implementado distintas técnicas para sintetizar nanoestructuras 1D, 2D y nanocompósitos de estos polímeros como lo son la oxidación química, por deposición de vapor, impresión 3D, electropolimerización o el spin coating [5, 6, 13]. Complementariamente, se han desarrollado sistemas con dos polímeros conductores en una misma estructura, demostrando su viabilidad y habilitando un espectro de aplicaciones para estos sistemas complejos [17].

Estudios ópticos de los polímeros conductores de películas delgadas mencionados se han realizado, por mencionar algunos, Ashery, A. et al. obtuvieron las propiedades ópticas de películas delgadas de PPy y el PEDOT a partir de modelos simplificados [7, 15] o, Thombare J. V. et al, que realizaron un estudio del cambio en las propiedades ópticas del PPy al cambiar el electrolito dopante, igualmente obtenidas a partir de modelos simplificados [9]. Sin embargo, en la revisión exhaustiva del tema, se encontraron discrepancias entre las propiedades ópticas reportadas con los modelos físicos empleados y la misma respuesta óptica de los diversos sistemas.

Por otro lado, en la búsqueda del mejoramiento de las propiedades eléctricas de los polímeros conductores, se ha encontrado que la incorporación de agentes dopantes secundarios específicos incrementa en varios órdenes la conductividad eléctrica [2]. Recientemente, se han realizado investigaciones específicamente con el PEDOT:PSS, ya que de facto presenta una alta conductividad, ductilidad y miscibilidad al agregar PSS, presentando un aumento en su conductividad eléctrica al doparse secundariamente utilizando agentes como ácidos, etilenglicol o sulfóxidos [18-22]. Sabiendo que, con la modelación física adecuada, es posible conocer y describir las propiedades ópticas y electrónicas (bandgap) de este material que repercutirán directamente en su conductividad [7, 15], por lo que esta perspectiva proporcionará una mejor comprensión de los fenómenos de transporte que ocurren en dicho material a causa de la modificación morfológica al agregar un agente dopante secundario como el etilenglicol [18].

1.2 Problemática

El uso de materiales novedosos como lo son los polímeros conductores ha ayudado al desarrollo de múltiples áreas de la tecnología, como la electrónica orgánica flexible, materiales orgánicos inteligentes o celdas solares orgánicas [1]. Sin embargo, la caracterización óptica de estos sistemas ha sido poco estudiada en los años recientes debido a la complejidad morfológica que presentan al introducir diversos agentes dopantes o variar el tipo de síntesis empleada. Por ello, se han utilizado mayoritariamente métodos simplificados para la obtención de las propiedades ópticas, los cuales han tenido resultados no consistentes [7-11]. Por lo que, el uso de una técnica de caracterización óptica robusta como lo es la elipsometría espectroscópica de ángulo fijo permitirá la correcta obtención de las propiedades ópticas de los polímeros conductores PPy, PEDOT y PEDOT:PSS, proporcionando el entendimiento de los fenómenos ópticos que presentan estos materiales para la generación de nuevas áreas de aplicación tecnológica.

De manera particular, las propiedades generales de los polímeros conductores electropolimerizados PPy y PEDOT, se han estudiado a profundidad desde el bulto y de un polímero a la vez, es decir, sin considerar interacciones causadas por la mezcla o incorporación de otro polímero [1, 13-15]. Debido a lo anterior, la modificación de sus propiedades mediante la nanoestructuración e implementación de sistemas multicapa ayudará al mejor entendimiento de los distintos fenómenos que suceden para estos materiales como un compósito, para su futura aplicación en sistemas complejos [16, 17].

Paralelamente, el uso y estudio de la dispersión PEDOT:PSS se ha orientado al dopaje secundario utilizando un solvente orgánico con el objetivo de mejorar su conductividad eléctrica a partir del cambio de su conformación morfológica [18, 19]. Sin embargo, el estudio de la evolución de sus propiedades ópticas y electrónicas al realizarse este tipo de dopaje ha quedado en un segundo plano, por lo que el estudio exhaustivo que se propone proporcionará una nueva perspectiva en los fenómenos morfológicos, electrónicos y químicos presentes, que permitirá la modulación de sus distintas propiedades para su uso en distintas áreas de aplicación.

Capítulo 2. Objetivos e hipótesis

Esta tesis busca generar una nueva perspectiva en el estudio y comprensión de las diversas propiedades (principalmente las ópticas) de los polímeros conductores conjugados PPy y PEDOT al ser dopados, tanto en sistemas de película delgada como nanoestructurados, profundizando a otros estudios realizados previamente a partir del cumplimiento de los siguientes objetivos.

2.1 Objetivo General

Desarrollar sistemas de PPy y PEDOT de películas delgadas, así como nanoestructurados utilizando membranas nanoporosas, mediante la electropolimerización, partiendo del caso de película/nanotubo simple hacia las multicapas. Paralelamente, sintetizar películas delgadas de PEDOT:PSS con un dopaje secundario en peso de etilenglicol. Subsecuentemente, caracterizar su morfología y composición química, así como sus propiedades ópticas, eléctricas y electrónicas.

2.2 Objetivos específicos

1. Establecer una metodología para la síntesis mediante electropolimerización de películas delgadas simples y bicapa de PPy/PEDOT.
2. Establecer una metodología para la síntesis mediante electropolimerización de un ensamble de nanotubos ordenados simples y bicapa de PPy/PEDOT.
3. Establecer una metodología para la síntesis mediante spin coating de películas delgadas de PEDOT:PSS dopadas en peso con el 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12%, 25%, 50% de etilenglicol.
4. Caracterización morfológica, estructural y composicional, por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y microscopía de fuerza atómica (AFM).
5. Caracterizar y analizar las propiedades ópticas, índice de refracción complejo N y función dieléctrica compleja ε mediante elipsometría espectroscópica de ángulo fijo.
6. Analizar el comportamiento electroquímico de los sistemas a partir de los cronoamperogramas obtenidos.

7. Explicar la evolución morfológica conforme al porcentaje de dopaje del PEDOT:PSS con etilenglicol a partir de la caracterización morfológica.
8. Realizar la comparativa teórica-experimental de espesores obtenidos mediante elipsometría y la microscopía de fuerza atómica (AFM).
9. Obtener las propiedades eléctricas de los polímeros conductores (PEDOT:PSS, PEDOT y PPy) a partir del método de 4 o 2 puntas.
10. Analizar el cambio en la reflectancia obtenida mediante elipsometría a causa de la nanoestructuración de los sistemas de PEDOT y PPy.
11. Obtener las propiedades electrónicas modulables al variar el tiempo de depósito de PPy y PEDOT, mediante derivaciones teóricas de la elipsometría.
12. Obtener las propiedades electrónicas modulables al cambiar el porcentaje de etilenglicol presente en las películas delgadas de PEDOT:PSS, mediante derivaciones teóricas de la elipsometría.
13. Analizar la rugosidad superficial de los sistemas de película delgada y nanoestructuras a través de un medio efectivo modelado mediante elipsometría.
14. Analizar el medio efectivo de los sistemas nanoestructurados de PEDOT y PPy embebidos en una membrana de alúmina, modelado mediante elipsometría.
15. Analizar los fenómenos de interfaces poliméricas de PPy/PEDOT a través de un modelo de medio efectivo de Bruggerman, modelado mediante elipsometría.

2.3 Hipótesis

Las propiedades ópticas (N y ε) de distintos polímeros conductores en sistemas de película delgada y de nanoestructuras, es posible obtenerlas de manera precisa mediante el modelo de Tauc-Lorentz como parte de la modelación óptica de la elipsometría.

La nanoestructuración repercutirá fuertemente en la interacción de la luz con los polímeros conductores PPy y PEDOT debido a la dependencia geométrica y morfológica que involucra esta, sumando que al utilizar arreglos híbridos (membrana/polímero) se tendrán más bien propiedades ópticas efectivas para las interacciones en las interfaces y las mezclas en volumen de polímero/membrana, pudiendo combinar y cambiar las propiedades ópticas y electrónicas del sistema. De manera paralela, el uso de etilenglicol como agente dopante secundario en las películas delgadas de PEDOT:PSS modificará su morfología superficial, afectando sus propiedades ópticas de manera particular para cada porcentaje de dopaje, existiendo una modulación óptica.

Capítulo 3. Marco teórico

Esta sección comienza describiendo las características generales de los polímeros conductores, y se profundizará en Polipirrol (PPy), Poli(3,4—etilendioxitiofeno) (PEDOT) y el Poli(3,4-etilendioxitiofeno):Poli(4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS).

Después, se introducen los fundamentos teóricos mínimos para analizar las propiedades ópticas de los polímeros conductores abordados. Posteriormente, se realiza una descripción general de los métodos de síntesis empleados: electrodeposición de películas delgadas y nanoestructuras y depósito de películas delgadas mediante spin coating.

Finalmente, se describen brevemente los fundamentos de la técnica principal de caracterización del estudio para la obtención de las propiedades ópticas, electrónicas y de espesores: la elipsometría espectroscópica de ángulo fijo.

3.1 Polímeros conductores

La clasificación general de los materiales se da de acuerdo con las características que estos exhiben o los elementos que los conforman, en la cual podemos diferenciar: los metales, como materiales conductores (térmica y eléctricamente), reflejantes y dúctiles, por otro lado, los polímeros son generalmente transparentes o translúcidos, aislantes y flexibles, finalmente, los cerámicos son compuestos por elementos metálicos y no-metálicos, son generalmente frágiles y aislantes [1, 5, 23]. Otro método de clasificación es de acuerdo con la estructura del material en cuanto a las interacciones atómicas que lo conforman, ya sea por sus tipos de enlaces o simetrías de distintos tipos en el largo/corto alcance denominada también cristalinidad, existiendo materiales amorfos y cristalinos [23, 24].

Los polímeros son moléculas largas compuestas de la repetición n veces de una misma unidad denominada monómero, unidos mediante enlaces covalentes. Generalmente, son de base orgánica [25]. Este tipo de materiales se clasifican como materiales amorfos, aunque es posible encontrarlos como quasi-cristales o cristales. Existen los polímeros naturales, como las biomoléculas ADN y los sintéticos, como el poliestireno [23, 25, 26].

Los polímeros exhiben propiedades más bien aislantes debido a que los electrones son compartidos en los enlaces covalentes, teniendo por consecuencia que no haya electrones libres que puedan conducir [12, 23, 27]. Sin embargo, en la búsqueda de aplicaciones eléctricas para los polímeros debido a su bajo costo de producción, posibilidad de manipulación morfológica y

resistencia a la corrosión, se observó que era posible utilizarlos como matrices en compuestos ya conductores [1-3] y finalmente, en los años 70´s, se logró sintetizar por primera vez polímeros intrínsecamente conductores (también denominados metales sintéticos), por los investigadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa, ganadores del premio Nobel en el año 2000 por su descubrimiento de polímeros intrínsecamente conductores al oxidar o reducir distintos polímeros [3, 5, 8]. En esta categoría de materiales se podrán encontrar polímeros como poliacetileno, polianilina, poligenileno o polipirrol, entre otros [27].

Cabe mencionar que, dentro de los polímeros conductores, se diferencian dos grandes clasificaciones debido al tipo de transporte electrónico que utilizan, [1]. Primeramente, los polímeros redox presentan un mecanismo de transporte de intercambio de electrones entre sitios redox vecinos, y por otro lado, los polímeros de sistema conjugado, utilizan la deslocalización electrónica al doparse para mover los electrones a lo largo de la cadena polimérica al buscarse la estabilización del carbocatión vecino [6, 9, 12, 28].

En la presente investigación, todos los polímeros conductores estudiados son de esta última clasificación de sistemas conjugados [13, 14, 22], por lo que se profundizará solamente en este tipo de mecanismo de transporte electrónico y se utilizará el término de polímero conductor refiriéndose a esta clasificación. Algunos de los polímeros conductores conjugados más comunes son los que se muestran en la figura 3.1.

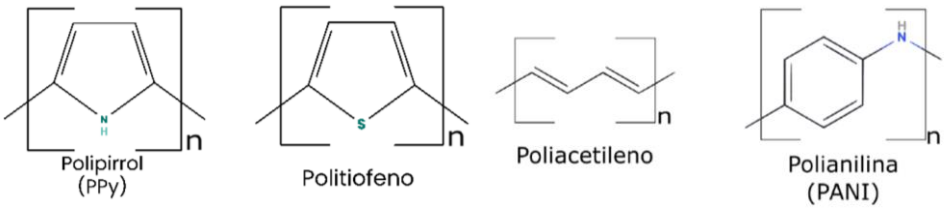


Figura 3.1 *Ejemplos de polímeros conductores conjugados.*

Debido a que los procedimientos de polimerización de un determinado monómero se rigen por distintos mecanismos químicos y termodinámicos causados por los métodos de síntesis empleados o la misma naturaleza del polímero, la estructura “real” de estos polímeros puede variar en cuanto a unidades monoméricas añadidas (existiendo dímeros, trímeros u oligómeros) o en la disposición espacial del heteroátomo (tacticidad) presente a lo largo de la cadena resultante [27]. La tacticidad de los polímeros estudiados (azufre en el caso del PEDOT/PEDOT:PSS y nitrógeno en el caso del polipirrol), es considerada como amorfa o atáctica debido a su misma naturaleza conformacional y los métodos de síntesis utilizados [5, 13, 22, 23].

3.1.1 Síntesis de polímeros conductores

Los métodos de síntesis de polímeros conductores se clasifican en dos: el químico y el electroquímico. Ambos métodos buscan la formación de un catión radical que inicie el proceso de polimerización en los monómeros, así como asegurar la existencia de un agente dopante o

contranión (radicales) que se una al polímero conductor para que éste exhiba propiedades eléctricas sobresalientes [3, 7].

De manera química, estos radicales se forman al agregar determinadas substancias específicas que reaccionarán fungiendo como contranión o dopante, por otro lado, el método electroquímico forma estos radicales al aplicar un voltaje externo en presencia del dopante que induce: la oxidación o la reducción, involucrando la presencia de un anión o de un catión, respectivamente [13, 29]. Ambos métodos presentan ciertas ventajas y desventajas respecto a su uso como las que se muestran en la tabla 3.1 [5].

Tabla 3.1 *Métodos de síntesis de polímeros conductores.*

Método de síntesis	Ventajas	Desventajas
Químico	• Manera simple de dopaje al solo exponer a agentes específicos.	• Método lento para obtener un dopaje homogéneo. • Distorsión estructural debida a largos tiempos de síntesis. • Agentes químicos de difícil manejo u obtención.
Electroquímico	• Posible control del grado de dopaje al conocer las corrientes/voltajes adecuados. • Es posible realizar procesos de dedopaje/dopaje. • Amplia gama de agentes dopantes.	• Distorsión estructural causada por la transferencia de masa y cinética electroquímica de la síntesis.

En la práctica, el método más común de síntesis ha sido el químico debido a su simplicidad de síntesis, sin embargo, las ventajas expuestas en la tabla anterior respecto al amplio abanico de síntesis causado por la amplia cantidad de agentes dopantes, ha provocado un mayor interés hacia el método electroquímico en años recientes [5].

En el presente estudio, se utilizarán los dos métodos de síntesis/dopaje. Las películas delgadas, así como las nanoestructuras de PPy y PEDOT serán oxidadas y dopadas con el contranión ClO_4^- presente en el electrolito de soporte mediante el método electroquímico.

Por otro lado, las películas delgadas de PEDOT:PSS serán dopadas de manera secundaria químicamente con etilenglicol (EG) mediante la mezcla en porcentaje de peso de éste con la dispersión de PEDOT:PSS.

3.1.2 Dopaje

El dopaje es fundamental en el estudio de los polímeros conductores, ya que es debido a este agente que se incrementa en varios órdenes de magnitud la conductividad eléctrica, hasta alcanzar en algunos casos la metálica (de decenas de $\mathrm{S/cm}$), como se observa en la clasificación de la figura 3.2, [5, 29]. Estas especies, son los agentes iónicos que forman parte del proceso de oxidación/reducción de la síntesis del polímero conductor, ya que estos materiales en su estado prístino (sin dopaje) son más bien semiconductores [12, 22, 30]. Estas especies quedan asociadas a la estructura polimérica en la síntesis del polímero al balancear la carga, estructuralmente hablando, disminuyen el desorden del polímero en estado prístino, por lo que hacen un símil cualitativo al dopaje en los semiconductores inorgánicos [30]. Debido al fuerte cambio estructural que se presenta al doparse un polímero conductor, generalmente se diferencian de dos naturalezas: los cationes/aniones pequeños como, por ejemplo, Na^+, Cl^- o ClO_4^- y por otro lado, las especies poliméricas largas como el PSS o PVS, siendo que generalmente las especies largas son las que mayormente repercuten en la morfología superficial y estructural del polímero, así como generar sistemas de matriz/polímero de mayor unión que las de especies pequeñas, que son fácilmente dedopadas [5].

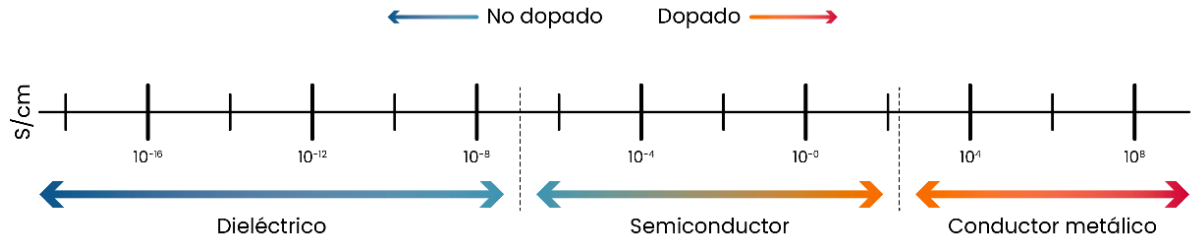


Figura 3.2 *Clasificación de polímeros conductores de acuerdo con su conductividad.*

Debido a que la conductividad de estos polímeros se debe en gran parte a su dopante, el subir su concentración o cambiar de un agente a otro, provocará el aumento de la conductividad, consecuencia del aumento de cargas móviles deslocalizadas, ya que al oxidar o reducir la columna principal del polímero se dejarán cargas positivas o negativas (según el caso) que son compensadas por este dopante (o contranión) más concentrado o efectivo añadido [5]. Sin embargo, debido a las restricciones estructurales y espaciales del polímero, existe un máximo de dopaje posible dependiendo del compuesto y su contranión, generalmente estando entre el 25 y el 45% de dopaje [1]. Consecuencia de lo anterior, el porcentaje de dopaje repercutirá en las propiedades ópticas, térmicas, eléctricas, electrónicas y hasta morfológicas del polímero conductor, por lo que es posible modularlas de acuerdo con su porcentaje de dopaje cambiando el nivel oxidación/reducción [2, 22].

Se debe resaltar que, al haber en general un desorden estructural por la misma naturaleza polimérica, existirán zonas en donde habrá mayor aglutinación de agentes dopantes y zonas en donde no habrá en absoluto, esto siendo un parámetro estadístico para tomar en cuenta al contrastar las propiedades exhibidas experimentalmente con las predichas por la teoría [23, 27].

Si bien el dopaje de estas especies se logra mediante el método químico y electroquímico, el tipo de dopaje dependerá si el proceso es de oxidación (en donde se compensa esta carga negativa por un anión y se denomina dopaje tipo p, observado en la figura 3.3) o de reducción (la carga positiva se balancea por un catión y se clasifica como del tipo n). En el caso de síntesis electroquímica del PPy y PEDOT, ambos tendrán un dopaje tipo p. En el caso del PEDOT:PSS será dopaje por agente externo químico tipo p, ya que para todos los sistemas, es el tipo de dopaje de mayor estabilidad [30].

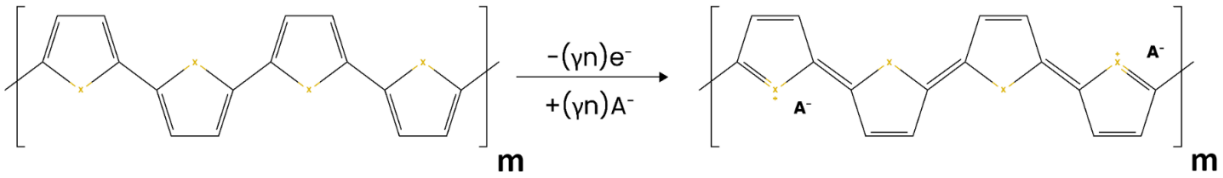


Figura 3.3 *Esquema del dopaje por oxidación (tipo p). Donde γ es el nivel de oxidación, A^- el anión, n el número de monómeros y X el heteroátomo del polímero.*

Una vez obtenido el polímero dopado, la medición de su conductividad es obtenida a partir de la caracterización eléctrica del método de Kelvin o 4 puntas, la cual basándose en la ley de Ohm de la ecuación 1 proporciona la resistencia R a través del voltaje V y corriente I del sistema [31-33].

$$R = \frac{V}{I} \qquad (1)$$

Sin embargo, en el caso de sistemas bidimensionales de espesor uniforme, como lo son las películas delgadas, se utiliza la denominada resistencia de hoja R_s debido al tipo de corriente planar que circula en el sistema, la cual se relaciona con la resistencia R a través de la ecuación 2 [32].

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} R \qquad (2)$$

Finalmente, es posible obtener la resistividad del material ρ a partir de la ecuación 3, al conocerse el espesor t de la película delgada y a partir de esta, obtener la conductividad σ utilizando la relación del inverso de su resistividad mostrada en la ecuación 4 [33].

$$\rho = R_s t \qquad (3)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \qquad (4)$$

3.1.3 Polipirrol (PPy)

El polipirrol (PPy) es el polímero conformado por el monómero pirrol (Py), el cual es un anillo heteroaromático de 5 miembros con un heteroátomo de nitrógeno, como se observa en la figura 3.4 [8, 13]. En su estado prístino es de color amarillo claro y en su estado oxidado tomará un color azul marino hasta negro dependiendo de su grado de oxidación, es amorfo en su conformación morfológica y quasi-unidimensional debido a que presenta reticulación (o cross-linking) [1, 13, 22]. Este polímero formó parte de las primeras investigaciones respecto a los polímeros conductores y se ha sintetizado por vías químicas y electroquímicas, siendo la síntesis electroquímica la comúnmente utilizada debido a su implementación sencilla sin agentes químicos de difícil manejo y resultados de mayores conductividades [3, 9, 13].

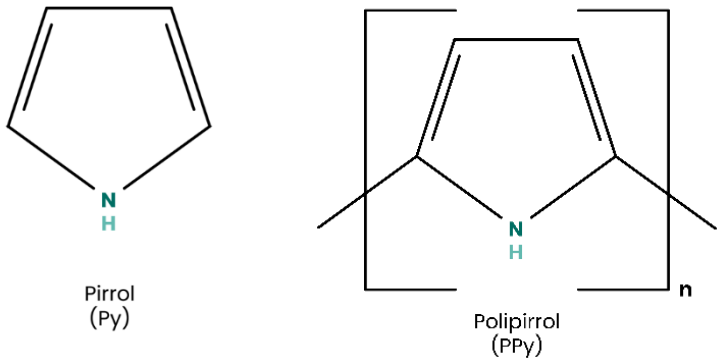


Figura 3.4 *Esquemas químicos de Pirrol y Polipirrol.*

En cuestión electrónica, en su estado no dopado o prístino, se comporta como un semiconductor con un bandgap entre 3.16 eV y 4.12 eV [5]. Al oxidarse, se remueve un electrón π, formando una deformación local de la estructura bencenoide de enlace simple hacia una quinoide de enlace doble. El electrón en movimiento y su campo de deformaciones asociado a él, es denominado polarón, químicamente, es un catión radical, presente en la figura 3.5b [3, 24]. La deslocalización electrónica debido a la resonancia provocará dos niveles electrónicos localizados dentro del bandgap, el electrón desapareado ocupará el estado enlazante, subsecuentemente, al avanzar la oxidación, un segundo electrón será removido de la cadena principal, por lo que se formará un bipolarón, observado en la figura 3.5c, este proceso bipolarónico se ve favorecido por sobre la formación de dos polarones individuales ya que la deformación bencenoide-a-quinoide se ve más facilitada debido al balance de carga y un menor consumo energético, por lo que el mecanismo de transporte de carga presente en el polipirrol es proporcionado por los bipolarones [5, 13, 23]. Este fenómeno electrónico, sucede entre cada 3 a 5 subunidades de pirrol al oxidarlo, y de manera porcentual será un dopaje entre el 25 y 33% [9, 30]. Finalmente, al seguir el proceso de oxidación ocurrirá el sobre posicionamiento de los bipolarones, formando dos bandas bipolarónicas delgadas P_1 y P_2, entre la banda de valencia y de conducción, disminuyendo el valor de bandgap hasta alcanzar valores mayores o iguales a 2.6 eV [5].

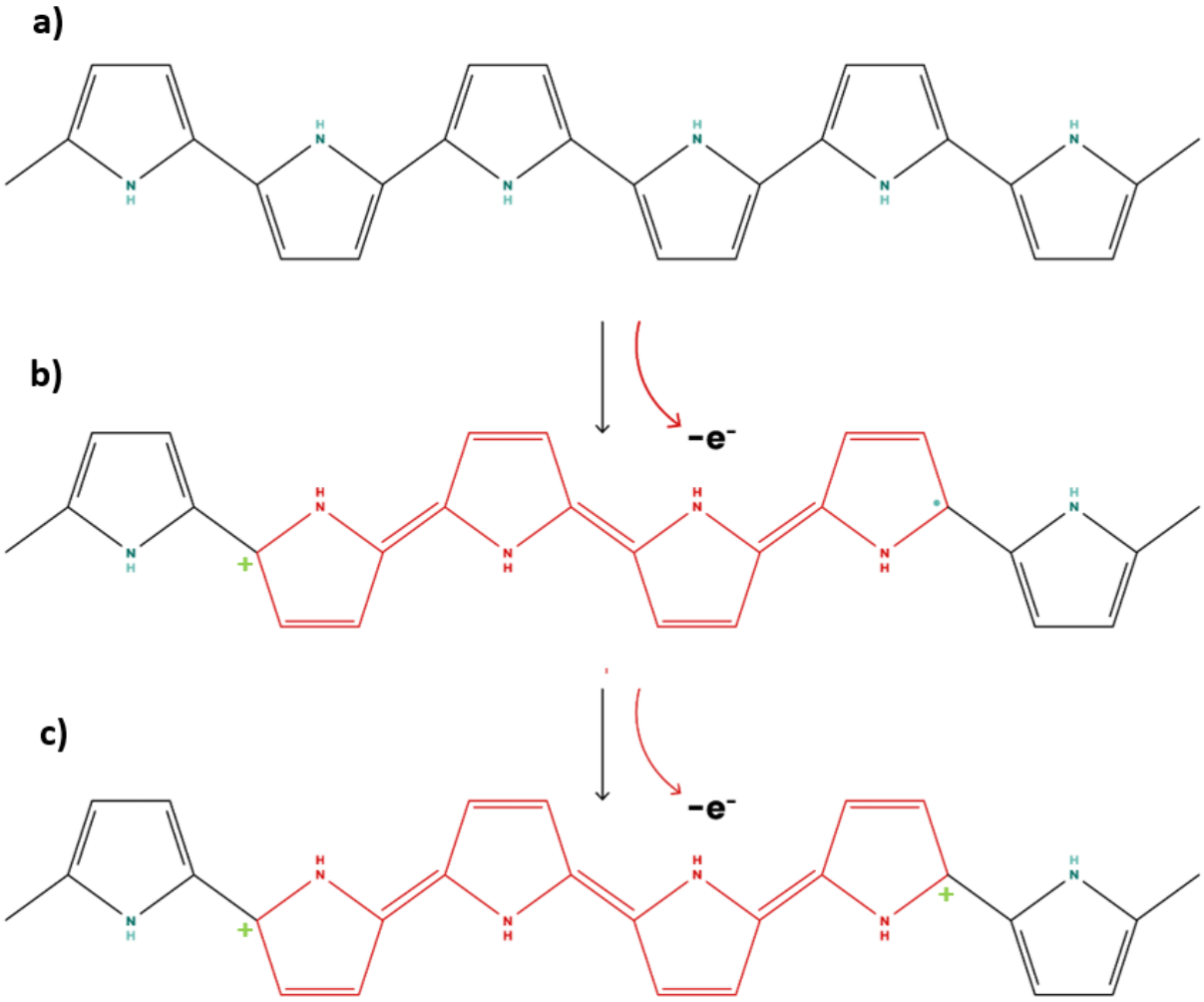


Figura 3.5 *Esquema de la oxidación del polipirrol a) Estado prístino b) Formación de polarones c) Formación de bipolarones.*

Por lo tanto, el mecanismo de transporte y su efectividad dependerán directamente de la morfología obtenida, por lo que la variación de las condiciones de síntesis electroquímicas que afectan la cinética de crecimiento del polímero como lo son el modo de depósito, tiempo de depósito o el electrolito utilizado alteran drásticamente las propiedades ópticas, eléctricas y electrónicas del sistema [9, 34]. Como muestra la tabla 3.2 de conductividades eléctricas obtenidas del polipirrol al variar el agente dopante presente en el electrolito [13].

Tabla 3.2 *Conductividad eléctrica de PPy dopado con diferentes contraniones.*

Contranión	Conductividad $(\frac{S}{cm})$
ClO_4^-	5-6.5
BF_4^-	2-2.5
AsF_6^-	2.4-2.8
$CF_3SO_3^-$	3.4
HSO_4^-	3.5

En el estudio presente, se utilizó el anión perclorato ClO_4^- a partir de perclorato de Litio $LiClO_4$, ya que este proporciona los mejores resultados [13].

Como Consecuencia de sus propiedades eléctricas en su estado dopado, su síntesis sencilla y el poseer una alta estabilidad tanto química como mecánica, el polipirrol (PPy) es uno de los polímeros conductores más estudiados para aplicaciones como OLEDs, transistores orgánicos, baterías recargables, supercapacitores, sensores moleculares, electrodos, músculos electroquímicos o la liberación de fármacos de manera localizada [7-9, 13, 22, 34].

3.1.4 Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT)

El poli(3,4-etilendioxitiofeno) o abreviado como PEDOT, es un polímero conductor sintético bicíclico derivado del politiofeno, se conforma por el monómero eltiendioxitiofeno o EDOT y posee una geometría aromática, como se muestra en la figura 3.6 [22]. Presenta un color azul cielo a transparente al estar dopado o azul marino en caso de su estado neutral, es flexible y tiene buena adhesión [37]. Sin embargo, es moderadamente inestable químicamente en su estado neutral y no es miscible en los solventes comunes como el agua [14, 37].

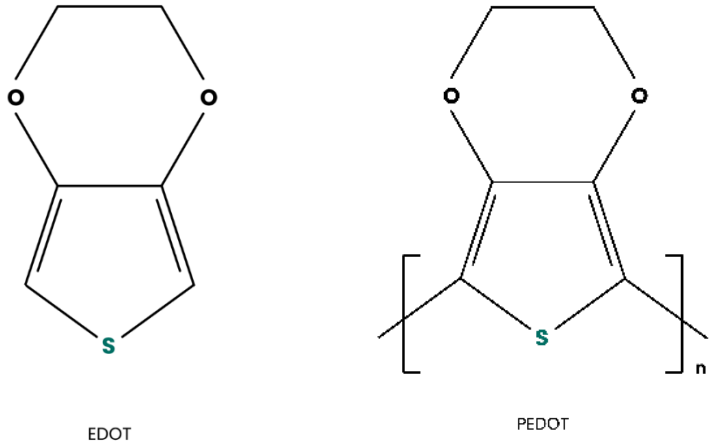


Figura 3.6 *Esquemas químicos de EDOT y PEDOT.*

La composición morfológica del PEDOT dependerá de su estado electrónico, ya que exhibe una forma quinoide de enlace doble al estar dopado, contando con una morfología planar y por otro lado, bencenoide de enlace simple al estar no dopado, generando estructuras tipo espiral, como se observa en la figura 3.7 [10, 14, 35, 36].

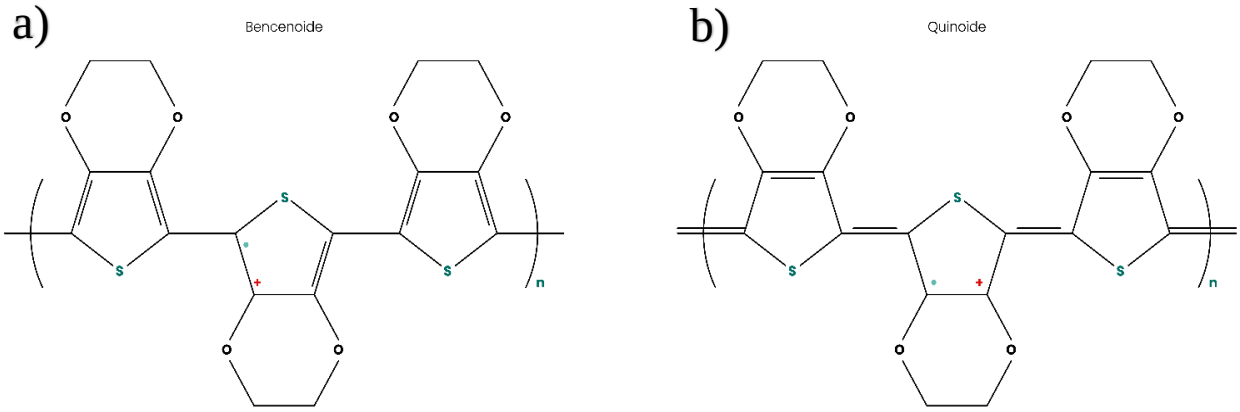


Figura 3.7 *Estados electrónicos de PEDOT a) Prístino b) Dopado.*

Al ser un sistema de polímero conjugado, el fenómeno de mejora en la conductividad será consecuencia de la formación de bipolarones al extraer electrones de la cadena polimérica, los cuáles provocarán la existencia de dos niveles electrónicos localizados dentro del bandgap y un electrón en estado enlazante. La oxidación prolongada induce la formación de dos bandas bipolarónicas (P_1 y P_2) entre la banda de valencia y la de conducción, que disminuyen el valor de bandgap hasta un rango de entre los 1.7 eV y 2.4 eV [10, 14, 37]. Morfológicamente, existe una transición bencenoide-a-quinoide, lo que permite el flujo de carga de manera efectiva [10, 22, 35]. Este procedimiento de dopaje en el PEDOT es reversible, lo que le confiere propiedades electrocrómicas [14].

La conductividad que este polímero presenta cambiará dependiendo de la vía de síntesis y el contranión utilizado, ya que para cada contranión se obtendrá un diferente acomodo espacial, facilitando de diferente manera el transporte de carga, como muestra la tabla 3.3 de conductividades obtenidas al variar el agente dopante, motivo por el cual se escogió el contranión ClO_4^-, ya que este exhibe las conductividades más altas [22, 38].

Tabla 3.3 *Conductividad eléctrica de PEDOT dopado con diferentes contraniones.*

Contranión	**Conductividad** $(\frac{\mathbf{S}}{\mathbf{cm}})$
ClO_4^-	400-650
BF_4^-	280
PF_6^-	120-150
$CF_3SO_3^-$	200
PSS^-	50-80

En su estado neutral se han realizado síntesis tanto por vía química como electroquímica, sin embargo, las polimerizaciones químicas repercuten en la homogeneidad general de la película, por lo que comúnmente se selecciona el método electroquímico debido a la facilidad de elección de dopante presente en el electrolito y la manejabilidad de la estructura [35]. Por las propiedades anteriormente descritas, este polímero conductor se ha estudiado ampliamente como un posible material para supercapacitores, OLEDS, celdas solares orgánicas, recubrimientos anti-estática pilas, displays, dispositivos electrocrómicos o sensores [10, 14, 22, 35-37].

3.1.5 Poli(3,4-etilenfioxitiofeno):Poli(4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS)

La dificultad de procesamiento industrial del PEDOT representa su mayor inconveniente, por lo que se han desarrollado dispersiones químicamente estables y miscibles en agua utilizando diferentes contraiones en conjunto con PEDOT, en específico se utiliza el Poli(estireno sulfonato), resultando en una combinación de dos ionómeros denominado poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(4-estirenosulfonato), abreviado como PEDOT:PSS, observado en la figura 3.8 [11, 14]. Esta dispersión al ya estar dopada con el contraión PSS^- se denominará directamente como un polímero conductor, en donde cohabitan la forma bencenoide (forma espiral) y la quinoide (alargada) simultáneamente [10].

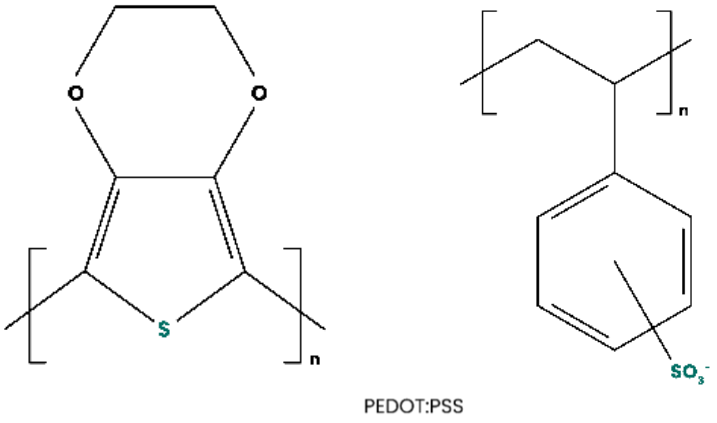


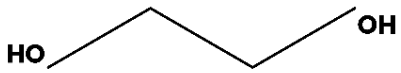
Figura 3.8 *Esquema químico de PEDOT:PSS.*

La conformación primaria de esta dispersión se da entre la unión electrostática del PSS^- (de fuerte comportamiento dieléctrico), con la cadena del PEDOT de carga positiva, el grado de polimerización es limitado a aproximadamente cada 20 unidades del polímero para mantenerse como una dispersión consecuencia del acomodo espacial del largo anión PSS^- [10, 38]. Este dopaje consigue la estabilización de las bandas bipolarónicas en el PEDOT, análogo a lo que realiza el contranión ClO_4^- comentado en la sección anterior [22].

Sin embargo, la conexión eléctrica entre las cadenas de PEDOT y sus contraiones PSS^- es pobre en la dispersión debido al exceso de contraniones que imposibilitan espacialmente el

cambio morfológico de bencenoide-a-quinoide para una óptima conducción eléctrica como se comentó en el efecto del dopante en PEDOT [10, 38]. Debido a este exceso de PSS^-, existirá la formación de una estructura morfológica secundaria en la dispersión, la cual constará en el acomodo del copolímero en una estructura tipo core-shell, con un núcleo de cadenas de PEDOT y una región externa aislante de PSS, repelidos estos dominios electrostáticamente entre sí, lo que dificultará la conductividad entre cada dominio [19, 20, 39].

Como consecuencia de esto, se han utilizado dopantes secundarios que tienen por objetivo el atraer los contraniones excedentes de PSS^-y $PSSH$ no efectivos mediante interacciones del tipo puentes de hidrógeno, provocando una mejor separación de fases que permitirá la correcta conformación de láminas planares quinoides desdobladas de PEDOT:PSS conductoras e interconectará los dominios conductores de core-shells, existiendo transporte de carga tanto intercadena como interdominio, mejorando la conductividad eléctrica drásticamente [10, 19]. Generalmente, el dopaje secundario se realiza utilizando solventes orgánicos con uno o más grupos polares, siendo utilizado etilenglicol en el presente estudio debido a sus resultados obtenidos, observado en la figura 3.9 [18, 40, 41].



Etilenglicol

Figura 3.9 *Esquema químico de etilenglicol.*

Añadir un segundo dopante afectará drásticamente la morfología superficial del polímero conformado, debido al reacomodo de cargas y el cambio de longitudes de enlace, lo cual se verá reflejado en aglomeraciones de estructuras core-shell y alteraciones superficiales entre las morfologías posibles (reticuladas y planares) [10, 19, 38].

Por lo tanto, se es posible regular la respuesta electrónica/morfológica de este polímero mediante la variación porcentual de su dopaje secundario al remover cantidades precisas de PSS y $PSSH$, encontrándose una variación en su bandgap desde 1.6 hasta 2.6 eV en los dopajes tipo p de mayor estabilidad [10, 42]. Se ha registrado un incremento de la conductividad de hasta varios órdenes de magnitud en consecuencia de ello, partiendo de 0.84 S/cm en su dispersión nominal hasta los 3300 S/cm al utilizar el dopaje secundario de solventes orgánicos [10].

A partir de las propiedades expuestas, el estudio y manejo de esta dispersión como material transparente, de buena adhesión, bajo costo y flexibilidad, se ha utilizado principalmente como prospecto para recubrimiento antiestático, protector de polvo, monitores, detector de iones, pantallas de televisión o material para componentes electrónicos [10, 19, 22, 38, 43].

*Para más información respecto a la teoría de bandas y transporte electrónico en sistemas conjugados, consultar el apéndice C.

3.2 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de un material determinan la manera en que la luz cambia al atravesarlo, y la manera en la que este se polariza [44-46]. Cuando la luz atraviesa un material no solo cambia su velocidad, sino también su dirección e intensidad. Todas estas propiedades son descritas mediante su índice de refracción complejo N (ecuación 5). La parte real n describe la dirección de propagación y velocidad de fase de la luz mediante la ley de Snell y, por otro lado, la parte imaginaria k o coeficiente de extinción, describe la pérdida de energía de la onda a través del material, ambas son funciones de la longitud de onda incidente [44, 45-48].

$$N(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda) \qquad (5)$$

Si el material absorbe luz, con $k > 0$, la intensidad I de la onda incidente I_0 a través del material es afectada. Este cambio en intensidad se relaciona con los procesos de absorción α del material mediante la ley de Beer (ecuación 6) [45, 48].

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \qquad (6)$$

Teniendo una relación proporcional el coeficiente de absorción α con el coeficiente de extinción k como se muestra en la ecuación 7 [45, 48].

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \qquad (7)$$

Los cambios que presenta el material debido a la incidencia de una onda electromagnética son descritos mediante su función dieléctrica compleja ε, mostrada en la ecuación 8 [48]. La parte real ε_1 describe los fenómenos de polarizabilidad y susceptibilidad eléctrica, mientras que su componente imaginaria ε_2, describe los procesos de absorción que suceden en el material. Ambas son funciones de la energía del fotón [45].

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E) \qquad (8)$$

Ambos componentes de la función dieléctrica no son independientes entre sí, su relación tiene por principio la causalidad, ya que la absorción sucede después de que la luz entre al medio, [45-47]. Esto es descrito matemáticamente mediante las relaciones de Kramers-Kronig, expuestas en las ecuaciones 9 y 10 [48].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \qquad (9)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \qquad (10)$$

En donde:

$$P\int_0^{\infty} d\omega' \equiv \lim_{\delta\to\infty}\left(\int_0^{\omega-\delta} d\omega' + \int_{\omega+\delta}^{\infty} d\omega'\right) \; valor\ principal\ de\ la\ integral$$

Al ser la función dieléctrica una expresión del comportamiento de un material específico, su descripción se verá relacionada a su isotropía, ya que, de presentar anisotropía, se describirá mediante un tensor dieléctrico, [45, 46]. Dentro de la clasificación óptica de los materiales a partir de su isotropía, existen los materiales biaxiales (con dos ejes, cristales triclínicos, monoclínicos u ortorrómbicos), uniaxiales (con un eje, cristales romboédricos, tetragonales u hexagonales) y los isotrópicos (todas las direcciones son equivalentes, cristales cúbicos y materiales amorfos) [10, 13, 22, 45-49].

Los parámetros ópticos N y ε guardan relación entre sí, debido a su cercanía en definición y concepto, esto se muestra en las ecuaciones 11, 12 y 13 [45-47].

$$N(\lambda) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \qquad (11)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \qquad (12)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \qquad (13)$$

3.2.1 Relaciones de dispersión

La dispersión de un material se clasifica en dos: normal, cuando n incrementa al decrecer λ (como sucede en los materiales transparentes) y anómala, cuando pasa lo contrario (como en los materiales absorbentes) [44]. Por lo tanto, la denominada relación de dispersión es una ecuación de dependencia entre la longitud de onda y las funciones ópticas que describen un material en específico [44].

Las relaciones de dispersión que proporcionan las propiedades ópticas de un material son distintas para cada clasificación de estos, debido a la diferencia entre el tipo de interacción y fenómenos presentes entre la luz y un determinado material [45-47]. Por lo mismo, existen distintos modelos de dispersión tomando en cuenta criterios como lo es la estructura electrónica, morfología o transparencia, encontrándose en cada modelo, fundamentos en la mecánica clásica o cuántica, según sea su caso, para su uso óptimo. En el presente estudio, se utilizarán los modelos de Tauc-Lorentz para polímeros (PEDOT, PPy y PEDOT:PSS), modelo de Drude para metales (Oro y Plata), modelo de Lorentz para cerámicos (Alúmina) y el modelo de dispersión clásico Drude-Lorentz para materiales dopados (ITO).

La teoría de Lorentz (1878), es un modelo clásico de la interacción entre luz y materia, utilizado para describir la polarización dependiente de la frecuencia debido a las cargas ligadas.

Plantea que un sistema atómico es similar a un sistema masa-resorte entre el protón y el electrón, al exponerse a un campo electromagnético estos vibrarán como osciladores armónicos simples amortiguados (ecuación 14) [50, 51].

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + m\Gamma_0\frac{d\vec{r}}{dt} + m\omega_t^2\vec{r} = -e\overrightarrow{E_{loc}} \qquad (14)$$

En donde:

- $m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$: $fuerza\ de\ aceleración\ de\ masa\ electrónica\ m$ [N].
- $m\Gamma_0\frac{d\vec{r}}{dt}$: $fuerza\ de\ fricción\ con\ un\ factor\ de\ amortiguanmiento\ \Gamma_0$ [N].
- $m\omega_t^2\vec{r}$: $fuerza\ de\ Hooke\ con\ frecuencia\ de\ resonancia\ \omega_t$ [N].
- $-e\overrightarrow{E_{loc}}$: $fuerza\ del\ campo\ eléctrico\ local\ \overrightarrow{E_{loc}}$ [N].

La solución de la ecuación 14 proporciona una expresión para la amplitud de la oscilación dependiente a la energía del fotón incidente, la cual, al relacionarla con el momento dipolar inducido, la polarizabilidad y la susceptibilidad eléctrica, resultará en la función dieléctrica de Lorentz ($\tilde{\varepsilon}$), mostrada en la ecuación 15 [52].

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} \qquad (15)$$

En donde:

- ε_∞: $Constante\ dieléctrica\ de\ alta\ frecuencia.$
- ε_s: $Constate\ dieléctrica\ estática\ a\ frecuencia\ cero.$
- ω_t: $frecuencia\ de\ resonancia$ $\left[\frac{\text{rad}}{\text{s}}\right]$.
- Γ_0: $factor\ de\ amortiguamiento\ de\ oscilador$ [eV].

Este modelo puede extenderse a múltiples osciladores con una función dieléctrica total como muestra la ecuación 16 en términos i de cada componente, normalmente esto se realiza porque se amolda mejor a algunos materiales reales [52].

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} + \sum_{j=1}^{2}\frac{f_j\omega_{0j}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega} \qquad (16)$$

En donde:

- f_j: $Fuerza\ y\ amplitud\ del\ oscilador\ presente.$
- ω_{0j}: $frecuencia\ de\ resonancia\ de\ los\ osciladores$ [eV].
- γ_j: $factor\ de\ ensanchamiento\ de\ cada\ pico$ [eV].

La función dieléctrica de Lorentz describe correctamente los materiales aislantes o semiconductores que absorben poco o que, en su defecto, son transparentes. No describe adecuadamente materiales muy absorbentes ni toma en cuenta propiedades como el Bandgap o efectos cuánticos [52].

El modelo de Drude (1900) es igualmente clásico y está basado en la teoría cinética de los electrones en un metal, esquematizados como un gas de electrones no interactuantes entre sí y con núcleos de cargas positivas sin movimiento, este modelo explica satisfactoriamente las propiedades de transporte de electrones de conducción presentes en los metales [24, 50]. Matemáticamente, es un caso particular del modelo de Lorentz en donde la frecuencia de resonancia es igual a cero debido a que los electrones de conducción son libres [53]. El modelo de Drude es expresado mediante la ecuación 17.

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} + m\Gamma_d\vec{v} = -e\vec{E} \qquad (17)$$

En donde:

- $m\frac{d\vec{v}}{dt}$: $Fuerza\ de\ aceleración\ de\ masa\ electrónica$ [N].
- $m\Gamma_d\vec{v}$: $Fuerza\ de\ fricción\ con\ un\ factor\ de\ amortiguamiento\ \Gamma_d$ [N].
- $-e\vec{E}$: $Fuerza\ eléctrica\ del\ campo\ eléctrico\ \vec{E}$ [N].

Resolviendo la ecuación anterior, se obtiene la amplitud de la oscilación, la cual es posible relacionarla con la densidad de corriente total y con su permitividad relativa, obteniéndose la función dieléctrica de Drude de la ecuación 18 [50].

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d\omega} \qquad (18)$$

En donde:

- ε_∞: $Constante\ dieléctrica\ de\ alta\ frecuencia.$
- ω_p^2: $Frecuencia\ de\ plasma$ $\left[\frac{\text{rad}}{\text{s}}\right]$.
- Γ_d: $Frecuencia\ de\ colisión\ electrónica$ [eV].

El modelo de Drude, describe adecuadamente las propiedades ópticas de los metales y también de los semiconductores sumamente dopados. Como es un modelo clásico, no toma en consideración la existencia de bandgap para los semiconductores ni los efectos cuánticos intra-bandas [53].

El modelo de Lorentz es adecuado para aislantes y semiconductores, mientras que el modelo de Drude describe metales, por lo que la suma de ambos modelos, visualizado en la ecuación 19, es denominado como el modelo de dispersión clásico. Este último proporciona una

adecuada explicación de las propiedades ópticas de materiales que son ligeramente conductores y tienen carácter metálico, como lo son los óxidos conductores [54].

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d\omega} + \sum_{j=1}^{2} \frac{f_j\omega_{0j}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega} \qquad (19)$$

Finalmente, el modelo de Tauc-Lorentz (1996), es uno semi-clásico y se basa en un oscilador de Lorentz en conjunto con la densidad de estados de Tauc para materiales amorfos. Describe los procesos de transiciones inter-banda por encima de un valor de bandgap, causados por la absorción de luz en el material, debajo de este valor, la absorción será cero [55-58]. La función dieléctrica imaginaria de este modelo es la multiplicación directa de las componentes imaginarias de Tauc $\varepsilon_{2,T}$ de la ecuación 20 y de Lorentz $\varepsilon_{2,L}$ de la ecuación 21.

$$\varepsilon_{2,T}(E > E_g) = A_T \left(\frac{E - E_g}{E}\right)^2 \qquad (20)$$

En donde:

- A_T: $Coeficiente\ de\ Tauc$.
- E: $Energía\ del\ fotón$ [eV].
- E_g: $Bandgap\ óptico$ [eV].

$$\varepsilon_{2,L}(E) = \frac{A_L E_0 C E}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \qquad (21)$$

En donde:

- A_L: $Amplitud\ del\ pico\ de\ absorción\ \varepsilon_{2,L}$.
- C: $Factor\ de\ ensanchamiento\ de\ pico$ [eV].
- E_0: $Pico\ central\ de\ energía$ [eV].
- E: $Energía\ del\ fotón$ [eV].

Obteniéndose la parte imaginaria del modelo de Tauc-Lorentz (ecuación 22) [57].

$$\varepsilon_{2,TL}(E) = \varepsilon_{2,L} \times \varepsilon_{2,T} = \begin{cases} \frac{1}{E}\frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} & para\ E > E_g \\ 0 & para\ E \leq E_g \end{cases} \qquad (22)$$

En donde:

- A_{TL}: $Fuerza\ del\ pico\ de\ absorción$ [eV].
- C: $Factor\ de\ amortiguamiento\ y\ ensancahmiento$ [eV].
- E_g: $Bandgap\ óptico$ [eV].
- E: $Energía\ de\ la\ probabilidad\ de\ transición\ máxima$ [eV].

Por otro lado, la parte real $\varepsilon_{1,TL}$ se obtiene mediante la relación de Kramers-Kronig de la ecuación 23 [57].

$$\varepsilon_{1,TL}(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2}\, d\xi \qquad (23)$$

En donde:

- ε_∞: $Constante\ dieléctrica\ de\ alta\ frecuencia.$
- P: $Valor\ principal\ de\ Cauchy\ con\ los\ residuos\ en\ los\ polos.$

Este modelo igualmente es posible extenderlo a múltiples osciladores de términos i, para el mejor amoldamiento a determinados materiales, quedando de la forma de las ecuaciones 24 y 25 [57].

$$\varepsilon_{2,TL}(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \times \sum_{i=1}^{N} \frac{A_i E_i C_i (E - E_g)^2}{(E^2 - E_i^2)^2 + C_i^2 E^2} & para\ E > E_g \\ 0 & para\ E \leq E_g \end{cases} \qquad (24)$$

$$\varepsilon_{1,TL}(E) = \varepsilon_1(\infty) + \sum_{i=1}^{N} \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2}\, d\xi \qquad (25)$$

Por lo tanto, el modelo de Tauc-Lorentz describe adecuadamente los materiales amorfos que exhiben absorción en el rango utravioleta y visible, como lo son los semiconductores, polímeros o aislantes absorbentes [57]. Debido a que la densidad de estados conjunta de Tauc no considera energías debajo del bandgap en los procesos de absorción, los procesos intra-banda o defectos de bandas no son tomados en cuenta ya que se consideran de absorción nula [55-57].

3.3 Elipsometría espectroscópica

La elipsometría espectroscópica, es una técnica de caracterización óptica no-destructiva que mide el cambio en el estado de polarización de un haz de luz linealmente polarizado, el cual, al ser reflejado por una muestra, emerge con una polarización elíptica [45, 52]. La polarización inicial del rayo incidente ρ_i y su cambio de estado de polarización al ser reflejado ρ_r para ambos componentes de polarización con respecto al plano de incidencia s y p, están descritos a partir de los coeficientes de Fresnel complejos de las ecuaciones 26 y 27, estos relacionados con la descripción de la polarización elíptica en el formalismo de Stokes/Jones [45-47]. Información complementaria respecto a polarización de luz y ecuaciones de Fresnel se encuentra en los apéndices A y B.

$$\rho_i = \left|\frac{E_{ip}}{E_{is}}\right| e^{i(\delta_{ip} - \delta_{is})} = \left|\frac{E_{ip}}{E_{is}}\right| e^{i\Delta_i} = \tan \Psi_i e^{i\Delta_i} \qquad (26)$$

$$\rho_r = \left|\frac{E_{rp}}{E_{rs}}\right| e^{i(\delta_{rp}-\delta_{rs})} = \left|\frac{E_{rp}}{E_{rs}}\right| e^{i\Delta_r} = \tan\Psi_r e^{i\Delta_r} \qquad (27)$$

Finalmente, la relación que guarda el cambio de polarización de la luz incidente ρ_i y reflejada ρ_r es descrita mediante la ecuación general de la elipsometría ρ, mostrada en la ecuación 28, relacionándose con los coeficientes complejos de Fresnel de reflectividad r_p y r_s [45-47].

$$\rho = \frac{\rho_r}{\rho_i} = \frac{\left|\frac{E_{rp}}{E_{ip}}\right| e^{i\delta_p}}{\left|\frac{E_{rs}}{E_{is}}\right| e^{i\delta_s}} = \tan\Psi\, e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \qquad (28)$$

La elipsometría se enfocará en la obtención de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ, ya que estos son funciones del cambio en el estado de polarización de la luz [45]. Ψ el cambio de la amplitud y Δ el cambio de fase para ambos tipos de ondas polarizadas tipo s y tipo p, a lo largo de un rango espectral [45-47]. Por lo tanto, la variación de la reflexión en la muestra, la cual es causada por la diferencia existente en la radiación dipolar inducida para cada polarización, es medida como el cambio del estado de polarización total [45]. Al realizarse los adecuados procedimientos matemáticos y de modelación óptica se obtienen las propiedades ópticas N y ε de la muestra, así como también su espesor [46].

La elipsometría debe ser realizada a una incidencia oblicua, ya que, de realizarse a incidencia normal, sería imposible identificar polarizaciones p y s [45]. El ángulo de incidencia es elegido buscándose que la señal sea máxima, típicamente se utilizan ángulos de entre 70° a 80°, en la cercanía del ángulo de Brewster [46].

Existen 3 tipos de elipsometría:

- Estándar: trata materiales isótropos y uniaxiales.
- Generalizada: implica sistemas no despolarizantes y anisotrópicos.
- De matriz de Mueller: para sistemas despolarizantes.

En el presente estudio se utilizó la elipsometría estándar, por lo que en adelante la mención y metodología de la técnica se referirá a esta clasificación.

Generalmente, la elipsometría espectroscópica se ha utilizado más en materiales inorgánicos, debido al interés en aplicaciones para la electrónica convencional y energías renovables [46, 49]. En años recientes se ha extendido su uso para cristales líquidos, materiales orgánicos, películas y nanoestructuras poliméricas o biopelículas [59-63]. Normalmente, este tipo de materiales presentan fuertes anisotropías y debido a esto su análisis resulta complejo con el uso de la matriz de Mueller [59]. Sin embargo, los polímeros trabajados en este estudio (PPy, PEDOT y PEDOT:PSS) se han manejado como isotrópicos debido a su tipo de síntesis e investigaciones recientes en donde se ha observado esta naturaleza [9, 15, 21, 38, 59, 64-69].

3.3.1 Principio de operación

Experimentalmente, la elipsometría hace uso de distintos elementos ópticos como lo son polarizadores, analizadores, compensadores o depolarizadores, para tratar y transformar la luz de manera específica, contando con diferentes elementos dependiendo del equipo [45-47]. Fundamentalmente, en la elipsometría estándar, se polariza linealmente la luz natural emitida por las lámparas del equipo (UV, Visible, IR) con el componente denominado polarizador, la cual al incidir sobre la muestra emergerá con polarización elíptica, para posteriormente ser linealmente polarizada de vuelta por un analizador para ser evaluado como el cambio de polarización, esto es esquematizado en la figura 3.10 [45-47].

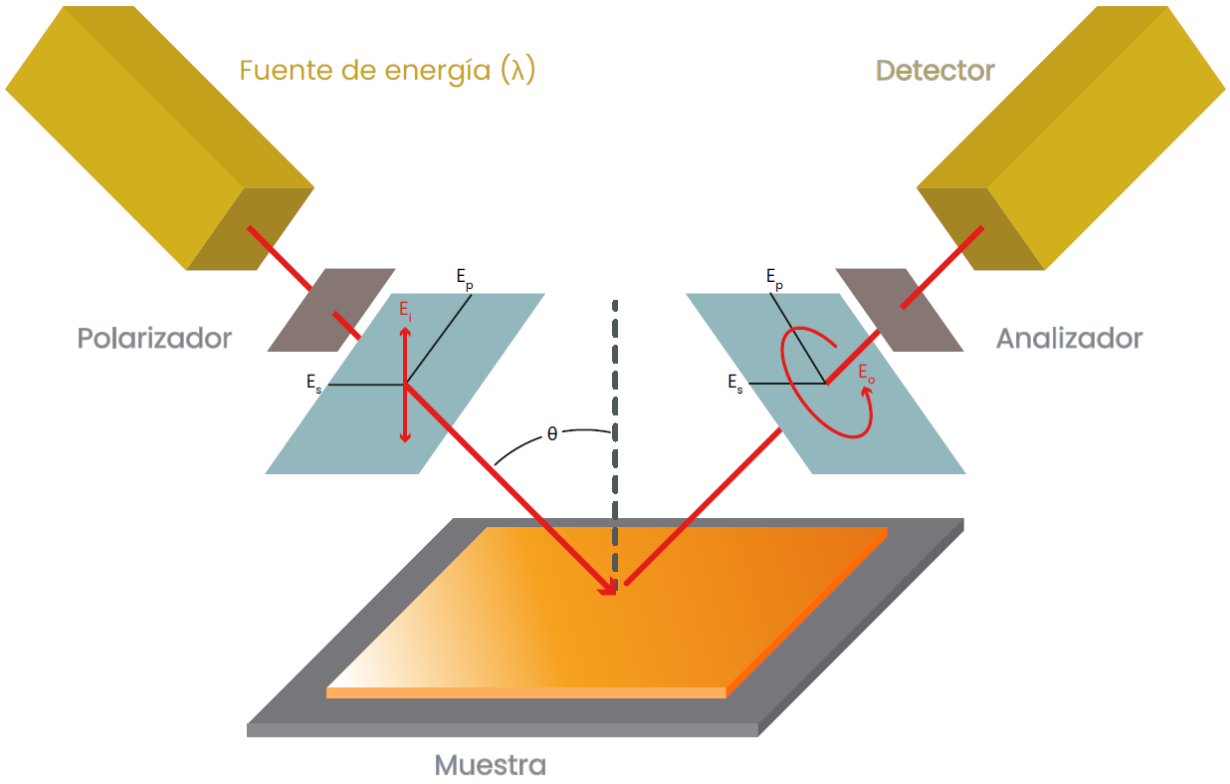


Figura 3.10 *Principio de uso de la elipsometría.*

Estos elementos ópticos experimentales son descritos matemáticamente mediante matrices de Jones/Mueller como se muestra en la tabla 3.4 y modifican los vectores de Jones/Stokes [45].

Tabla 3.4 *Matrices de Jones y Mueller para distintos elementos ópticos.*

Elemento óptico	Matriz de Jones	Matriz de Mueller
Polarizador/ Analizador	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
Muestra	$\begin{bmatrix} \sin\Psi\, e^{i\Delta} & 0 \\ 0 & \cos\Psi \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -\cos 2\Psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\Psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\Psi\cos\Delta & \sin 2\Psi\sin\Delta \\ 0 & 0 & -\sin 2\Psi\sin\Delta & \sin 2\Psi\cos\Delta \end{bmatrix}$
Rotación de coordenadas	$\begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\alpha & \sin 2\alpha & 0 \\ 0 & -\sin 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Los elipsómetros con moduladores de fase, como el empleado en el presente estudio, entregan tres mediciones a partir de la reflectancia: Is, Ic e Ic', siendo estos los parámetros de Stokes para una polarización elíptica de la manera mostrada en la ecuación 29. Estos al ser funciones de Ψ y Δ, proporcionan una medición de Δ de 0 a 360° (Is e Ic), y por otro lado Is e Ic' proporcionan el rango completo de 0 a 90° de Ψ [45].

$$\begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ Ic' \\ Ic \\ Is \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -\cos 2\Psi \\ \sin 2\Psi\cos\Delta \\ \sin 2\Psi\sin\Delta \end{bmatrix} \qquad (29)$$

3.3.2 Teorías de medios efectivos

Al emplearse luz como parámetro de medición, la elipsometría es sumamente sensible a las rugosidades, interfases o cambios morfológicos/composicionales presentes en la superficie de la muestra, con una sensibilidad de hasta 0.01 nm [45, 46]. Estas características deben incorporarse en la modelación óptica del sistema al analizar los datos obtenidos, a través de un medio efectivo, como se muestra en la figura 3.11 [45]. Un medio efectivo es la representación matemática y esquemática de un material compuesto por diversos elementos en mezcla volumétrica mediante funciones efectivas dieléctricas ε del compósito en total. Tiene por principal ventaja la sencilla obtención de propiedades dieléctricas efectivas de sistemas complejos, de imposible análisis individual debido a su complejidad estructural [45].

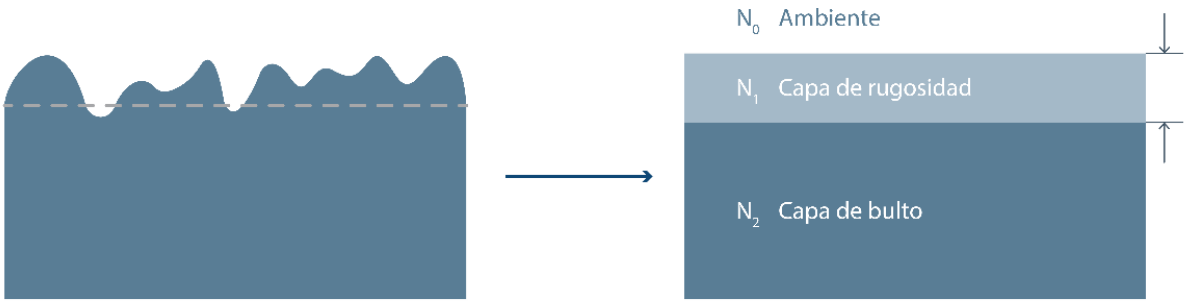


Figura 3.11 *Modelación óptica de la rugosidad superficial.*

Los medios efectivos se expresan matemáticamente a través de las funciones dieléctricas de los materiales a y b del compósito hospedante ε_h, estableciendo así la relación de Lorentz-Lorenz para compósitos en cuanto a su fracción de volumen f, como la probabilidad de encontrar cada función dieléctrica ε_a o ε_b en un espacio determinado, mostrada en la ecuación 30 [45, 46].

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_h}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_h} + (1 - f_a) \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_h} \qquad (30)$$

A partir de la relación de Lorentz-Lorenz, parten las dos grandes teorías del medio efectivo actualmente utilizadas, la de Maxwell Garnett y la de Bruggerman, visualizadas en la figura 3.12 [45, 70].

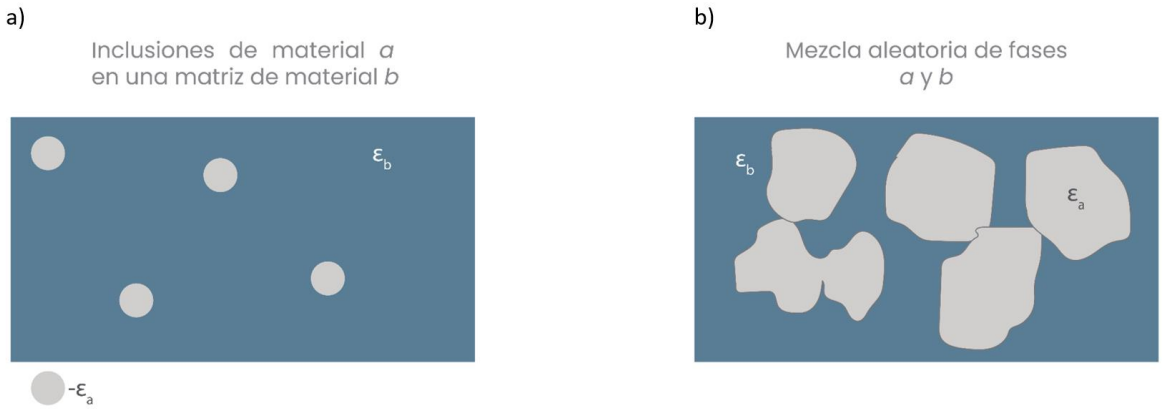


Figura 3.12 *Modelos de medio efectivo a) Maxwell Garnett b) Bruggerman.*

a) El modelo de Maxwell Garnett asume que el material hospedante será directamente el otro material ($\varepsilon_a = \varepsilon_h$), como muestra la ecuación 31 y la figura 3.12a. Es la descripción de inclusiones de un $material_a$ en un $material_b$ delimitadas en un sistema de matriz ordenada [70].

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon + 2\varepsilon_a} = (1 - f_a) \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_a}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_a} = 0 \qquad (31)$$

b) La aproximación de Bruggerman asumirá que la función dieléctrica efectiva del material hospedante será la del compósito ($\varepsilon = \varepsilon_h$), como muestra la ecuación 32 y la figura 3.12b, siendo el compósito una mezcla aleatoria en volumen de $material/aire$ o $material_a/material_b$ [70].

$$f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{\varepsilon + 2\varepsilon} + (1 - f_a) \frac{\varepsilon_b - \varepsilon}{\varepsilon_b + 2\varepsilon} = 0 \qquad (32)$$

La función dieléctrica efectiva ε del material, dependerá directamente del acomodo en volumen de los componentes del compósito, como muestra la ecuación 33 [45, 46].

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_a \varepsilon_b + k\varepsilon_h (f_a \varepsilon_a + f_b \varepsilon_b)}{k\varepsilon_h + (f_a \varepsilon_b + f_b \varepsilon_a)} \qquad (33)$$

En donde el parámetro k es definido a partir de un factor de forma q mediante la ecuación 34, el cual varía según la forma de la inclusión en el compósito [45].

$$k = \frac{1 - q}{q} \qquad (34)$$

En el caso particular de un acomodo en paralelo de componentes, como el empleado en el estudio computacional de esta tesis debido a la naturaleza rugosa de la muestra, el factor de forma será $q = 0$, por lo que la función dieléctrica efectiva será la suma de sus componentes individuales junto a su fracción volumétrica como se observa en la ecuación 35 [45].

$$\varepsilon = f_a \varepsilon_a + f_b \varepsilon_b \qquad (35)$$

3.4 Electrodeposición

La electrodeposición es la técnica química de síntesis de películas delgadas que consiste en el depósito de la especie de interés (metálicas, poliméricas, aleaciones, etc.) sobre un substrato conductor mediante electrólisis [26]. Debido al bajo costo y flexibilidad que presenta, se ha visto aumentado su uso en la investigación e industria [71].

En la siguiente subsección, se profundizarán los principios fundamentales de la electrodeposición como técnica de síntesis en el desarrollo de películas delgadas y nanoestructuras poliméricas, abordadas en este estudio.

3.4.1 Electroquímica

La electroquímica estudia la relación entre la electricidad y los cambios químicos de una substancia, tanto en la generación de una nueva especie por el flujo de corriente o que la generación de esta produzca corriente, partiendo de la electrólisis como principal fundamento teórico [26].

3.4.2 Celda electroquímica

El aprovechamiento de los fenómenos de electrolisis para la electrodeposición es utilizando las denominadas celdas electrolíticas, en donde una corriente o potencial externo es aplicado para producir la reacción química deseada sobre determinada superficie [71]. Estas celdas se componen principalmente de 3 elementos: Un electrolito, electrodos (de trabajo WE, de referencia RE y contraelectrodo CE) y una fuente de poder, como muestra la figura 3.13 [26, 29].

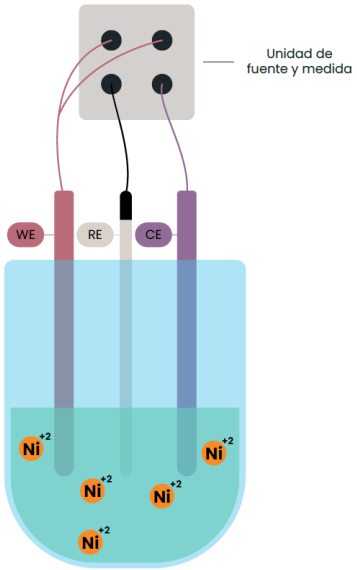


Figura 3.13 *Celda electroquímica básica a tres electrodos (WE, RE, CE) para el depósito de Níquel.*

Desglosando los términos anteriores, el electrolito es la vía conductora de iones y consiste en una sal simple o compleja disuelta en un solvente, en él están disueltas las especies que se desean depositar como película [29, 71]. Idealmente, se busca que tenga una buena conductividad eléctrica y un óptimo transporte de masa a cargo de la difusión, esto se obtiene experimentalmente mediante el uso de electrolitos de soporte que contengan agentes ajenos a las especies de interés que disminuyan la resistencia eléctrica y eliminen el transporte de masa por migración [71].

Por otro lado, los electrodos son las piezas conductoras de electrones y en donde será realizado el procedimiento electroquímico, por lo tanto, a estos pasa una corriente/voltaje para que exista un transporte de masa y se realice el depósito, los procesos de reducción son llevados a cabo en el cátodo y los de oxidación en el ánodo [29]. Experimentalmente, estos se diferencian como electrodo de trabajo (WE), contraelectrodo (CE) y electrodo de referencia (RE), dependiendo esta clasificación de su función específica en cada tipo de depósito [29].

En la práctica es importante la cercanía espacial entre ellos debido a que el potencial del electrodo de trabajo decae con la distancia debido a la ley de Ohm [71].

Extendiendo lo anterior, el electrodo de trabajo es en donde ocurre la reacción de interés del procedimiento electroquímico, la elección de este dependerá de poseer buena conductividad, resistencia mecánica y no presentar reacciones con las especies disueltas en el electrolito. En el presente estudio, los polímeros conductores serán oxidados, por lo que el electrodo de trabajo fungirá como ánodo de la celda electroquímica [71, 72].

Por otro lado, el contraelectrodo se utiliza para cerrar el sistema electroquímico y las reacciones presentes en él no son de interés. Existen dos tipos de contraelectrodos: inertes o solubles. Estos últimos son comúnmente utilizados en depósitos metálicos debido al flujo presente de iones al disolverse en las especies reactivas. Debido a la naturaleza de las películas poliméricas, en donde se busca que no exista transferencia de iones al electrolito, es conveniente el uso de un contra electrodo no soluble e inerte, generalmente hechos de materiales como platino o grafito [29, 73].

Finalmente, el electrodo de referencia funge como estándar de medición del potencial contra el electrodo de trabajo al aplicar el voltaje/corriente constante, el cual rige el proceso general de electrolisis en la celda [73]. Por su papel en el depósito, es imprescindible que este tipo de electrodos mantenga un potencial invariante para que se realice el depósito correcta y homogéneamente, de esta forma, los fenómenos ocurridos en la celda si podrán ser atribuidos al electrodo de trabajo debido a los cambios medidos al aplicar una diferencia de potencial. Generalmente, estos son compuestos por un alambre $Ag/AgCl$ inmerso en una solución de KCl, con un potencial de $197\ mV$, como en el estudio presente [29, 73].

3.4.3 Potencial del electrodo y ecuación de Nernst

Las reacciones químicas se dan en el ánodo y el cátodo. A estas reacciones entre cada electrodo con el electrolito se les denomina semi reacciones y cada una posee un potencial característico llamado de equilibrio, los cuales son tabulados en referencia a un electrodo estándar de hidrógeno (SHE) en condiciones estándar (a 1 M y a 298 K), llamados potenciales estándar de reducción [26]. Para obtener los potenciales de equilibrio en condiciones no estándar E_{eq} a partir de los potenciales estándar es utilizada la ecuación de Nernst, derivada de la termodinámica de las semi reacciones, como muestra la ecuación 36 [26, 72].

$$E_{eq} = E° + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_o}{a_R} \qquad (36)$$

En donde:

- $E°$: $Potencial\ estándar\ de\ reducción\ de\ la\ semi\ reacción$ [V].
- R: $Constante\ de\ los\ gases\ ideales$ $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right]$.

- F: $Constate\ de\ Faraday\ \left[\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}\right]$.
- z: $Moles\ de\ electrones\ \rightarrow\ reducción\ de\ un\ mol\ de\ la\ especie\ oxidada.$
- T: $Temperatura\ absoluta\ [\mathrm{K}]$.
- a_o: $Actividad\ del\ reactivo\ O$.
- a_R: $Actividad\ del\ reactivo\ R$.

En el caso particular de una electrodeposición, la ecuación de Nernst quedará como la ecuación 37, debido a que la actividad de los reactivos pasará a ser la concentración molar de los iones en el electrolito $[M^{+z}]$ [29].

$$E_{eq} = E° + \frac{RT}{zF}\ln[M^{+z}] \qquad (37)$$

Esta ecuación deja entrever que la electrodeposición solo podrá ser llevada a cabo si el potencial del electrodo de trabajo es más negativo que el potencial de equilibrio de la ecuación de Nernst [71].

3.4.4 Electropolimerización

La electrodeposición de películas poliméricas es posible debido a la electropolimerización de monómeros, esta es causada debido a la aplicación del potencial externo que oxida o reduce los monómeros disueltos en la celda electroquímica, generando cationes radícales que dan comienzo a la iniciación de una cadena polimérica para su posterior propagación y terminación, en este proceso las cadenas en formación son dopadas por el anión presente en el electrolito de soporte [1-3].

El proceso químico de la electropolimerización comienza con la fase de iniciación, al generarse cationes radicales en los monómeros cercanos al electrodo de trabajo debido a la aplicación de un potencial externo. Consecuencia de esto, es provocada una corriente eléctrica, monómeros de carga positiva y electrones no emparejados, como se muestra en la figura 3.14 [2].

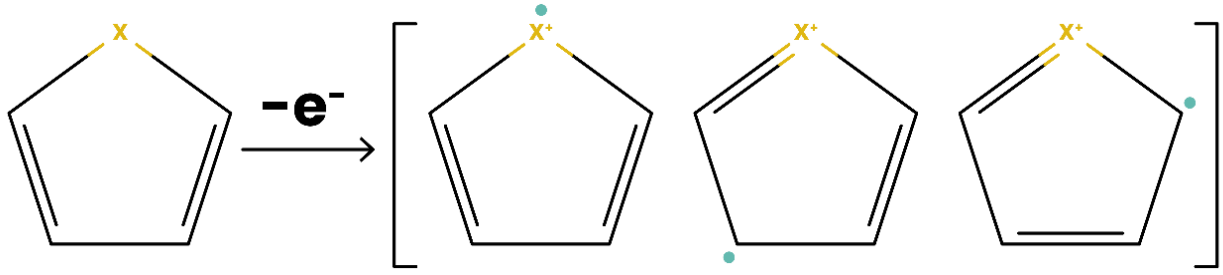


Figura 3.14 *Iniciación de polimerización por oxidación, presentándose las estructuras de resonancia del catión radical.*

Subsecuentemente, la propagación de la cadena se realiza debido al acoplamiento de dos cationes radicales que forman dicationes. Estos son deprotonados rápidamente para quedar eléctricamente neutros y recuperar la aromaticidad. Seguido a esto, el oligómero resultante es oxidado y es repetido el procedimiento anterior, como se muestra en la figura 3.15 [1, 2]. Este mecanismo de propagación ocurre con mayor regularidad en el carbono α debido a que existe una cinética más rápida y posee la mayor estabilidad al formar dicationes [3, 74]

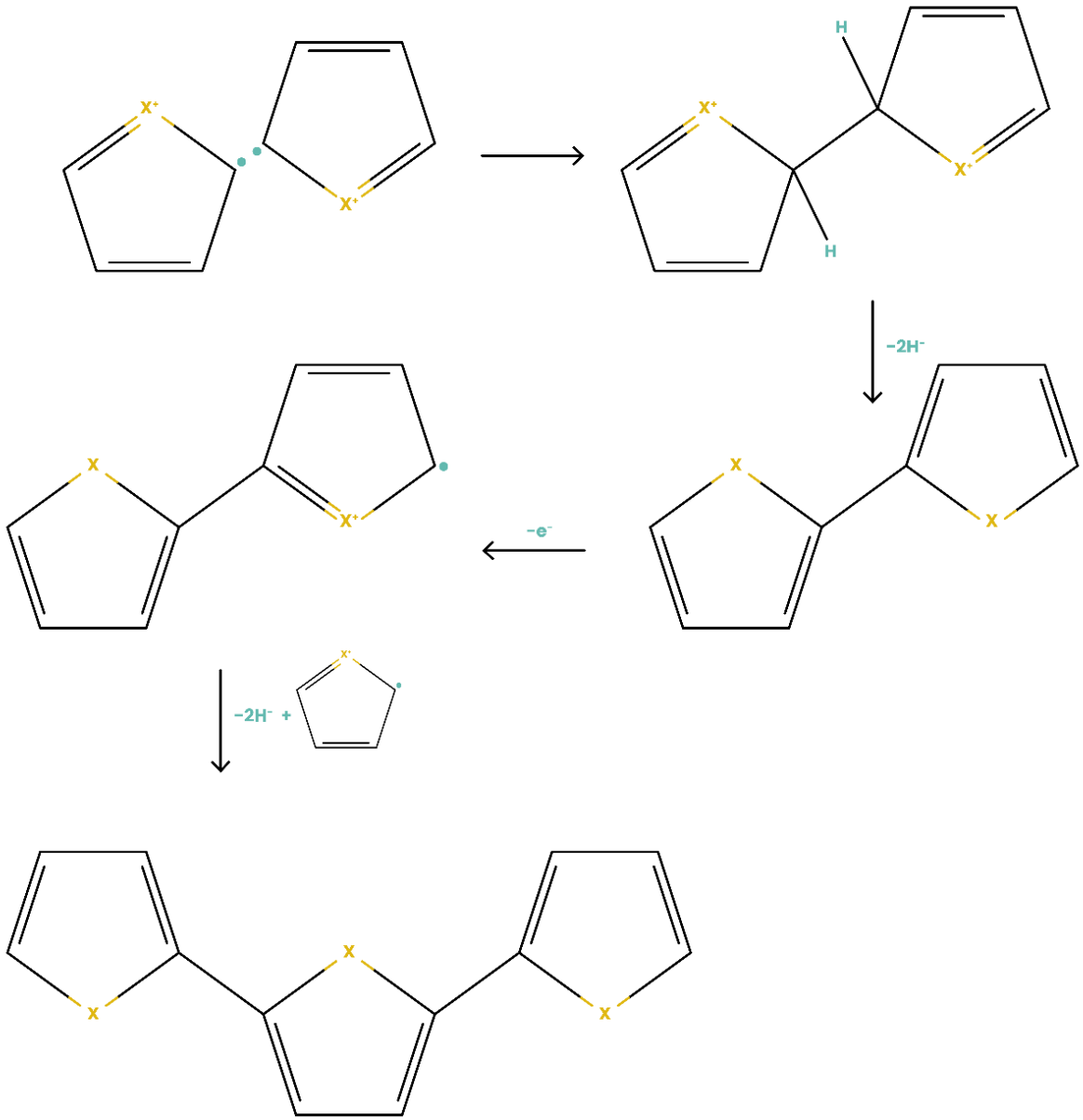


Figura 3.15 *Mecanismo de propagación en la electropolimerización de monómeros heterocíclicos.*

Finalmente, al agotarse los monómeros o los cationes radicales efectivos en la vecindad, consecuencia de una mayor velocidad de la electropolimerización comparada con el transporte de masa desde el electrolito al electrodo de trabajo, la cadena polimérica se cierra al unirse con

agua, como se observa en la figura 3.16 [1]. En la práctica, se podrán encontrar zonas oligoméricas de pocas menos unidades dependiendo de la efectividad de la síntesis planteada.

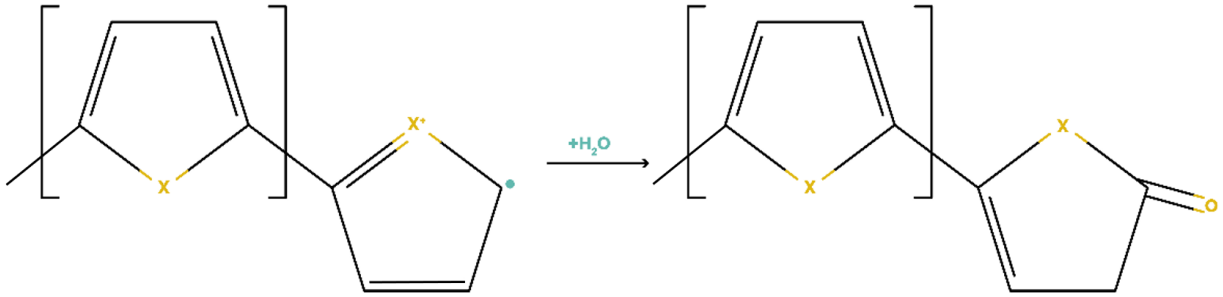


Figura 3.16 *Mecanismo de terminación de la polimerización.*

3.4.5 Proceso de electrodeposición

El procedimiento experimental de electrodeposición consta en la inmersión de los tres electrodos en el electrolito, el cual está compuesto del monómero, electrolito de soporte y un solvente (comúnmente agua, ya que facilita la deprotonación, aunque es posible utilizar otros como acetonitrilo) [1, 29]. Los materiales de cada electrodo varían según su función, como se comentó en la subsección anterior, el de trabajo debe tener una superficie conductora como por ejemplo ser de cobre, el contra electrodo debe ser un material químicamente resistente como platino y el de referencia debe tener un potencial constante [29, 73]. Por otro lado, la correcta elección del electrolito de soporte es imprescindible ya que funge como contranión o dopante y de este dependerá la obtención de propiedades sobresalientes [5, 9, 29]. En la práctica, se busca que la concentración de esta sal electrolítica sea mayor o igual a la concentración del monómero presente, para asegurar la correcta unión en los sitios de interés poliméricos. Sin embargo, en este estudio se empleó una relación de 1:1 entre el monómero y el electrolito de soporte, ya que ha resultado en óptimos procesos de depósito de ambos polímeros en específico [16, 75].

Una vez montado el sistema electroquímico y conectado a una fuente de poder, existen 3 posibles vías de síntesis electroquímicas: densidad de corriente constante monitoreándose el voltaje denominado método galvanostático, voltaje constante monitoreándose la corriente llamado método potenciostático y finalmente, aplicar ya sea corriente o voltaje de manera no constante, en pulsos [29]. Es importante recalcar la importancia de la elección de un voltaje/corriente adecuada para que el inicio de la electrodeposición sea termodinámica y cinéticamente viable de acuerdo con la ecuación de Nernst, lo que resultará en una película con distribución uniforme a lo largo del electrodo de trabajo, estos valores de voltaje/corriente se encuentran en la bibliografía especializada [16, 75]. En el presente estudio se realizaron únicamente depósitos potenciostáticos debido a que exhiben morfologías más consistentes.

Al iniciar la electrodeposición, los cambios en la corriente o voltaje medidos en la fuente de poder muestran la fase de síntesis en la que se encuentran las películas [2]. Encontrándose 3 fases de crecimiento comunes en el depósito potenciostático [2]:

1. Incremento abrupto de la corriente: causado por la disminución de los monómeros en la vecindad del electrodo de trabajo, creándose dímeros y trímeros.
2. Decremento de la corriente: nucleación en la superficie del electrodo.
3. Disminución de la corriente estabilizada: crecimiento de película sobre el electrodo de trabajo.

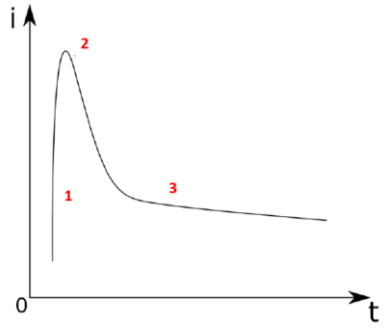


Figura 3.17 *Gráfica típica de una electropolimerización potenciostática.*

3.4.6 Síntesis de nanoestructuras por plantillas

Debido a la flexibilidad del acomodo experimental en las técnicas electroquímicas, se han desarrollado arreglos experimentales que permiten la síntesis de nanomateriales [4, 76]. Una de las técnicas más ampliamente utilizadas es la asistida por plantillas restrictivas.

La metodología de las plantillas restrictivas es utilizada principalmente para la síntesis de nanohilos o nanotubos metálicos, consistiendo en el depósito del material dentro de los poros de una membrana aislante nanoporosa, como se observa en la figura 3.18.

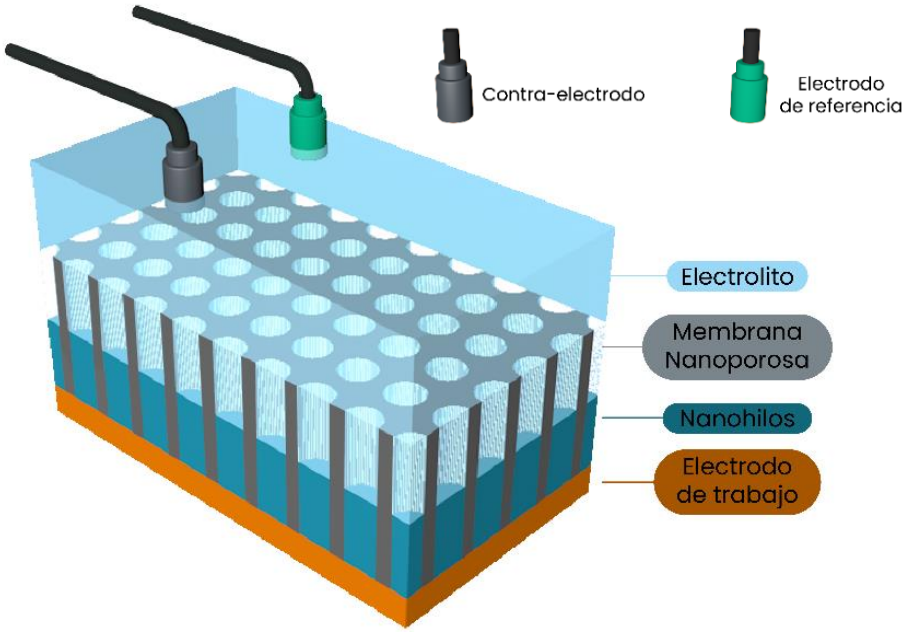


Figura 3.18 *Esquema general de la electrodeposición asistida por plantillas restrictivas.*

La membrana nanoporosa empleada como plantilla restrictiva puede ser de dos naturalezas: polimérica, comúnmente de policarbonato (PCTE) o de poliéster (PETE), poseen un arreglo de poros aleatorios y diámetros variados debido a su método de síntesis, en donde se atraviesa el polímero con partículas cargadas aceleradas por campos eléctricos [4], o por otro lado, cerámicas, compuestas de aluminio anodizado (AAO), las cuales al ser sintetizadas mediante métodos electroquímicos, poseen un diámetro de poro específico y un patrón de repetición altamente organizado [4, 76].

Debido a la naturaleza de esta tesis en cuanto al estudio de las propiedades ópticas, es necesario el uso de las plantillas de aluminio anodizado ya que al alto control y periodicidad que estas presentan otorgan precisión a las caracterizaciones ópticas.

3.5 Películas delgadas

Los sistemas de bajas dimensiones como las películas delgadas se encuentran en diversas aplicaciones en el día a día, como por ejemplo en las tecnologías fotovoltaicas, la industria de los semiconductores o en multitud de recubrimientos de diversos propósitos [9, 15, 77, 78]. Debido a que parte de sus propiedades particulares parten de la precisión en su morfología y estructura al reducir las dimensiones de los materiales implicados, la síntesis de estos sistemas debe ser realizada con la mayor precisión posible sin comprometer el costo/beneficio que represente. Por lo tanto, diversos métodos de síntesis se han desarrollado para distintas aplicaciones y objetivos particulares [77].

La síntesis de películas delgadas es realizada utilizando diversos fenómenos físicos o químicos como, por ejemplo, la evaporación, reacciones químicas o el cambio de momento de especies no reactivas sobre otras, esto es logrado mediante el uso de máquinas de alta precisión como el sputtering, deposición química de vapor, evaporadora por cañón de electrones o la epitaxia de haces moleculares, por mencionar algunas. Estas técnicas de depósito proporcionan alta calidad y precisión en las películas sintetizadas, sin embargo, su mayor inconveniente es el alto costo de sus condiciones como por ejemplo el alto vacío, equipo electrónico fino o reactivos de difícil manejo, por lo que estas técnicas presentan baja escalabilidad a amplias superficies y poca aplicación en determinados campos tecnológicos [6, 77].

Se han desarrollado diversas técnicas de síntesis de películas delgadas que tienen un costo reducido sin repercutir drásticamente en la calidad de los sistemas a obtener, como lo son las técnicas mecánicas o químicas, que utilizan en específico la electrodeposición, anodización, spray pirolisis o el spin coating [77, 78]. En el presente estudio, se utilizó el spin coating para la síntesis de películas delgadas de PEDOT:PSS dopadas con etilenglicol, debido a que esta técnica presenta la ventaja de una amplia escalabilidad, no se necesita vacío, consumo bajo de insumos y alta calidad en las películas delgadas sintetizadas [6, 22, 64].

3.5.1 Síntesis por spin coating

El spin coating es una técnica física-mecánica de depósito de líquidos, la cual utiliza una fuerza centrífuga de giro como medio para obtener películas delgadas uniformes y homogéneas al colocarle cantidades pequeñas de la solución a depositar en un substrato giratorio [6, 78, 79]. Debido a la naturaleza mecánica de la técnica, los principales factores a tomar en cuenta para la obtención de películas delgadas de alta calidad son [79]:

a) La viscosidad de la solución
b) Tiempo de depósito
c) Velocidad de giro

Capítulo 4. Metodología

En el presente capítulo se describirá la metodología experimental llevada a cabo para la síntesis de películas delgadas de PPy y PEDOT electrodepositadas sobre ITO, de nanotubos de PPy y PEDOT electrodepositados sobre cobre metalizado con plata/oro, y de películas delgadas de PEDOT:PSS dopadas con etilenglicol depositadas mediante spin coating sobre vidrio y silicio.

Complementariamente, se explicará la metodología empleada para las caracterizaciones ópticas, morfológicas, composicionales y eléctricas llevadas a cabo.

4.1 Material

4.1.1 Reactivos

El agua destilada, acetona e isopropanol empleados fueron adquiridos de Golden Bell, el ácido clorhídrico ($HCl, al\ 36.5-38\%$), de la marca Jalmek.

Para la síntesis de las nanoestructuras y películas delgadas mediante electropolimerización, los monómeros pirrol (Py, grado reactivo al 98%) y 3,4-Etilendioxitiofeno (EDOT, al 97%) son procedentes de Sigma Aldrich. Por otro lado, el hidróxido de sodio ($NaOH$) fue obtenido de Golden Bell y finalmente, el electrolito de oro (Au), es de la marca Caswell. Finalmente, el acetonitrilo anhidro (99.8%) y perclorato de litio ($LiClO_4 > 95\%$), fueron adquiridos también de Sigma Aldrich.

Para la síntesis de películas delgadas mediante spin-coating, el polímero Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) fue adquirido de la empresa Caswell, el etilenglicol es proveniente de Golden Bell.

4.1.2 Substratos

En la síntesis de los nanotubos poliméricos se emplearon membranas nanoporosas de alúmina (Al_2O_3) de la marca Whatman, estas cuentan con un diámetro de poro (ϕ) de $0.2\ \mu m$, espesor de $60\ \mu m$ en una distribución hexagonal periódica y una porosidad de entre el 20% al 50%.

Para la síntesis de películas delgadas de PEDOT:PSS con etilenglicol, fueron utilizadas obleas de Silicio tipo n obtenidas de la marca University Wafers y vidrios Corning.

4.1.3 Equipos de síntesis y caracterización

Para la síntesis electroquímica y la caracterización eléctrica de 4 puntas se emplearon las unidades de fuente y medida Keithley 2400 (SMU). La celda electroquímica construida utilizó un electrodo de referencia $Ag/AgCl$ ET072 de la marca DAQ para ambos polímeros, un contraelectrodo de carbón vítreo para el depósito de PEDOT, así como uno de platino MW-1033 para el depósito de PPy, ambos adquiridos de la marca BASi.

Para la síntesis mediante spin coating, se utilizó una fuente de unidad y medida Keithley 2400 (SMU) en conjunto con la circuitería adecuada para desarrollar un sistema de spin coating propio del departamento de matemáticas y física (MAF). Complementariamente, la limpieza de los substratos se obtuvo mediante el uso de un baño ultrasónico de la marca Elmasonic P y una máquina para la activación superficial por UV ozono de la marca Ossila, respectivamente.

Las propiedades ópticas y espesores fueron obtenidos mediante un elipsómetro espectroscópico de ángulo fijo (70°) HORIBA iHR320, en conjunto con el software DeltaPsi2, implementado en el equipo.

Las micrografías presentadas fueron tomadas utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6010LA con un sistema de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) integrado. Por otro lado, los espesores y superficies presentadas fueron tomadas mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM) Agilent Technologies 5420 Scanning Probe Microscope en modo contacto.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparación de electrolitos

Los electrolitos empleados en la electrodeposición de polímeros conductores tienen como solvente agua (H_2O) para el caso de PPy y acetonitrilo (CH_3CN) para el caso de PEDOT. En ambos casos, se adicionó perclorato de litio ($LiClO_4$) fungiendo como electrolito de soporte y contranión (ClO_4^-), en una relación 1:1 con el monómero ($Py/EDOT$) para cada síntesis, como se comentó en el capítulo 3 [16].

El proceso de preparación de electrolito consistió en colocar el volumen necesario del monómero en cuestión, adicionando en peso el electrolito de soporte y dejando en agitación magnética a 100 rpm por 20 minutos, en el solvente adecuado para cada caso. La concentración empleada para los electrolitos se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 *Componentes y concentraciones de los electrolitos utilizados.*

Polímero conductor	Solvente	Electrolito de soporte [Molaridad]	Monómero [Molaridad]
PPy	Agua	$LiClO_4$ 200 mM	Pirrol 200 mM
PEDOT	Acetonitrilo	$LiClO_4$ 200 mM	EDOT 200 mM

Una vez preparados, se almacenaron los frascos de vidrio ámbar y se mantuvieron en refrigeración a una temperatura entre los 4 y 8° C.

4.2.2 Electrodeposición de películas delgadas poliméricas

La electropolimerización potenciostática de películas delgadas se llevó a cabo en una celda electroquímica a 3 electrodos conectados a una unidad de fuente y medida (SMU), adicionando el electrolito deseado para cada caso y utilizando el software "Chrono I-V", desarrollado por el departamento de Matemáticas y Física (MAF). Los voltajes constantes utilizados, mostrados en la tabla 4.2, fueron obtenidos de caracterizaciones electroquímicas de voltametría cíclica llevadas a cabo previas al estudio presente, en el ITESO [80].

Tabla 4.2 *Parámetros potenciostáticos utilizados.*

Monómero a electropolimerizar	Voltaje constante aplicado (V)
Py	0.8
EDOT	1.4

Los electrodos utilizados en la celda electroquímica para cada caso fueron:

- Electrodo de trabajo (WE): Óxido de indio y estaño (ITO).
- Electrodo de referencia (RE): Plata/Cloruro de plata ($Ag/AgCl$).
- Contraelectrodo (CE): Platino (Pt) para PPy y de carbón vítreo (C) para PEDOT.

El proceso experimental consiste en la inmersión de los tres electrodos en el electrolito preparado para cada caso, asegurando la cercanía entre los electrodos sin llegar a tocarse en ningún punto ni tocando los extremos de la celda, aplicando el voltaje específico a un tiempo determinado de depósito. Los sistemas descritos anteriormente son mostrados didácticamente en las figuras 4.1a y b, respectivamente.

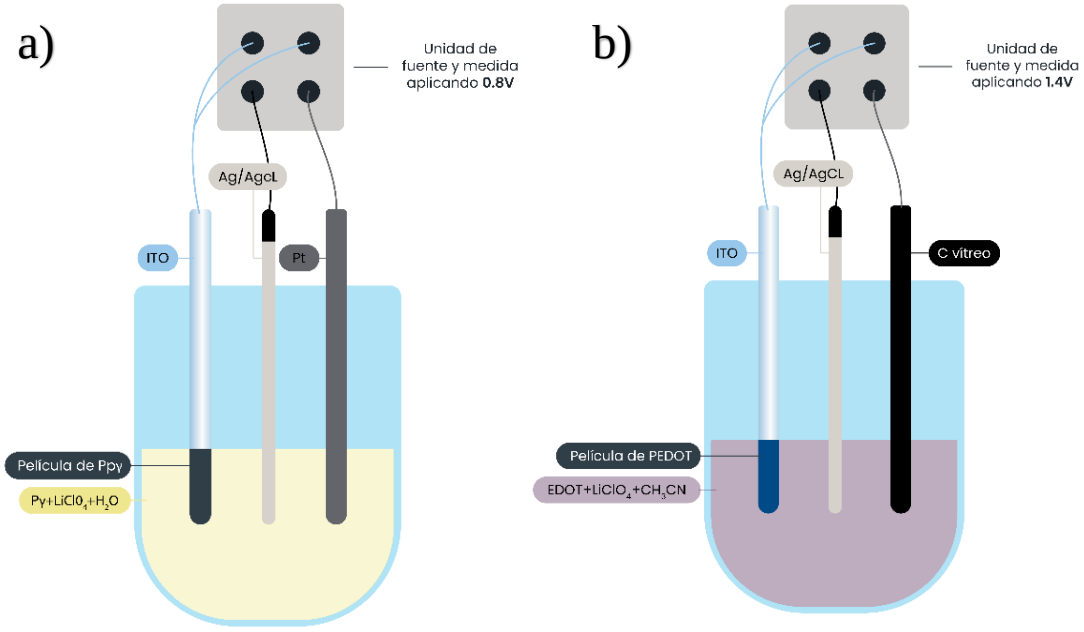


Figura 4.1 *Celda electroquímica para películas delgadas de a) PPy b) PEDOT.*

4.2.3 Electrodeposición de nanotubos poliméricos

La electropolimerización potenciostática de nanotubos poliméricos se realizó utilizando un sistema de celda electroquímica diseñado especialmente para el uso de las membranas nanoporosas, denominado de "celda desfondada", mostrado en la figura 4.2, realizándose a los mismos voltajes constantes de la tabla 4.2 para películas delgadas, según el caso respectivo.

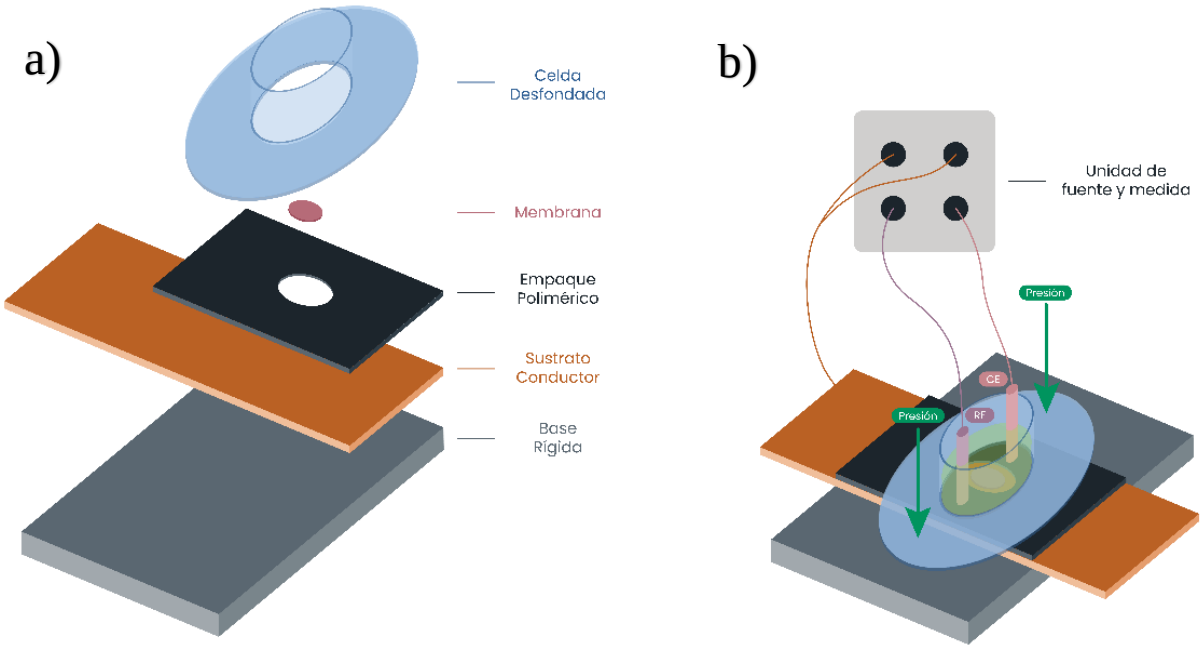


Figura 4.2 *a) Componentes y b) Montaje final de celda desfondada para nanotubos.*

El sistema de celda desfondada consta de los componentes enlistados a continuación y mostrados en la figura 4.2a:

- **Base rígida:** es el soporte mecánico de la celda, debe ser no conductor.
- **Substrato conductor:** hace contacto eléctrico con la membrana nanoporosa metalizada.
- **Membrana nanoporosa:** realiza la restricción como plantilla para el depósito de nanotubos poliméricos, debe ser metalizada y tener contacto con el substrato conductor para tener conexión eléctrica.
- **Empaque polimérico:** evita la filtración del electrolito fuera de la celda y fija un área para el electrodo de trabajo.
- **Celda desfondada:** sistema de sostén volumétrico del electrolito.
- **Sujetadores:** proporcionan estabilidad y evitan derrames de electrolito en el sistema al hacer presión en puntos específicos.

Los electrodos empleados en la celda desfondada empleada fueron:

- Electrodo de trabajo (WE): cobre (Cu)/membrana de alúmina (Al_2O_3) metalizada con plata (Ag) y oro (Au).
- Electrodo de referencia (RE): Plata/Cloruro de plata ($Ag/AgCl$).
- Contraelectrodo (CE): Platino (Pt) para PPy y de carbón vítreo (C) para PEDOT.

El procedimiento experimental paso a paso para la síntesis de nanotubos utilizando el sistema de celda desfondada se enlista a continuación:

1. El substrato conductor de cobre (Cu), es colocado sobre la base rígida, asegurando la menor cantidad de defectos mecánicos para asegurar una buena conexión eléctrica.
2. La membrana nanoporosa, metalizada con plata (Ag) mediante evaporación térmica, es colocada sobre el substrato de cobre, asegurando un correcto contacto eléctrico $Cu - Ag$, evitando dobleces.
3. Se coloca el empaque polimérico sobre la membrana nanoporosa. El área del orificio debe ser menor o igual al área de membrana colocada debajo.
4. La celda desfondada es colocada sobre el empaque/membrana/substrato, fijándose a la base rígida mediante los sujetadores de presión.
5. Metalización adicional electroquímica de oro (Au) a la membrana de alúmina (Al_2O_3), utilizando un voltaje de -1.2 V por 5 minutos.
6. Inmersión del electrodo de referencia y contraelectrodo en el electrolito respectivo, evitando el contacto entre ellos o con las paredes de la celda desfondada.
7. Aplicación de voltaje específico para cada polímero a un tiempo de depósito determinado.

4.2.4 Eliminación de membrana nanoporosa

Con el objetivo de caracterizar morfológica, composicional y estructuralmente con claridad los nanotubos electropolimerizados, se eliminó la membrana nanoporosa de alúmina Al_2O_3. La remoción de la membrana de alúmina se realizó utilizando soluciones de hidróxido de sodio ($NaOH$) 3M para nanotubos de PPy y 1M para nanotubos de PEDOT.

El procedimiento consiste en el enjuague con agua destilada de las membranas con nanotubos poliméricos y posteriormente colocar la muestra en cuestión en un recipiente de teflón, adicionando la solución de $NaOH$ (3M para PPy o 1M para PEDOT) hasta cubrir totalmente, dejando la muestra un tiempo determinado de exposición para subsecuentemente eliminar los excesos con agua destilada, como muestra la figura 4.3.

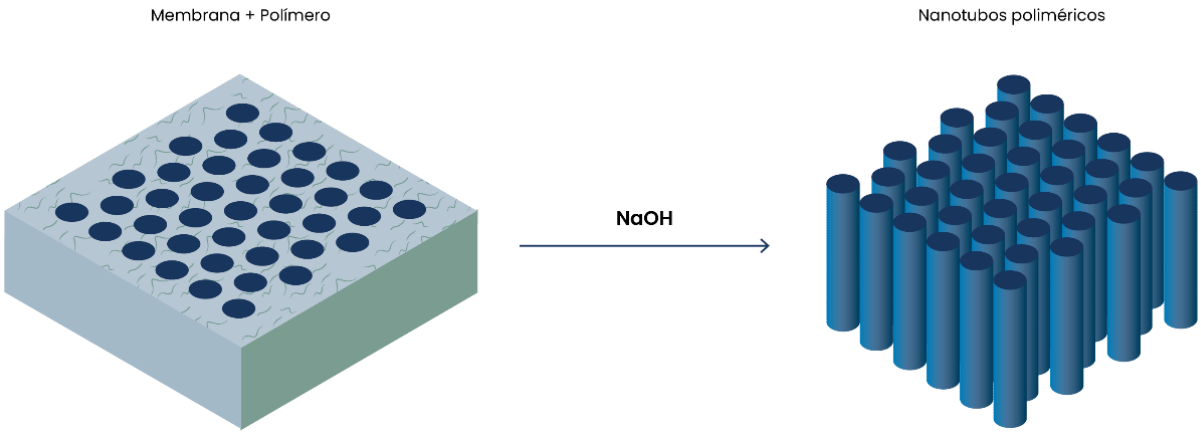


Figura 4.3 *Eliminación de la membrana nanoporosa.*

El procedimiento descrito anteriormente se realizó varias veces, cambiando la solución cada vez, para así asegurar la correcta remoción de la membrana. El número de cambios y tiempos utilizados son expuestos en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 *Metodología de eliminación de membrana nanoporosa.*

Sistema	**Membrana a disolver**	**Solución de $NaOH$ empleada [Molaridad]**	**Tiempo de inmersión (Horas)**	**Número de cambios**	**Tiempo total de remoción (Horas)**
PPy	Alúmina	3 M	6 h	3	18 h
PEDOT	Alúmina	1 M	3 h	2	6 h
PPy/PEDOT	Alúmina	1 M	3 h	2	6 h

Concluida la limpieza, se enjuagaron con agua destilada y se dejaron secar, obteniéndose nanotubos poliméricos sin membrana.

4.2.5 Preparación de soluciones poliméricas

Las soluciones poliméricas empleadas en el depósito de películas delgadas mediante spin coating, están compuestas por una dispersión de PEDOT: PSS en agua con etilenglicol añadido como agente dopante secundario, con una variación de dopaje en peso (wt%) desde el 2% hasta el 50%.

La preparación de las soluciones consistió en colocar el peso necesario de la dispersión en agua de PEDOT:PSS, y posteriormente se añadió el determinado porcentaje en peso (wt%), de etilenglicol. Finalmente, se colocó cada solución en agitación magnética a 1145 rpm por 40 minutos para asegurar una correcta homogenización de la solución respectiva. Los pesos experimentales obtenidos para cada porcentaje realizado se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 *Dopajes experimentales obtenidos de PEDOT:PSS:EG.*

Porcentaje teórico de dopaje	Peso PEDOT:PSS [g]	Peso Etilenglicol [g]	Porcentaje real de dopaje
2%	1.0002	0.0206	2.05%
4%	1.0001	0.0404	4.03%
6%	1.0065	0.0602	5.98%
8%	1.0011	0.0811	8.09%
10%	1.0376	0.1036	9.98%
12%	1.0347	0.1247	12.05%
25%	1.0218	0.2562	25.07%
50%	1.0078	0.5045	50.05%

4.2.6 Depósito de películas delgadas poliméricas por spin coating

La síntesis de películas delgadas poliméricas mediante spin coating comienza con la limpieza exhaustiva de los substratos utilizados ($Si\ y\ vidrio$) para asegurar el correcto depósito de cada solución polimérica.

El proceso de limpieza consistió en el baño ultrasónico al 80% de potencia y 37 kHz de frecuencia de los substratos en solventes orgánicos, acetona e isopropanol, en ese orden, durante 15 minutos cada uno, removiendo el exceso de solvente con agua destilada. Finalmente, se dejó en un último baño ultrasónico en agua destilada para remover cualquier resto, posteriormente fueron secados con nitrógeno [81]. La correcta adherencia de cada solución preparada de la subsección anterior a los substratos se obtuvo al activar la superficie de cada substrato mediante un baño de UV ozono de 10 minutos, momentos previos al depósito [81].

Cómo se comentó en el capítulo 3, las revoluciones por minuto empleadas, volumen de solución depositado y el tiempo, fungen como los parámetros fundamentales para el espesor, calidad y homogeneidad esperado de las películas delgadas depositadas. En el presente estudio, todas las películas fueron sintetizadas a partir del depósito de 200 μl de solución polimérica a 2000 rpm con un tiempo de depósito de 20 segundos. Los parámetros anteriores fueron utilizados debido a estudios previos de sistematización llevados a cabo en el ITESO [81].

Como se observa en la figura 4.4, la metodología de spin coating llevada a cabo fue, primeramente, adherir el substrato activado al centro del eje de giro del spin coater, tanto para asegurar el correcto depósito de la solución como para tener la estabilidad mecánica de la muestra sobre la plataforma de giro y evitar derrames al iniciar el procedimiento. Una vez colocada y fijada la muestra, se da comienzo al giro a determinadas rpm para posteriormente verter el volumen de la solución polimérica respectiva tomando el tiempo de depósito y detener el giro al concluir este. Finalmente, el solvente sobrante de cada una de las dispersiones poliméricas de PEDOT:PSS/Etilenglicol (agua), es evaporado colocando la película en una placa calefactora a 100°C durante 15 minutos.

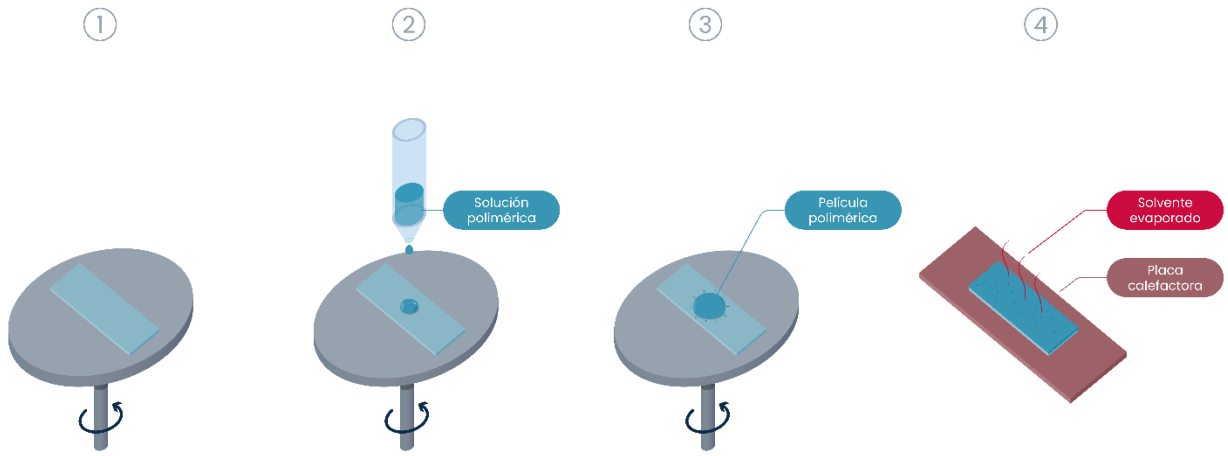


Figura 4.4 *Metodología para el depósito de películas delgadas por spin coating.*

4.2.7 Caracterización óptica

Se utilizó la elipsometría espectroscópica de ángulo fijo como técnica principal de caracterización óptica, con el objetivo de obtener las propiedades ópticas de los polímeros conductores PPy, PEDOT y PEDOT:PSS.

Al ser una técnica de caracterización con alta sensibilidad (0.01 nm), se tomó en cuenta para la medición y simulación computacional la limpieza del substrato, transparencia, posibilidad de óxido, número de capas, tipo de materiales, la naturaleza de sus interfaces y la homogeneidad superficial de la muestra [45-47].

El procedimiento de medición consistió en la colocación de la muestra centrada en la zona de medición a la incidencia del haz de luz. Posteriormente, ajustar la muestra en altura z y en el plano xy mediante tornillos, buscándose la señal máxima. Finalmente, se realizó la medición a un rango espectral a un paso definido.

La elección de un rango espectral de medición es de vital importancia debido a que los fenómenos ópticos/electrónicos que suceden en un material tienen validez para una determinada función dieléctrica a un cierto rango espectral, de esta forma es posible realizar un correcto ajuste de datos. Los rangos espectrales utilizados para cada tipo de muestra se especifican en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 *Rangos espectrales utilizados para los diferentes sistemas.*

Tipo de muestra	Rango espectral utilizado (eV)
Películas delgadas PEDOT:PSS:EG	1.5-4.75
Películas delgadas PPy/PEDOT	1.5-4
Nanotubos PPy/PEDOT	1.5-4.25

Análisis de datos experimentales

Una vez obtenido Ψ y Δ de manera experimental a partir de Is, Ic e Ic', se realizó un análisis de datos extensivo utilizando el software DeltaPsi2 implementado en el equipo para obtener N y ε a través de ellas. Inicialmente, se obtuvieron las pseudo-propiedades ópticas del material en cuestión a través de la ecuación 38 y la ecuación 39. Las pseudo-propiedades ópticas de un material consideran un modelo óptico de un substrato perfectamente homogéneo y de espesor infinito, siendo esta un punto base de la función dieléctrica real del material.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{\varepsilon_i \sin^2\theta_i - N_{ii}N_{tt}}{\varepsilon_i \sin^2\theta_i + N_{ii}N_{tt}} = \frac{\sin^2\theta_i - \cos\theta_i[\,\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_i} - \sin^2\theta_i\,]^{\frac{1}{2}}}{\sin^2\theta_i + \cos\theta_i[\,\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_i} - \sin^2\theta_i\,]^{\frac{1}{2}}} \qquad (38)$$

$$\langle\varepsilon\rangle = \sin^2\theta_i\,[1 + \tan\theta_i \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2\,] \qquad (39)$$

Por otro lado, la determinación del espesor de la película se obtuvo mediante el análisis de la interferencia de la luz a través de la muestra mediante la ecuación 40, sobre la diferencia de fase total para un sistema de película delgada [45-47]. Es posible encontrar más información respecto a ecuaciones de Fresnel consultando el apéndice B.

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda}\sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2\theta_0} \qquad (40)$$

Asumiendo que Δ es la diferencia de fase obtenida experimentalmente se obtendrá la ecuación 41 para d de una diferencia de fase total de 2β.

$$\delta d = \frac{\lambda}{4\pi N_1 \cos\theta_1}\delta\Delta \qquad (41)$$

Modelación óptica

Paralelamente al análisis experimental, se plantearon funciones dieléctricas de los materiales presentes en la muestra para obtener valores de Ψ y Δ teóricos mediante las ecuaciones de Fresnel, siendo esto la denominada modelación óptica [45]. El modelo computacional debe representar la muestra medida como un sistema de capas, considerando un substrato, la capa de material n, interfases y la rugosidad superficial a través de medios efectivos, en conjunto con los espesores de cada capa [45-47]. Una modelación óptica a diferente rango de complejidad estructural es como la mostrada por la figura 4.5.

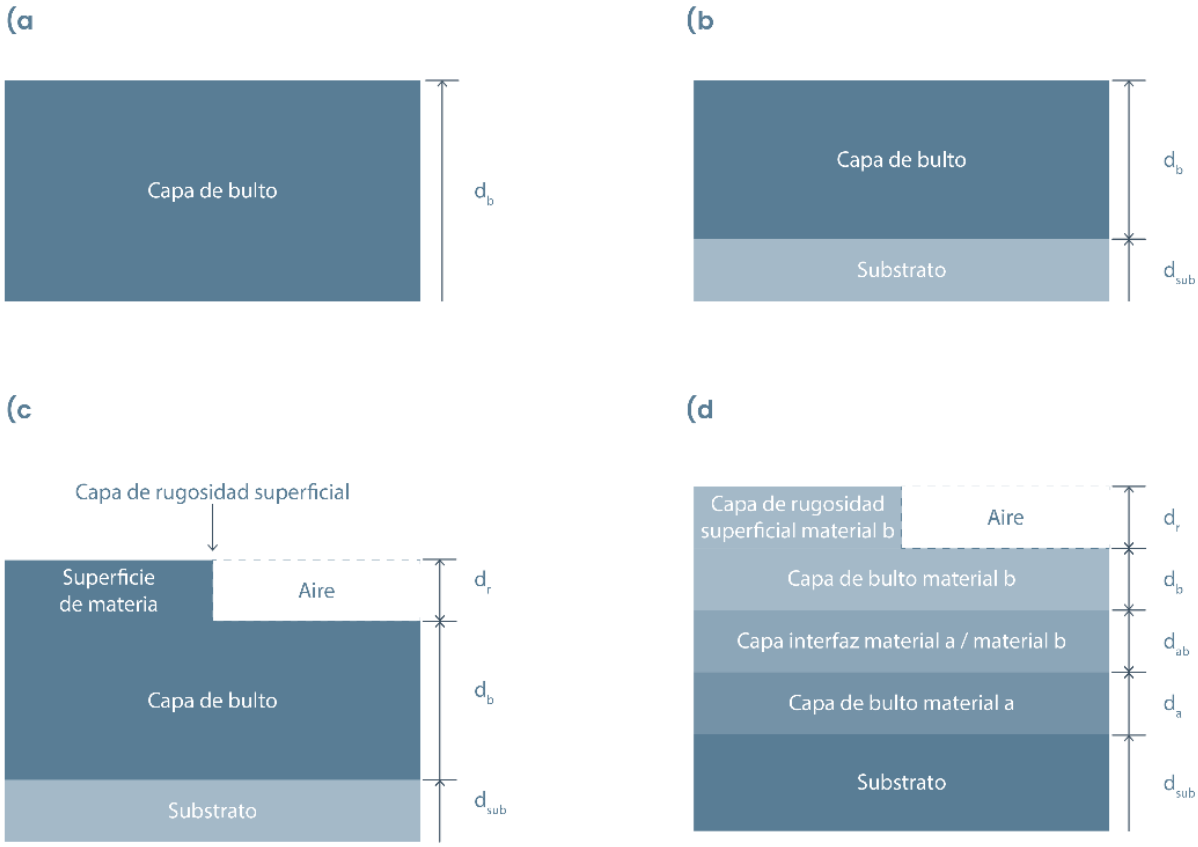


Figura 4.5 *Complejidad estructural de modelos ópticos a) Sistema de bulto b) Sistema simple homogéneo c) Sistema simple rugoso d) Sistema de un compósito rugoso.*

Ajuste de datos

Los datos teóricos obtenidos a través de la modelación óptica fueron contrastados con los medidos experimentalmente, minimizando su diferencia mediante una función de ajuste por medio de algoritmos de optimización iterativos, lo cual finalmente proporciona las propiedades ópticas reales de los materiales [45]. Los algoritmos más comunes son el de Newton-Raphson o el Levenberg-Marquardt, siendo este último el empleado en el estudio debido a su precisión estadística y el estar ya integrado en elipsómetros modernos [45].

El algoritmo de Levenberg-Marquardt de la ecuación 42 busca la aproximación del parámetro χ^2 a 1 [47]. Este es una combinación de dos diferentes métodos de análisis numéricos para la optimización no-lineal, siendo la combinación del método del Hessiano inverso y del método del gradiente [46]. En donde N será el número de datos recolectados, m el número de parámetros de ajuste, ρ_{exp} los datos experimentales tomados a una longitud de onda, ρ_{calc} el cálculo del valor experimental a una longitud de onda, dirigidos por el vector z y finalmente σ es el parámetro de error experimental por puntos.

$$\chi^2(z) = \frac{1}{N-m-1}\sum_{j=1}^{N}\frac{\left[\rho_{exp}(\lambda_j) - \rho_{calc}(\lambda_j, z)\right]^2}{\sigma(\lambda_j)^2} \qquad (42)$$

Tomando por dirección iterativa respecto a su curvatura (Hessiano inverso) α, a la vez que la dirección de ajuste en cuanto a su gradiente β, ambos descritos en función de su vector z, de la forma de las ecuaciones 43 y 44, respectivamente.

$$\beta_k = \frac{1}{2}\frac{\partial \chi^2}{\partial z_k} \qquad (43)$$

$$\alpha_{kl} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial z_k \partial z_l} \qquad (44)$$

Un correcto ajuste refleja el comportamiento del material en el marco de su función dieléctrica. Los errores posibles al buscar la minimización de χ^2vendrán al realizar una medición de Ψ y Δ experimental no precisa, mala elección de función dieléctrica por material o un modelo óptico no adecuado.

La anterior metodología es representada esquemáticamente mediante la figura 4.6.

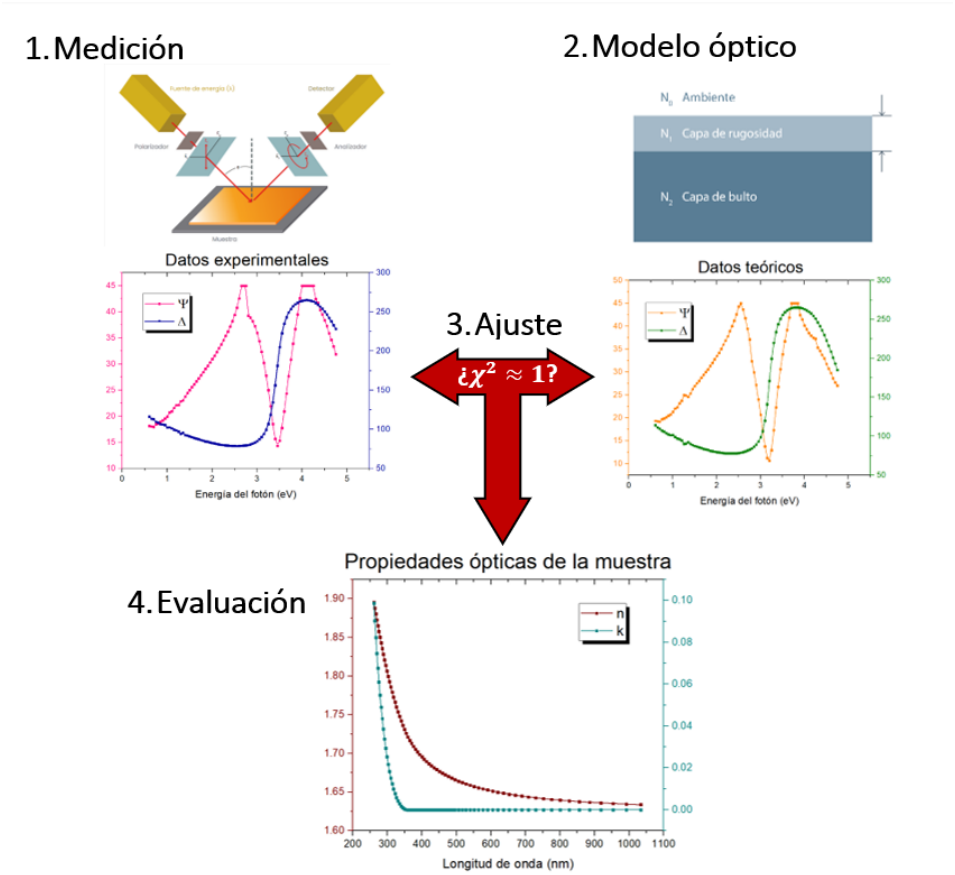


Figura 4.6 *Metodología general de la elipsometría espectroscópica.*

Se realizaron iterativamente los siguientes pasos para cada muestra:

1. Adquisición de datos directamente de la muestra.
2. Selección de funciones dieléctricas para cada capa presente en la muestra.
3. Construcción de un modelo óptico por capas, con una aproximación de su espesor y fracción de volumen en caso de haber compósito que represente la muestra experimental en DeltaPsi2.
4. Utilizar el modelo construido para simular datos teóricos de Ψ y Δ.
5. Comparación de los datos teóricos y los experimentales.
6. Optimización de ajuste de datos teóricos/experimentales con la minimización de $\chi^2 \approx 1$, ajustando los parámetros numéricos del modelo computacional.
7. Extracción de las propiedades ópticas (N y ε), espesores y fracción de volumen capa por capa.

Una vez obtenidos las propiedades ópticas, espesores y fracción volumétrica, se deben analizar la viabilidad teórica de los valores otorgados, así como corroborar mediante otras caracterizaciones los resultados obtenidos.

Procedimiento teórico/experimental utilizado

En el presente estudio debido a razones teóricas obtenidas de la bibliografía y comentadas en el capítulo 3, se seleccionaron las funciones dieléctricas mostradas en la tabla 4.6, para cada material respectivamente.

Tabla 4.6 *Funciones dieléctricas de cada material.*

Material	Relación de dispersión
PPy	Tauc-Lorentz de 1 oscilador
PEDOT	Tauc-Lorentz de 1 oscilador
PEDOT:PSS	Tauc-Lorentz de 1 oscilador
Alúmina	Lorentz de 1 oscilador
Oro	Drude
Plata	Drude
ITO	Drude-Lorentz
Silicio	Tauc-Lorentz de 2 osciladores

Los modelos ópticos construidos son clasificados de acuerdo con su composición estructural, esto debido a la complejidad de armado computacional y las capas que estos presentan como se observó en la figura 4.6. Los componentes de cada modelo son los que se muestran en la tabla 4.7 y 4.8.

Tabla 4.7 *Modelado óptico utilizado para los sistemas de películas delgadas propuestos.*

Clasificación	Componentes de modelo
Película delgada	1. Substrato 2. Polímero 3. Rugosidad: aire/polímero
Multicapas de películas delgadas	1. Substrato 2. Polímero a 3. Interfaz: polímero a/polímero b 4. Polímero b 5. Rugosidad: aire/polímero b

Tabla 4.8 *Modelado óptico utilizado para los sistemas de nanotubos propuestos.*

Clasificación	Componentes de modelo
Nanotubos	1. Substrato metalizado 2. Interfaz: membrana/metalizado 3. Interfaz: membrana/polímero 4. Rugosidad: aire/polímero
Multicapas de nanotubos	1. Substrato metalizado 2. Interfaz: membrana/metalizado 3. Interfaz: membrana/polímero a 4.Interfaz: membrana/polímero a/polímero b 5. Interfaz: membrana/polímero b 6. Rugosidad: aire/polímero b

La rugosidad superficial y las interfaces fueron construidas como un medio efectivo de Bruggerman con una mezcla aleatoria en volumen debido a la naturaleza de las síntesis realizadas, la modificación estructural esperada por el dopaje, el confinamiento en forma de las membranas y la complejidad computacional de los sistemas. La construcción esquemática de los modelos ópticos construidos se muestra en las figuras 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11.

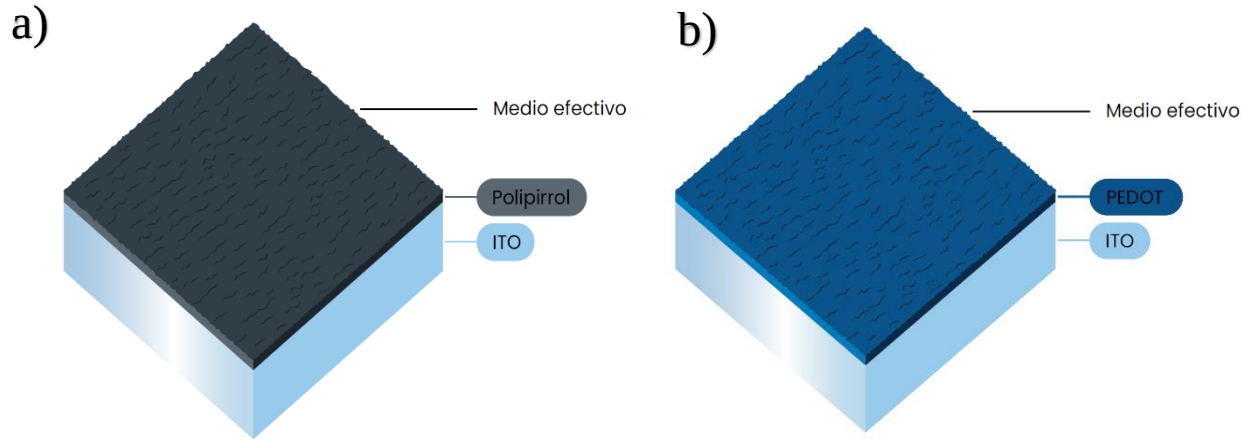


Figura 4.7 *Modelo óptico de películas delgadas: substrato, polímero, rugosidad a) PPy b) PEDOT.*

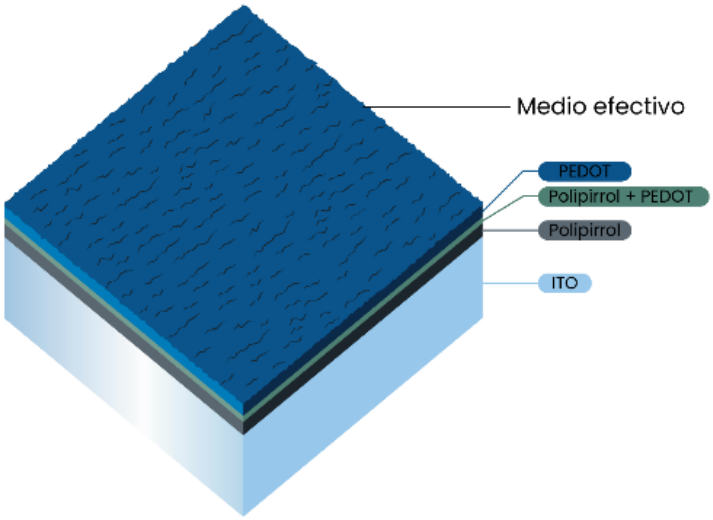


Figura 4.8 *Modelo óptico de un sistema multicapa PPy/PEDOT: substrato, PPy, interfaz PPy/PEDOT*, rugosidad PEDOT.

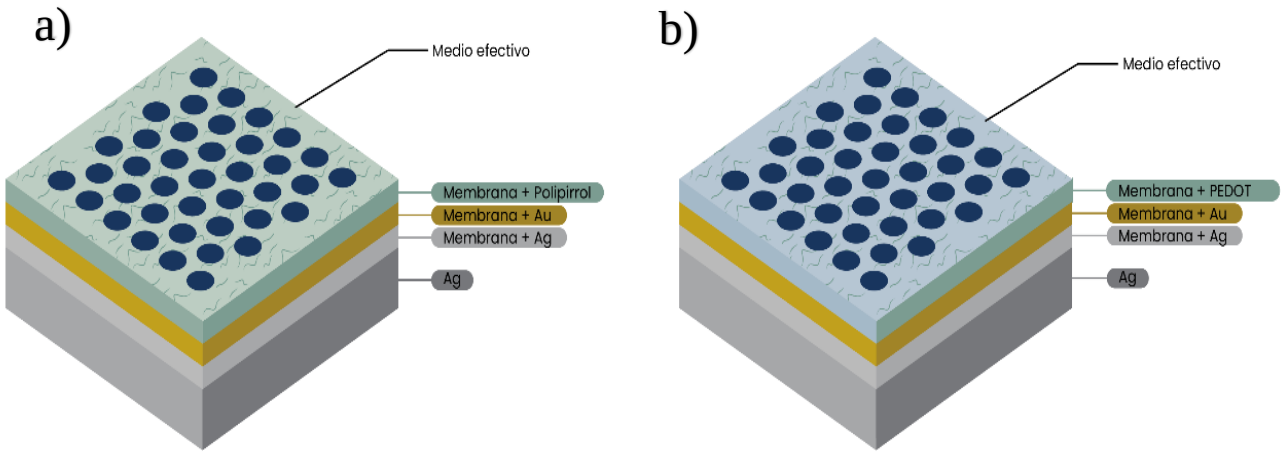


Figura 4.9 *Modelo óptico de sistema de nanotubos ordenados simples: substrato metalizado, membrana metalizada, membrana con polímero, rugosidad a) PPy b) PEDOT.*

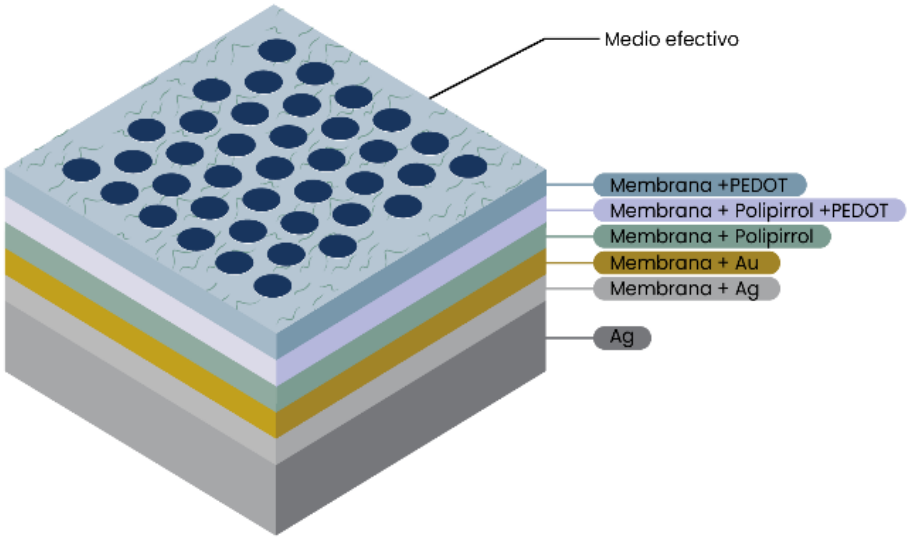


Figura 4.10 *Modelo óptico de sistema de nanotubos ordenados multicapa PPy/PEDOT: substrato metalizado, membrana metalizada, membrana con PPy, interfaz membrana PPy/PEDOT, rugosidad PEDOT.*

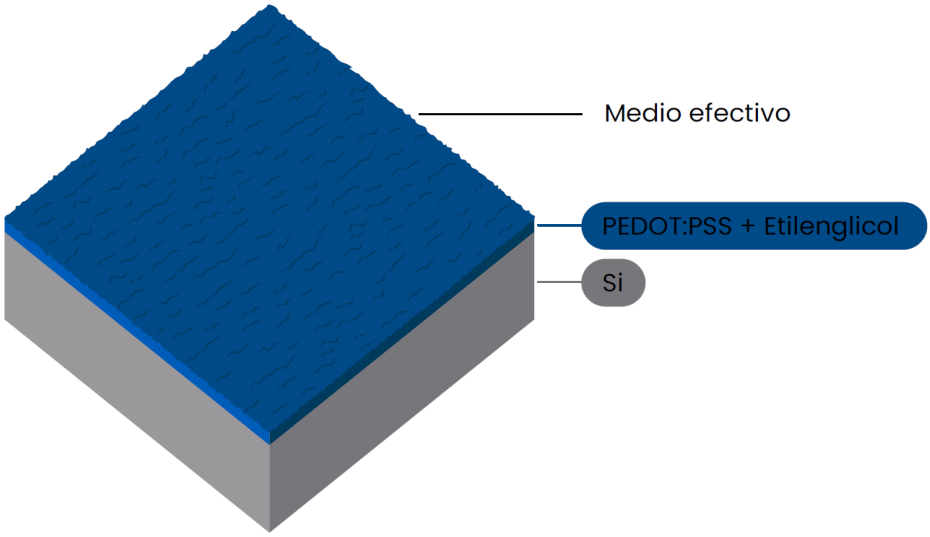


Figura 4.11 *Modelo óptico de película delgada PEDOT:PSS:EG: substrato, PEDOT:PSS:EG, rugosidad.*

4.2.8 Microscopía electrónica (SEM) y atómica (AFM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue utilizada como caracterización morfológica y de composición química mediante la espectroscopía de energía dispersiva (EDS) integrada de los nanotubos y películas delgadas electropolimerizadas. La preparación de las muestras se realizó de la siguiente manera:

Películas delgadas electropolimerizadas (PPy, PEDOT)

- Se desprendió la película de su substrato y se fijaron utilizando cinta de carbono doble cara.
- Se utilizó a alto vacío y voltajes medios (entre 10 y 15 kV)

Nanotubos poliméricos (PPy, PEDOT)

- Se disolvió la membrana utilizando la metodología descrita en las subsecciones anteriores.
- Se utilizó cinta de carbono doble cara para la fijación de la muestra.
- Se utilizó a alto vacío y voltajes altos (entre 15 y 20 kV).

Por otro lado, la microscopía de fuerza atómica (AFM) fue empleada como caracterización de rugosidad superficial y de medición de espesor de las películas delgadas sintetizadas por spin coating y las electropolimerizadas. La preparación y medición de las muestras se realizó con los siguientes parámetros:

Películas delgadas mediante spin coating (PEDOT:PSS)

- Se realizó la medición en modo contacto a un voltaje de 3V.
- Se removió una sección de la película utilizando un isopo con agua destilada, para obtener un "escalón".
- Se realizaron las mediciones de espesor en el borde de la película junto al escalón, además de la rugosidad superficial a un barrido de $80 \times 80\ \mu m$.

Películas delgadas electropolimerizadas (PPy, PEDOT)

- Se realizó la medición en modo contacto a un voltaje de 3V.
- Se removió una sección de la película utilizando la fricción mecánica con una punta de diamante, para obtener un "escalón".
- Se realizaron las mediciones de espesor en el borde de la película junto al escalón, además de la rugosidad superficial a un barrido de $80 \times 80\ \mu m$.

4.2.9 Caracterización eléctrica por 4 puntas

Con el objetivo de obtener la resistencia de hoja y la conductividad de las películas delgadas poliméricas obtenidas por los métodos de síntesis expuestos anteriormente, se realizó la caracterización eléctrica por medio del método Kelvin o de 4 puntas (o en su defecto, de 2 puntas) utilizando una fuente de unidad y medida (SMU) con el software "I vs V 2-4 wires" desarrollado por el departamento de Matemáticas y Física (MAF).

El procedimiento experimental, consiste en:

1. Calibración del sistema colocando las puntas a una distancia equidistante entre ellas y a una misma altura.
2. Colocación del sistema (4 o 2 puntas, según cada caso) haciendo contacto con la muestra.
3. Medición de la resistencia manualmente utilizando la misma SMU, corroborando la correcta colocación de la muestra y las puntas.
4. Uso del software "I vs V 2-4" para la obtención de la gráfica I vs V, utilizando valores de medición de corriente y voltaje adecuados para el tipo de muestra.

El montaje y calibración del sistema experimental anteriormente comentado se muestra en la figura 4.12.

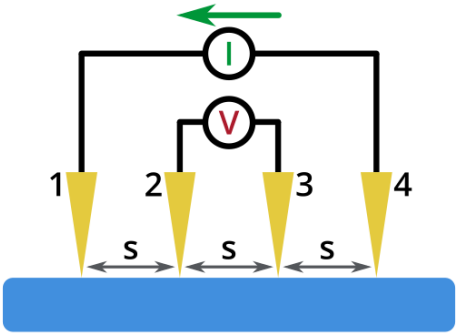


Figura 4.12 *Principio operacional del método de 4 puntas: Circuito externo-circula corriente, circuito interno: en paralelo con un voltímetro.*

Los valores de compliance, voltaje y corriente (en amplitud) que fueron utilizados se obtuvieron de trabajos de investigación previos de ITESO sobre polímeros conductores, [81]. En el presente estudio se utilizaron ambos modos de medición (2 y 4 puntas) debido a la diferencia de tamaños de muestra obtenidos, en la tabla 4.8 se muestra el tipo de medición eléctrica realizada para cada clasificación de películas delgadas sintetizadas.

Tabla 4.9 *Método de caracterización eléctrica empleado para los sistemas.*

Tipo de muestra	Substrato	Modo de caracterización
Películas delgadas electropolimerizadas	ITO	2 puntas
Películas delgadas mediante spin coating	Si y Vidrio	4 puntas

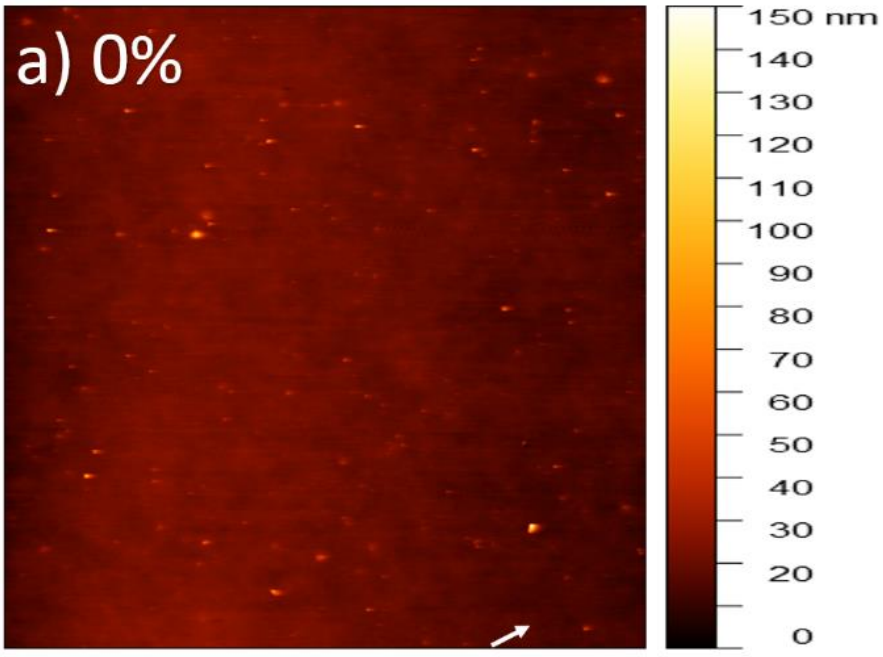
Capítulo 5. Resultados

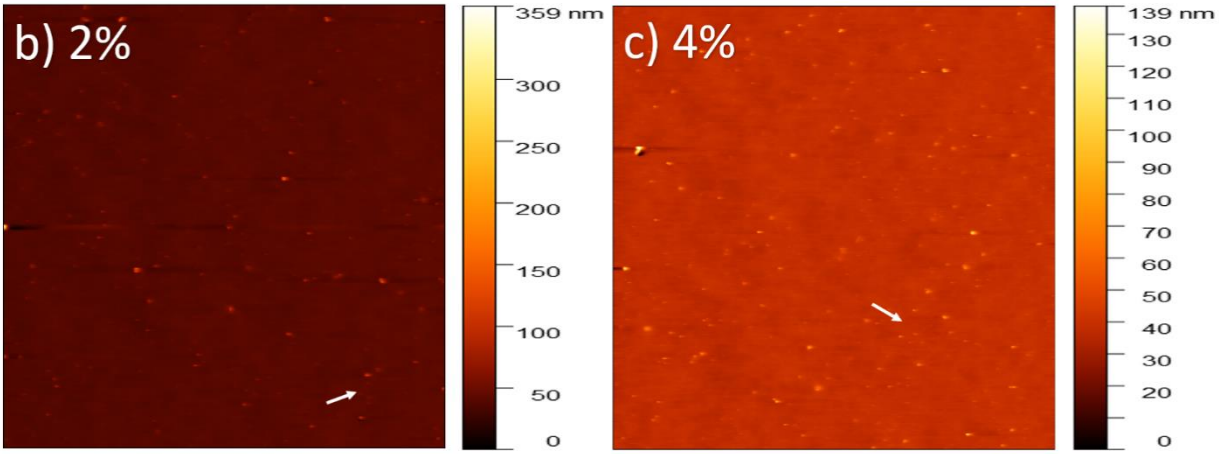
5.1 Películas delgadas de PEDOT:PSS

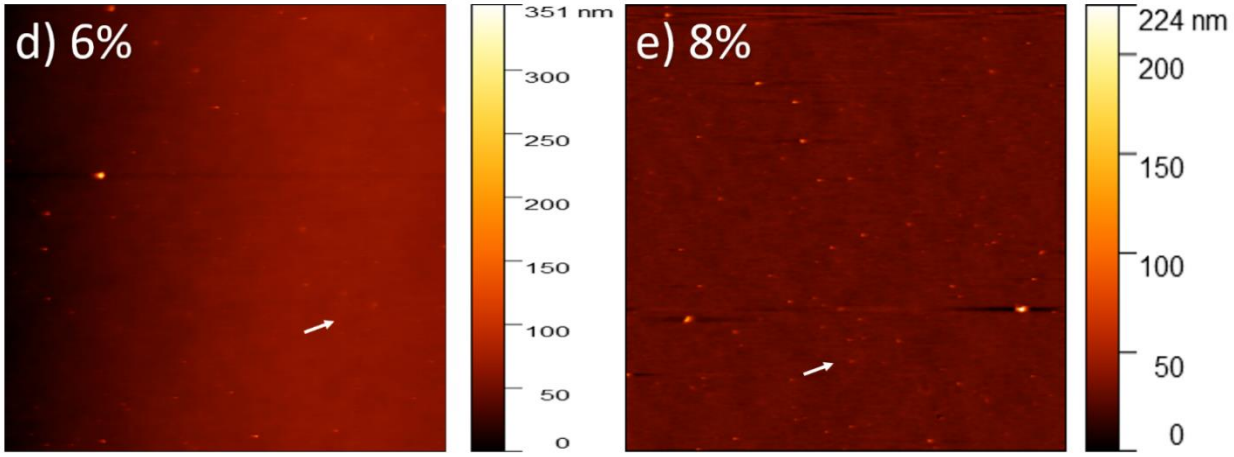
En esta sección se presentan los resultados obtenidos del sistema PEDOT:PSS:EG. Para mayor claridad, se presenta primero la caracterización morfológica de las muestras, mediante AFM. De manera concreta se obtuvieron la rugosidad y el espesor de las muestras, parámetros fundamentales para la discusión del estudio elipsométrico, presentado en subsecciones siguientes.

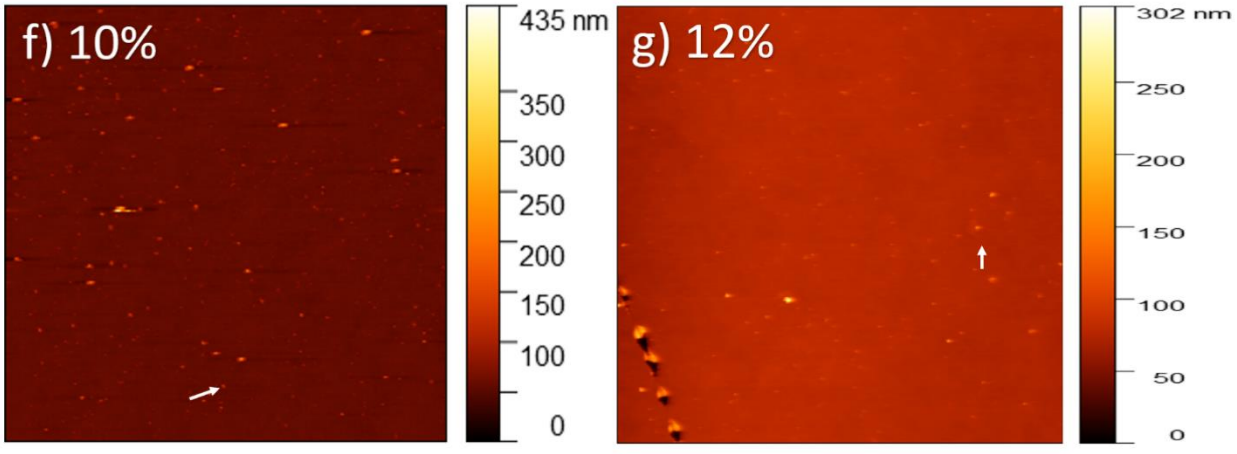
5.1.1 Propiedades morfológicas

En la figura 5.1, se presentan las imágenes de la superficie obtenidas por medio del AFM de las películas delgadas listadas en la tabla 4.4. Todas las películas mostraron 2 zonas morfológicas, una de zona lisa y otra de esferas tipo core-shells formados por el dopaje, con un núcleo de PEDOT y coraza de PSS^- [19, 39]. Conforme al incremento de dopaje hasta el 10% se observó una mayor aglomeración de core-shells, a partir del cual (figura 5.1f) se presenta una separación entre estas aglomeraciones con un rango mayor de áreas lisas.




b) 2%
359 nm
300
250
200
150
100
50
0
c) 4%
139 nm
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0


d) 6%
351 nm
300
250
200
150
100
50
0
e) 8%
224 nm
200
150
100
50
0


f) 10%
435 nm
350
300
250
200
150
100
0
g) 12%
302 nm
250
200
150
100
50
0

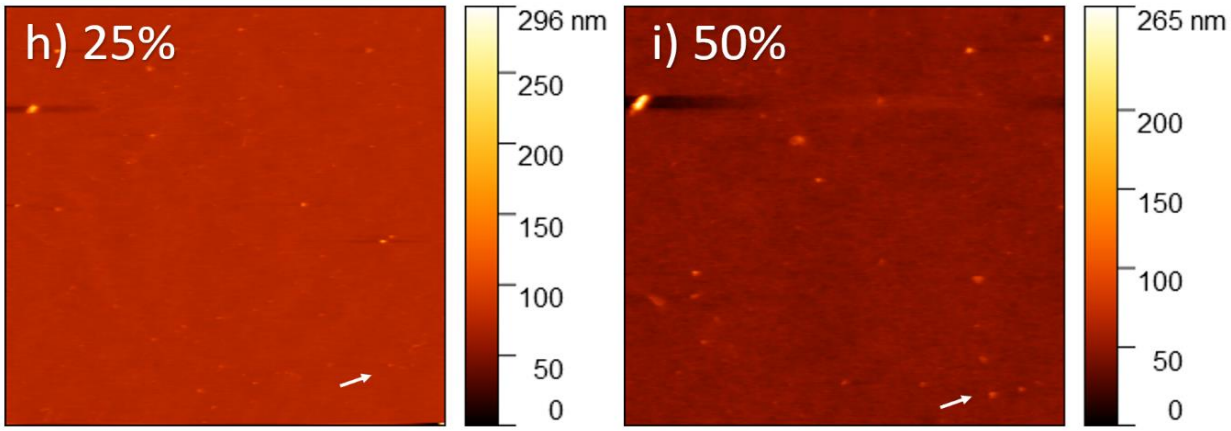
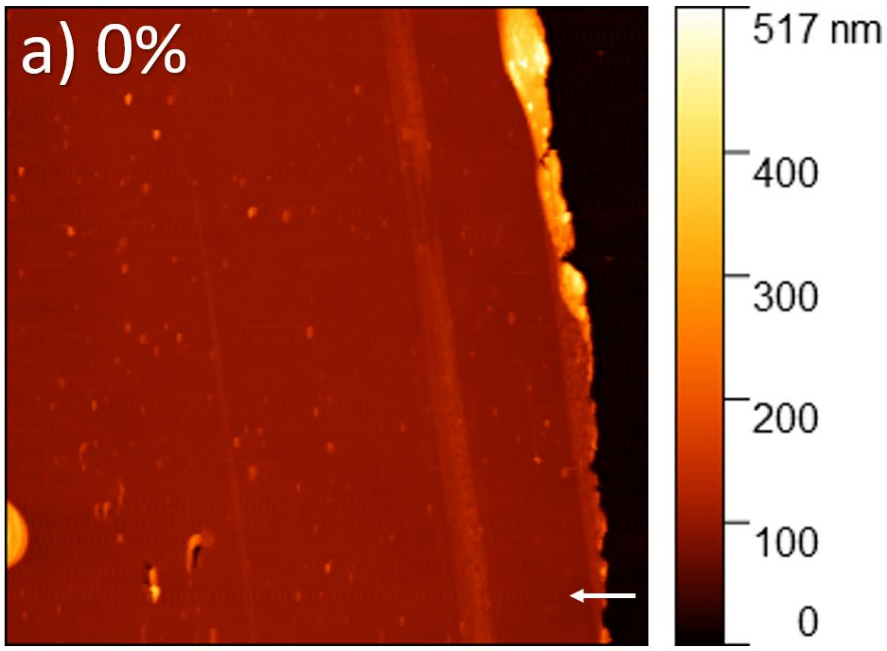
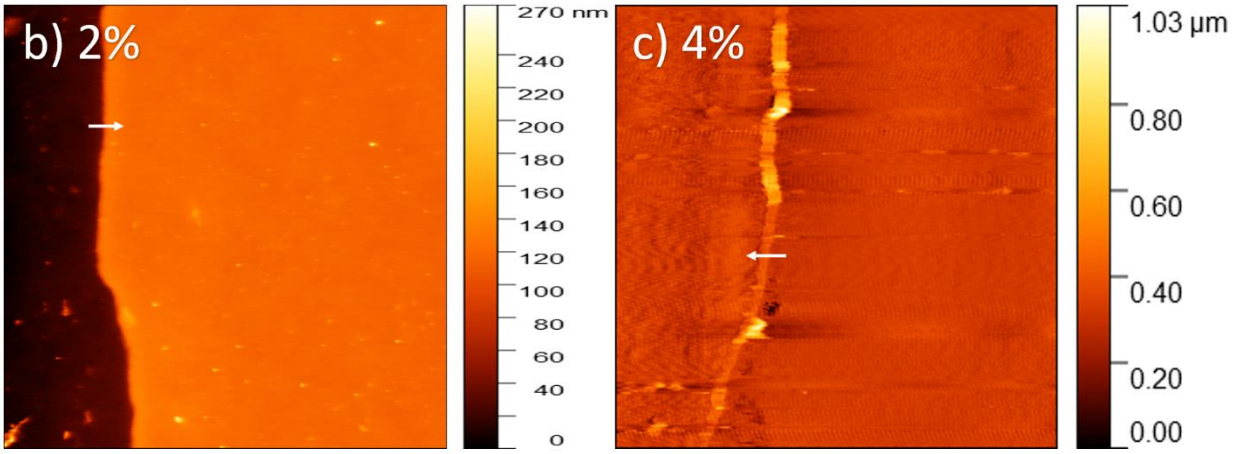
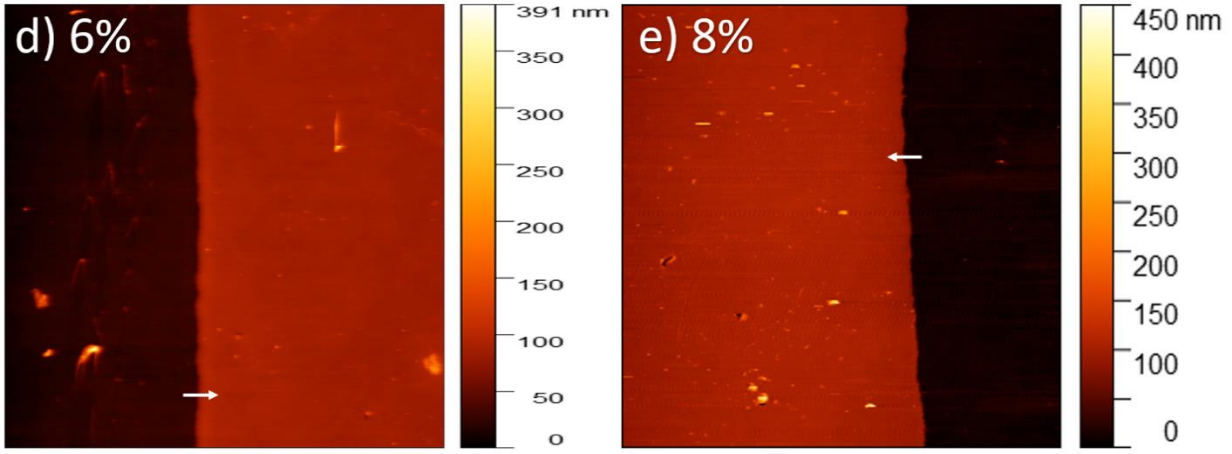


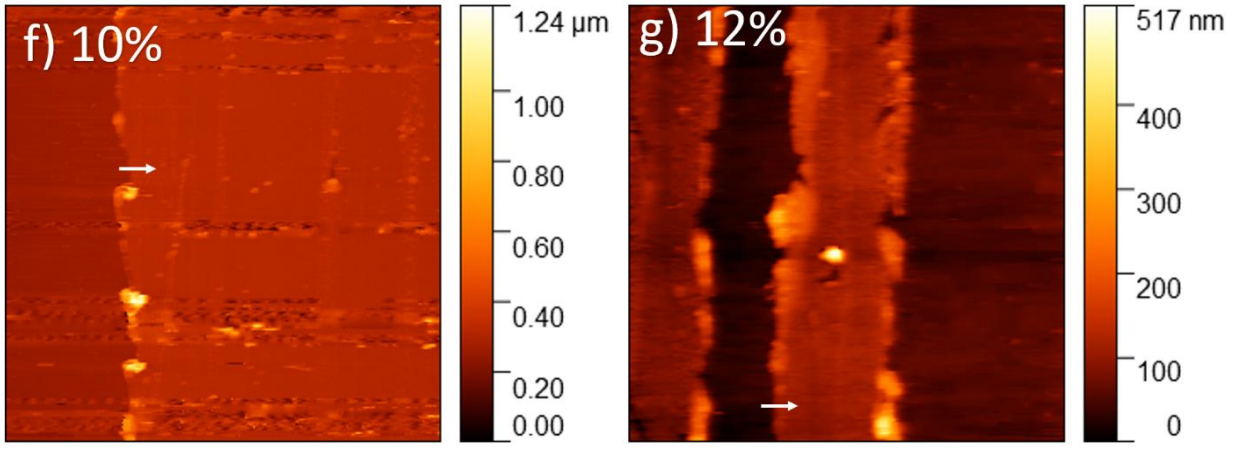
Figura 5.1 *Aglomeración de core-shells en la superficie de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje a) 0% b) 2% c) 4% d) 6% e) 8% f) 10% g) 12% h) 25% i) 50%.*

Por otro lado, los espesores obtenidos se muestran en la figura 5.2. En donde se observan espesores reales por debajo de los 100 nm para todas las películas, resaltándose la zona próxima al escalón con un doblez causado por la remoción con agua de varias veres el tamaño del espesor, así como se muestra una baja presencia de core-shells para todos los porcentajes de dopaje debido a que el escalón se realizó al extremo de la película y es donde hubo remoción con agua.




b) 2%
270 nm
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
0
c) 4%
1.03 µm
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00


d) 6%
391 nm
350
300
250
200
150
100
50
0
e) 8%
450 nm
400
350
300
250
200
150
100
0


f) 10%
1.24 µm
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
g) 12%
517 nm
400
300
200
100
0

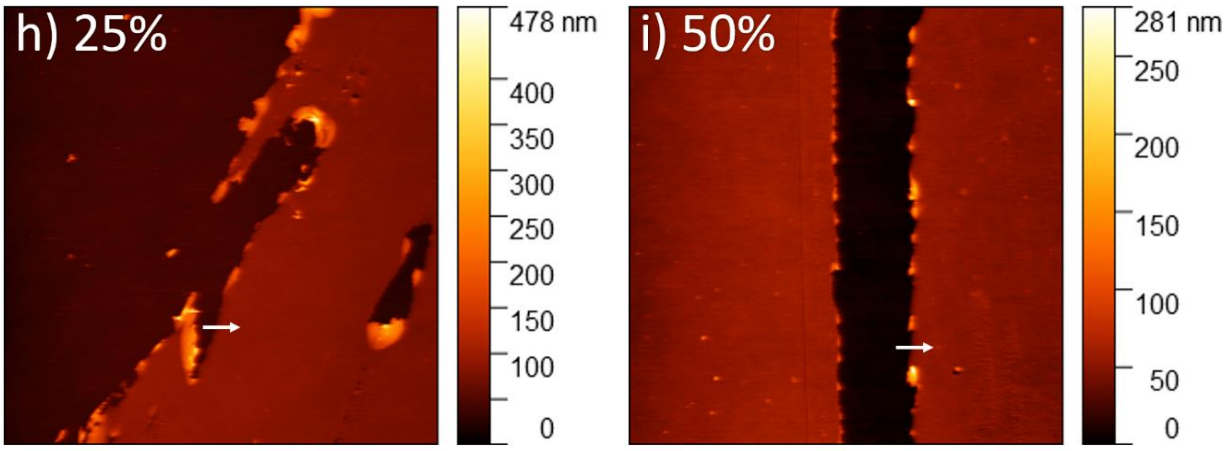


Figura 5.2 *Variación en el espesor de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje a) 0% b) 2% c) 4% d) 6% e) 8% f) 10% g) 12% h) 25% i) 50%.*

Las distintas mediciones realizadas del espesor, rugosidad de zonas lisas y de los distintos core-shells, ejemplificadas con las flechas de las figuras 5.1 y 5.2, fueron contrastadas con las obtenidas teóricamente mediante elipsometría, como se muestra en la tabla 5.1, en donde se encontró similitud entre los resultados para ambas técnicas, con una diferencia máxima de 5 nm en cuanto al espesor total y de 7 nm entre la rugosidad de medio efectivo y los core-shells medidos, ambas diferencias contempladas por el modelo elipsométrico. Por lo que los modelos utilizados en la elipsometría son precisos, repetibles y reflejan la verdadera naturaleza de las muestras.

Tabla 5.1 *Comparativa entre los espesores y rugosidades obtenidos en AFM y elipsómetro para películas delgadas de PEDOT:PSS:EG.*

Porcentaje de dopaje	AFM			Elipsómetro	
	Rugosidad core shells [nm]	Rugosidad [nm]	Espesor total [nm]	Rugosidad superficial [nm]	Espesor total [nm]
0%	12	2	77	15±3	76±5
2%	46	3	98	53±4	97±4
4%	14	3	76	16±2	75±4
6%	11	2	75	13±4	74±5
8%	18	4	74	21±4	73±3
10%	38	3	98	37±6	96±5

Porcentaje de dopaje	AFM			Elipsómetro	
	Rugosidad core shells [nm]	Rugosidad [nm]	Espesor total [nm]	Rugosidad superficial [nm]	Espesor total [nm]
12%	8	5	64	7 ± 3	63 ± 5
25%	29	2	62	33 ± 6	62 ± 8
50%	32	2	58	35 ± 2	58 ± 3

La evolución del espesor y rugosidad al aumentar el porcentaje de dopaje en ambas técnicas, se muestran en las gráficas de la figura 5.3. De manera general, se observaron 3 rangos de dominios de espesores, los más bajos sobre los 60 nm (12%,25%,50%), los intermedios de 70 nm (0%, 4%, 6%, 8%) y los de mayores espesores sobre los 90 nm (2% y 10%). Particularmente, se observa un aumento en el espesor y rugosidad en la muestra del 2% con respecto al 0%. Seguidamente, se tiene una disminución progresiva en espesor (en los 70 nm) conforme se aumenta el dopaje hasta otro incremento en el 10%. A partir del 10% se muestra una disminución drástica en el espesor conforme crece el porcentaje de dopaje. Por otro lado, la rugosidad de estas últimas muestras de mayor porcentaje de dopaje (25% y 50%) es similar a las de porcentajes del 2% o 10%, siendo estos puntos de dopaje la principal diferencia en la tendencia de evolución entre la rugosidad y el espesor.

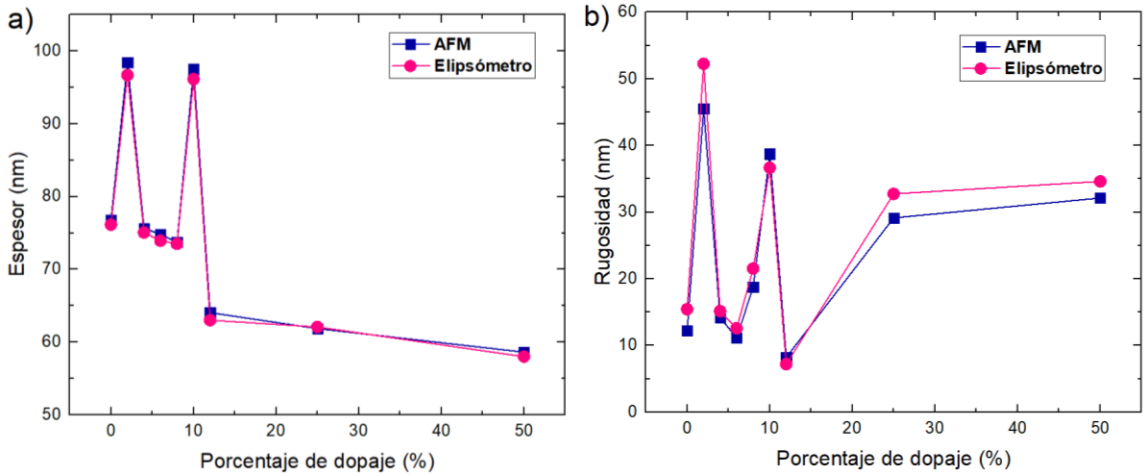


Figura 5.3 *Contraste morfológico AFM/elipsómetro obtenido de PEDOT:PSS:EG al variar el porcentaje de dopaje a) Espesor b) Rugosidad.*

La evolución morfológica se debe a que al agregar etilenglicol, las regiones core-shell se se reducen ya que este separa el exceso de PSS^-del PEDOT mediante puentes de hidrógeno, pasando de una morfología enrollada a una plana, provocando que la distancia efectiva entre los dominios de PEDOT:PSS se vea disminuida, disminuyendo el espesor.

El exceso de etilenglicol en porcentajes altos de dopaje provocará la separación excesiva de estos dominios conductores (a partir del 12%), alejándolos entre sí al contar con menor cantidad de cadenas de PEDOT, lo que provoca múltiples defectos inter granulares y una mala homogenización general del sistema. De manera particular, la similitud entre el espesor de las muestras del 2% y 10% es causada por diferentes motivos, ya que por un lado en la muestra del 2% es posible que se deba a la baja cantidad de agente dopante, teniendo por consecuencia una mezcla no homogeneizada con el PEDOT:PSS, mientras que en el caso de la del 10% se debe a la aglomeración máxima efectiva de core-shells.

Complementariamente, se observará que para las muestras con mayor dopaje (25% y 50%) la rugosidad, es significativamente mayor a la 12%, que posee un espesor similar, posiblemente causado por el exceso de etilenglicol, en acuerdo con la teoría de defectos interdominios.

La evolución de la presencia polimérica en la rugosidad superficial a diferente porcentaje de dopaje se presenta en la gráfica de la figura 5.4, utilizando un medio efectivo de Bruggerman de PEDOT:PSS y aire. Se observa que la presencia de polímero crece a razón del aumento de dopaje debido a la aglomeración de core-shells hasta un punto óptimo en el 10% de máxima presencia polimérica. Este porcentaje se ve disminuido abruptamente al siguiente porcentaje de dopaje (12%) debido al punto de saturación de etilenglicol añadido, en el cual existe una separación de dominios conductores y por lo tanto la muestra será aparentemente menos rugosa. Sin embargo, al aumentar el dopaje y debido a la mala separación de fases y conformación de película adecuada (reflejado en defectos y rugosidades discutidas) la presencia polimérica volverá a incrementar.

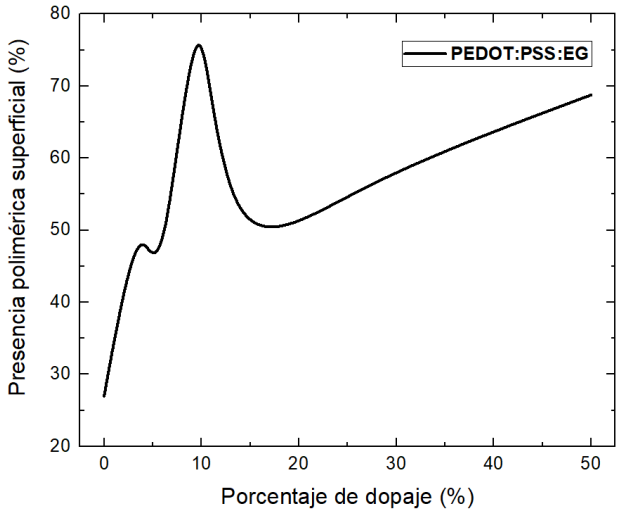


Figura 5.4 *Evolución de la presencia polimérica en el medio efectivo de Bruggerman a diferente porcentaje de dopaje.*

5.1.2 Propiedades ópticas

Los espectros de la reflectancia a 70° obtenidos a través de la elipsometría se muestran en la gráfica de la figura 5.5. Las muestras que mayor reflectancia muestran son las películas de menores espesores (50%, 25%, 12%) de 60 nm, seguido de las de espesores más grandes y rugosas (2%,10%) de 90 nm y finalmente, las que menos reflejan y con un mayor corrimiento al rojo son las de espesores/rugosidades intermedias (8%, 4%, 6%, 0%) de 70 nm.

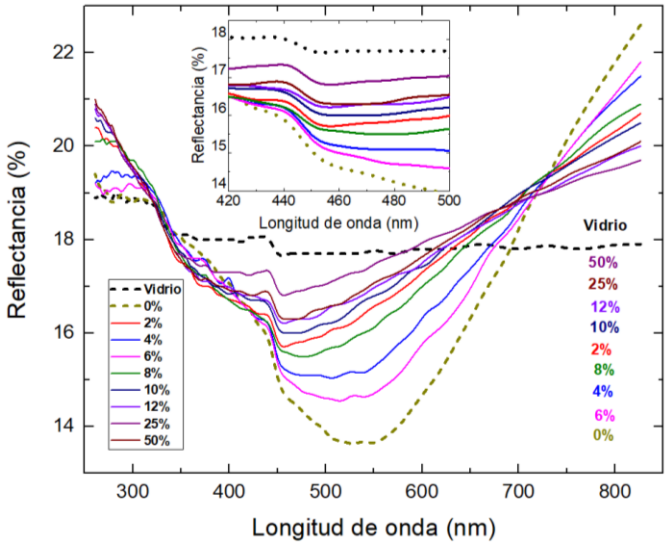


Figura 5.5 *Variación de la reflectancia a 70° de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje-Inset de la región violeta/azul.*

Este desplazamiento en la reflectancia podría ser consecuencia de mecanismos de reflectancia difusa más pronunciados debido al cambio morfológico que sufre la estructura al doparse, como se comentó anteriormente. Por lo tanto, este desplazamiento al rojo es relacionado con los espesores y morfología de las películas delgadas en lugar de su porcentaje de dopaje, aun cuando la similitud en algunos espesores se debe a distintas razones, como el caso de las muestras del 2% y 10%, como se comentó en la subsección anterior.

A partir de la metodología comentada en el capítulo anterior sobre la elipsometría espectroscópica, se obtuvieron las χ^2 mostradas en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 χ^2 *mínima obtenida para películas delgadas de PEDOT:PSS:EG.*

Porcentaje de dopaje	χ^2	**Porcentaje de dopaje**	χ^2	**Porcentaje de dopaje**	χ^2
0%	1.43	6%	1.25	12%	1.53
2%	0.65	8%	0.88	25%	2.26
4%	1.29	10%	1.8	50%	0.56

En la anterior tabla se observa un procedimiento de fitting adecuado con una $\chi^2 \approx 1$ del modelo óptico planteado de la figura 4.12, por lo que los resultados presentados a continuación si cumplen con la validez estadística de acuerdo con la metodologíacomentada.

El índice de refracción N y su evolución al aumentar el dopaje se muestra en las gráficas de la figura 5.6. La variación observada en la parte real n se debe a la diferencia de espesores (y por lo tanto, densidad) de las películas delgadas en su constitución morfológica [45-47]. Por un lado, en el espectro visible, el índice de refracción n tendrá valores más altos en las películas más dopadas, esto se piensa que es debido a la constitución rugosa con defectos, consecuencia de la separación de fases. Para las demás películas, la aglomeración de core-shells afectará la densidad total de la película y se encontrará también una relación en conjunto a la rugosidad de cada muestra. Particularmente, se cumple el primer criterio (espesor) para las muestras 0%, 2%, 8% y 12% en valor descendente de n conforme el espesor disminuye y por otro lado, se piensa que el segundo criterio (rugosidad) toma relevancia para la muestra óptima del 10%, seguida de las muestras de 4% y 6%. Por otro lado, en el coeficiente de extinción k se encuentra que, en el espectro visible, la absorción máxima la tendrá la muestra del 10%, seguida de la del 8%, 6%, 4%,12%,2%,0%, 25% y finalmente 50%; teniendo esto una relación directa en la tendencia con el valor de bandgap obtenido, el cual se comentará en subsecciones siguientes.

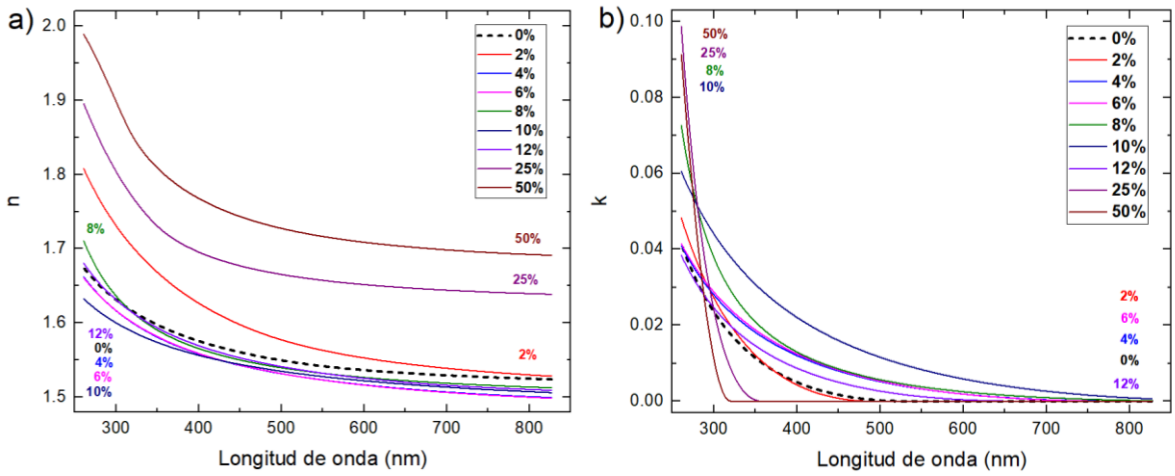


Figura 5.6 *Variación en el índice de refracción de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje a) n b) k.*

A partir del coeficiente de extinción k obtenido, se calculó el coeficiente de absorción α respectivo para cada dopaje mostrado en la figura 5.7 utilizando la ecuación 7. Al estar relacionado directamente con k tendrá la misma evolución en relación con el porcentaje de dopaje mencionado anteriormente, teniendo la relación directa con el valor de bandgap.

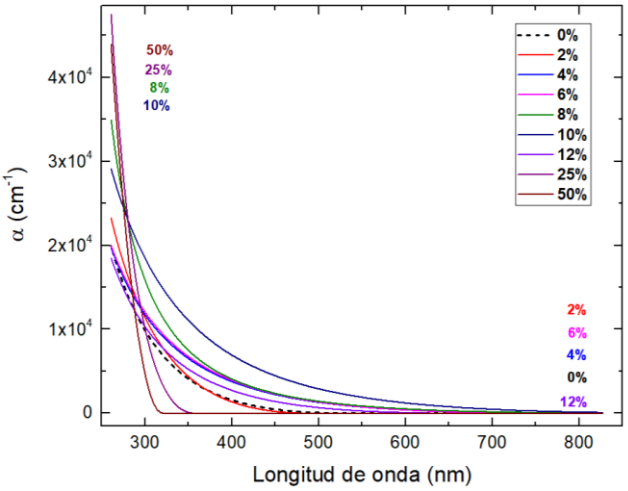


Figura 5.7 *Variación en el coeficiente de absorción α de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje.*

Por otro lado, la función dieléctrica de parte real ε_1 e imaginaria ε_2 se encuentran en las gráficas de la figura 5.8. La parte real ε_1 seguirá la misma tendencia con respecto a n en orden de porcentajes, pero teniendo relación a los fenómenos de polarización, tomando en cuenta que al estar saturado de EG se obtendrá otro compósito. Mientras que, la parte imaginaria ε_2 tendrá la misma tendencia que k, bajo diferente perspectiva, principalmente tomando en cuenta las transiciones inter-banda que toman lugar a diferentes valores, causadas por la absorción.

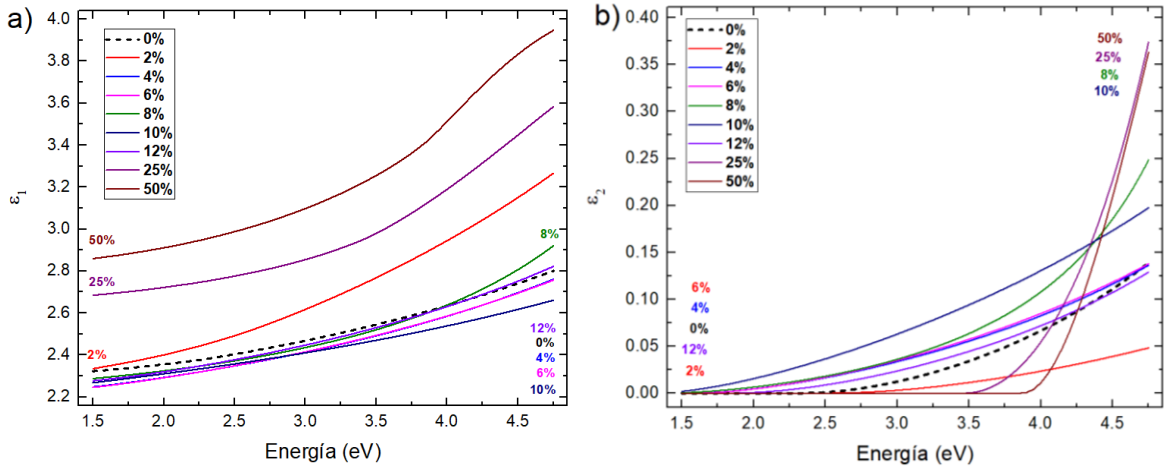
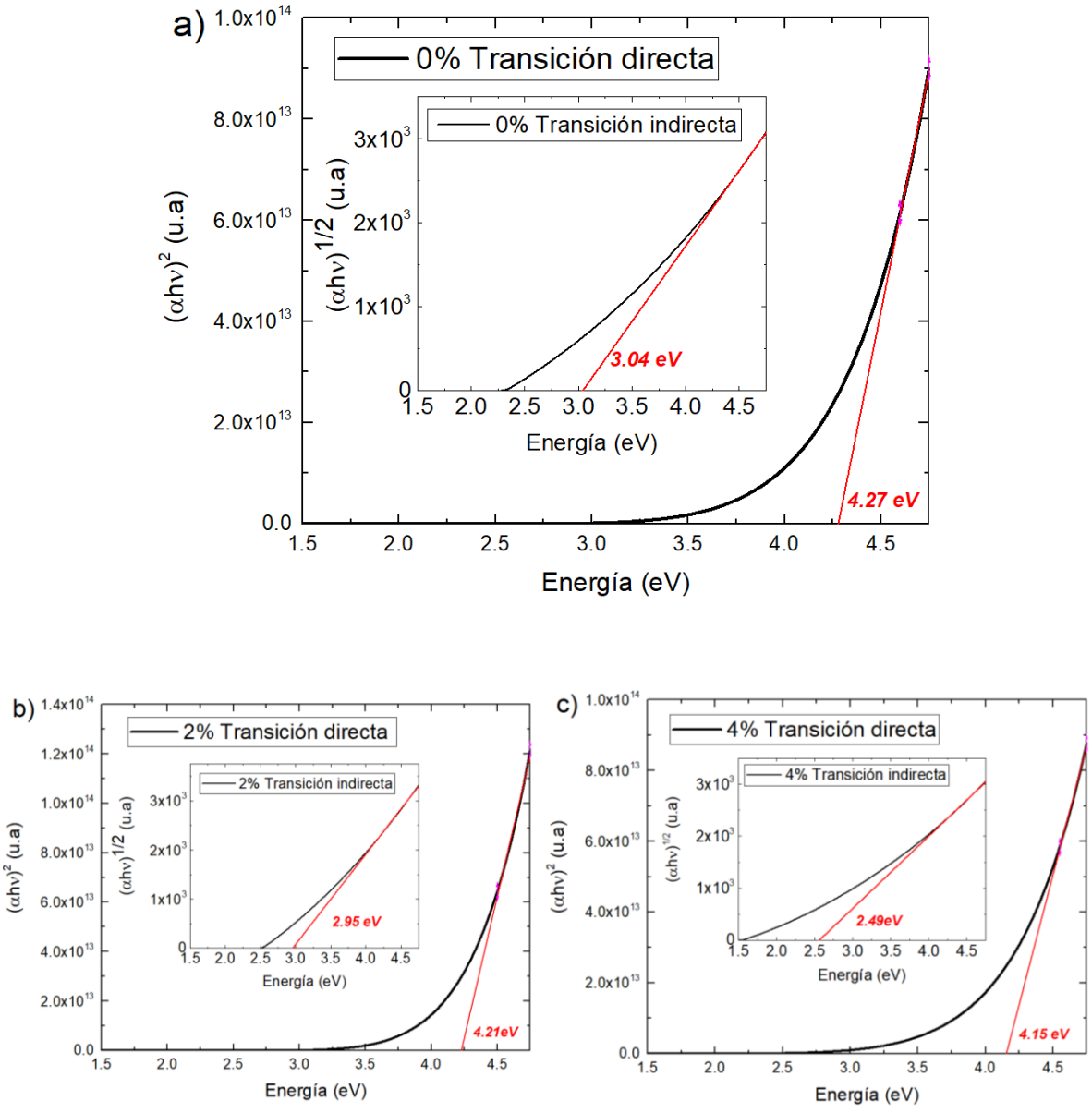


Figura 5.8 *Variación en la función dieléctrica de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje a) Parte real b) Parte imaginaria.*

5.1.3 Propiedades electrónicas

A partir de la relación de dispersión de Tauc-Lorentz y ε_2, se obtuvo el valor de bandgap mientras que, la naturaleza de la transición se obtuvo a partir de la metodología de Tauc (véase apéndice C) utilizándose el coeficiente de absorción α obtenido del coeficiente de extinción k para cada muestra de PEDOT:PSS. Las gráficas de Tauc obtenidas para transiciones de banda directas e indirectas (ambas teniendo transiciones permitidas) de cada muestra se visualizan en la figura 5.9 y sus insets, respectivamente.



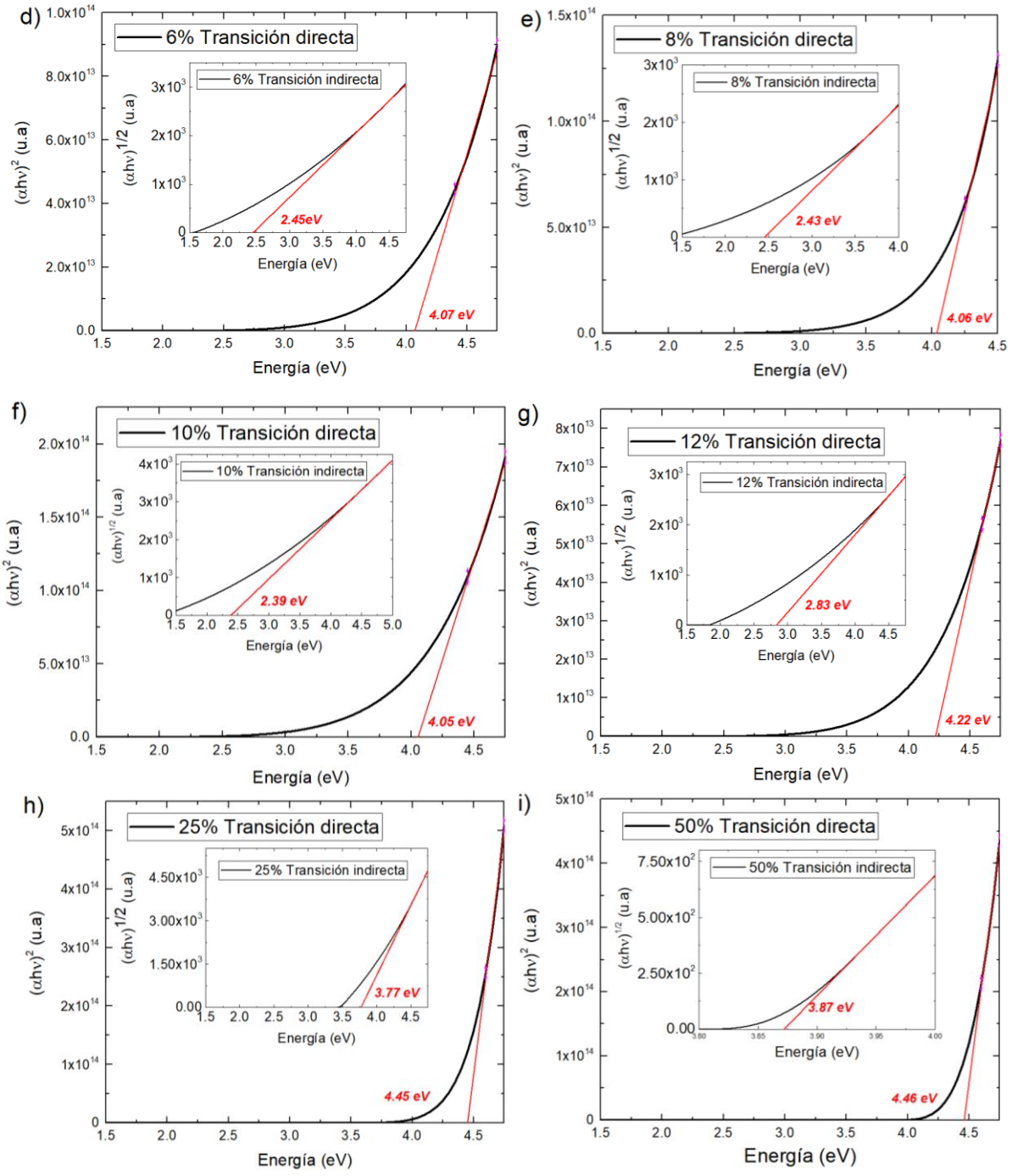


Figura 5.9 *Gráficas de Tauc con valores de bandgap para películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a diferente porcentaje de dopaje, mostrando los valores de las transiciones directas permitidas a) 0% b) 2% c) 4% d) 6% e) 8% f) 10% g) 12% h) 25% i) 50%- Inset de transiciones indirectas permitidas.*

Los valores obtenidos de la anterior metodología se muestran sintetizados en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 *Valores de bandgap directo e indirecto obtenidos de películas delgadas de PEDOT:PSS:EG.*

Porcentaje de dopaje	Bandgap directo [eV]	Bandgap indirecto [eV]
0%	4.27	3.04
2%	4.21	2.95
4%	4.15	2.56
6%	4.07	2.45
8%	4.05	2.43
10%	3.99	2.39
12%	4.22	2.83
25%	4.45	3.77
50%	4.46	3.87

De manera general, las transiciones indirectas presentes en el PEDOT:PSS son de menor valor a las transiciones directas permitidas, esto debido al acercamiento entre bandas al cambiar de momento K, [24]. La modulación del bandgap directo e indirecto del PEDOT:PSS al doparse con etilenglicol a diferente porcentaje, se muestra a través de las gráficas de la figura 5.10.

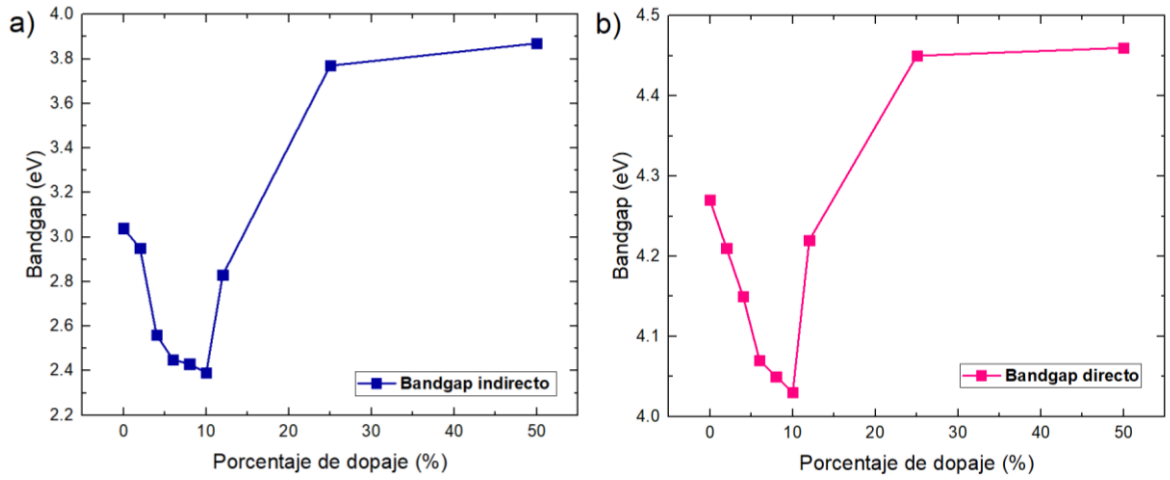


Figura 5.10 *Modulación del valor de bandgap a diferente porcentaje de dopaje en películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a) Transición indirecta b) Transición directa.*

Primeramente, se observa la tendencia a la disminución del bandgap conforme se dopa el polímero hasta un valor mínimo sobre el 10%, en donde se volverá más conductor, para el cuál ε_2, α y k, serán máximos. A partir del 12% incrementa el valor de E_g de manera similar a su estado prístino, llegando a valores máximos de bandgap hacia el 25% y 50%, para los cuales ε_2, α y k, serán mínimos.

Por otro lado, se remarca que, las transiciones indirectas cubren un rango más amplio de modulación, como se observa en la figura 5.10b, yendo desde un semiconductor de bandgap medio (0-2%) a un bandgap bajo sobre el (4-10%) hasta el de uno amplio (25-50%). Mientras que, las transiciones directas oscilan desde los 4.27 eV (0%) con un valor mínimo en 3.99 eV (10%) hasta un valor máximo en 4.46 eV (50%). Ambos rangos encontrando concordancia con la literatura [10, 15, 42].

La existencia de ambos tipos de transiciones, se puede deber al complejo reacomodo morfológico que sufre el PEDOT:PSS en conjunto con el etilenglicol, debido que, a pesar de tener conformación amorfa inicialmente, a lo largo del incremento del dopaje con etilenglicol se obtendrá un pseudo-acomodo consecuencia de la aglomeración de las core-shells de PEDOT:PSS hasta cierto punto en donde se tendrá un estado óptimo, a partir del cual se da la separación de fases y aparición de defectos por la saturación mencionada en la subsección de morfología.

5.1.4 Propiedades eléctricas

A través de los espesores obtenidos y mediante la ecuación 2 se calculó la resistencia de hoja R_S mostrada en la figura 5.11a. Consecuencia del añadir etilenglicol, se observa la disminución drástica (de hasta un orden de magnitud) de la resistencia de hoja al aumentar progresivamente el porcentaje de dopaje. Sin embargo, debido a la saturación con etilenglicol en los porcentajes más altos de dopaje se observa un ligero aumento en su resistencia de hoja, volviéndose menos conductoras, esto contrastado también con sus propiedades morfológicas y electrónicas. A partir de R_S y mediante las ecuaciones 3 y 4, se obtuvo la resistividad ρ y la conductividad σ para cada porcentaje, como muestra la figura 5.11b y su inset.

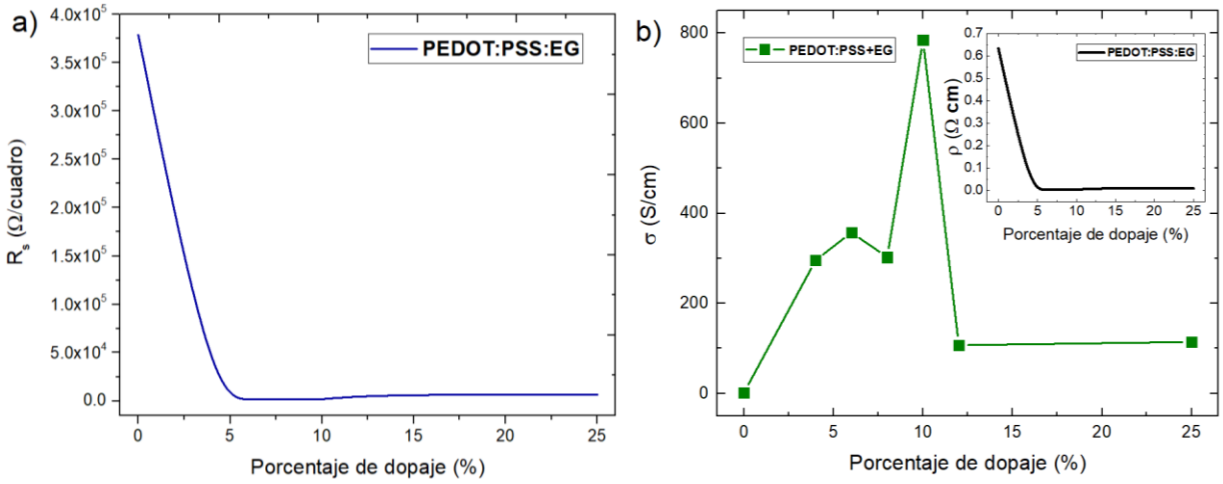


Figura 5.11 *Modulación de las propiedades eléctricas a diferente porcentaje de dopaje en películas delgadas de PEDOT:PSS:EG a) Disminución en la Resistencia de hoja R_S b) Aumento en la Conductividad σ-Inset disminución de la Resistividad ρ.*

En la gráfica de la conductividad σ de la figura 5.11b , obtenida a partir de la resistividad ρ (con tendencia de disminución igual a la de R_s). Se muestra que el aumento de dopaje aumentará en orden de magnitud la conductividad, partiendo de un rango de conductividad como un semiconductor $(10^0/10^1 \frac{\mathrm{S}}{\mathrm{cm}})$ hacía una conductividad máxima cercana a la conductividad metálica $(10^2 \frac{\mathrm{S}}{\mathrm{cm}})$ de acuerdo con la clasificación de la figura 3.2. Lo anterior es causado por la cercanía de dominios conductores de PEDOT al disminuirse los canales aislantes de PSS utilizando el etilenglicol, provocando mayor facilidad de salto para los portadores de carga [39]. Este aumento será progresivo hasta encontrar su valor óptimo sobre el 10% para después disminuirse ligeramente por encima de su estado prístino debido a la misma separación de fases y defectos conformados que impiden la conexión eléctrica entre los dominios altamente conductores.

Las propiedades eléctricas discutidas anteriormente encontrarán relación directa con las electrónicas expuestas en la figura 5.10 y las ópticas expuestas en la figura 5.7, siendo que, un menor valor de bandgap provocará una mayor conductividad debido al ensanchamiento de las bandas bipolarónicas presentes en la estructura, así como contempla una mayor absorción de luz. Por lo tanto, la muestra más conductora eléctricamente y de más absorción es la de menor bandgap (siendo en este caso, del 10%). Esta relación eléctrica/electrónica/óptica se encuentra mutuamente confirmada en cada porcentaje de dopaje obtenido.

5.2 Películas delgadas electrodepositadas de PPy y PEDOT

El crecimiento de películas delgadas electropolimerizadas potenciostáticamente de PPy y PEDOT sobre ITO utilizando la metodología del capítulo 4 y esquematizadas en las figuras 4.8 se comprueba mediante los cronoamperogramas de la figura 5.12, en donde se observa un comportamiento en el cambio de la corriente que sigue a lo establecido en el capítulo 3, con una elevación abrupta de la corriente, para después obtener un decremento debido a la nucleación y finalmente la estabilización de la corriente al ir creciendo la película [2]. Las elevaciones en la corriente seguidas de la inicial se deben al tipo de crecimiento de la película, el cual correspondería a la nucleación tridimensional [2, 82].

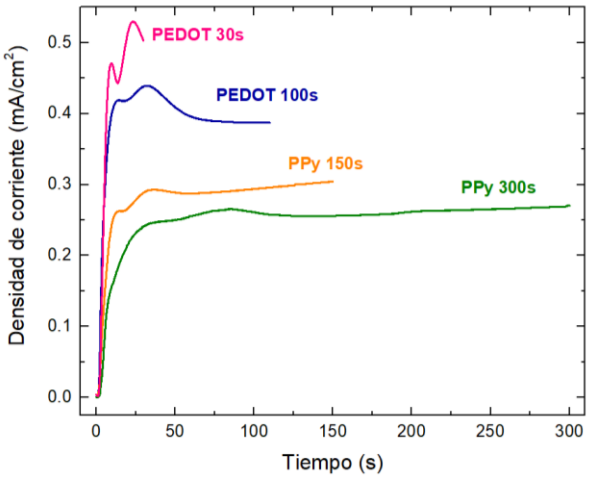


Figura 5.12 *Cronoamperogramas de películas delgadas de PPy y PEDOT electrodepositadas potenciostáticamente sobre ITO a diferentes tiempos.*

Así mismo, se observan magnitudes de corrientes similares hacia cada tipo de polímero, siendo su diferencia consecuencia de su coeficiente de difusión particular, utilizándose tiempos relativamente bajos para los cuáles los colores característicos de los polímeros al oxidarse (azul en PEDOT y negro en PPy) no sean un impedimento para realizar las mediciones elipsométricas [1, 45, 72]. Pese a esto, se observa un ligero aumento en la corriente a partir de los 50 segundos en PPy, siendo esto posiblemente una repercusión de la convección forzada a tiempos prolongados por el gradiente de densidad provocado en la transferencia de masa [72]. Se registró para ambos polímeros una ligera baja de corriente para las electropolimerizaciones de mayor tiempo (PEDOT 100s, PPy 300s), además de destacar el caso del PEDOT 30s en donde el crecimiento de la película sobre la nucleación aún no ha tomado lugar, pensándose de esta muestra una película polimérica no plenamente uniforme.

Por otro lado, en la gráfica de la figura 5.13, se observan los cronoamperogramas correspondientes al depósito potenciostático de un sistema multicapas PPy/PEDOT, siendo PPy el polímero que se deposita primero, debido a su estabilidad mecánica [83]. En dichos cronoamperogramas se observa un tipo de crecimiento para el PPy inicial de nucleación tridimensional progresivo, siendo que para el caso del PEDOT consecutivamente depositado, corresponde al crecimiento por la adsorción de este sobre el PPy, sin un proceso de nucleación claro [82].

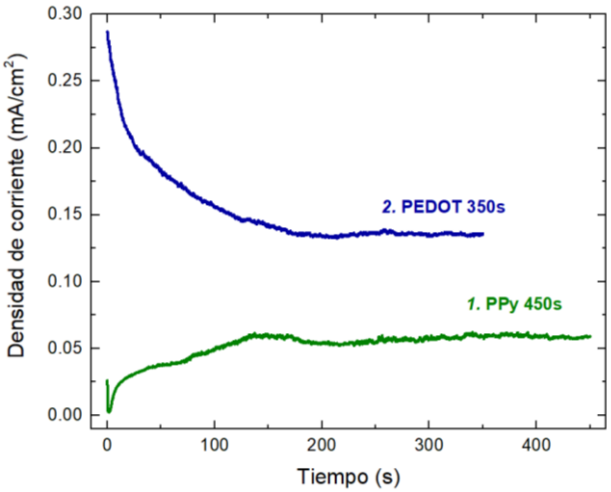


Figura 5.13 *Cronoamperograma de sistema multicapa PPy/PEDOT electrodepositado potenciostáticamente sobre ITO, depositando inicialmente PPy.*

Se observaron corrientes ligeramente más bajas a las de los depósitos anteriores, siendo igualmente el PEDOT el de mayor magnitud de corriente, haciendo notar que se utilizaron tiempos más prolongados para asegurar el correcto depósito de ambos polímeros debido a la visibilidad obstaculizada, consecuencia del depósito inicial de PPy.

5.2.1 Propiedades morfológicas

Películas delgadas individuales de PPy y PEDOT

De manera análoga a la subsección 5.1.1, utilizando elipsometría espectroscópica y AFM se obtuvieron los espesores y rugosidades de las películas delgadas de PPy y PEDOT, mostradas en la figura 5.14. Se observa la formación de granos a lo largo del tiempo en el caso del PPy y por otro lado, las películas de PEDOT presentan una alta rugosidad para ambos casos, exhibiendo el PPy una morfología menos rugosa y mayormente ordenada al pasar tiempo. Ambos sistemas presentan dimensiones mucho mayores a las de películas depositadas mediante spin-coating.

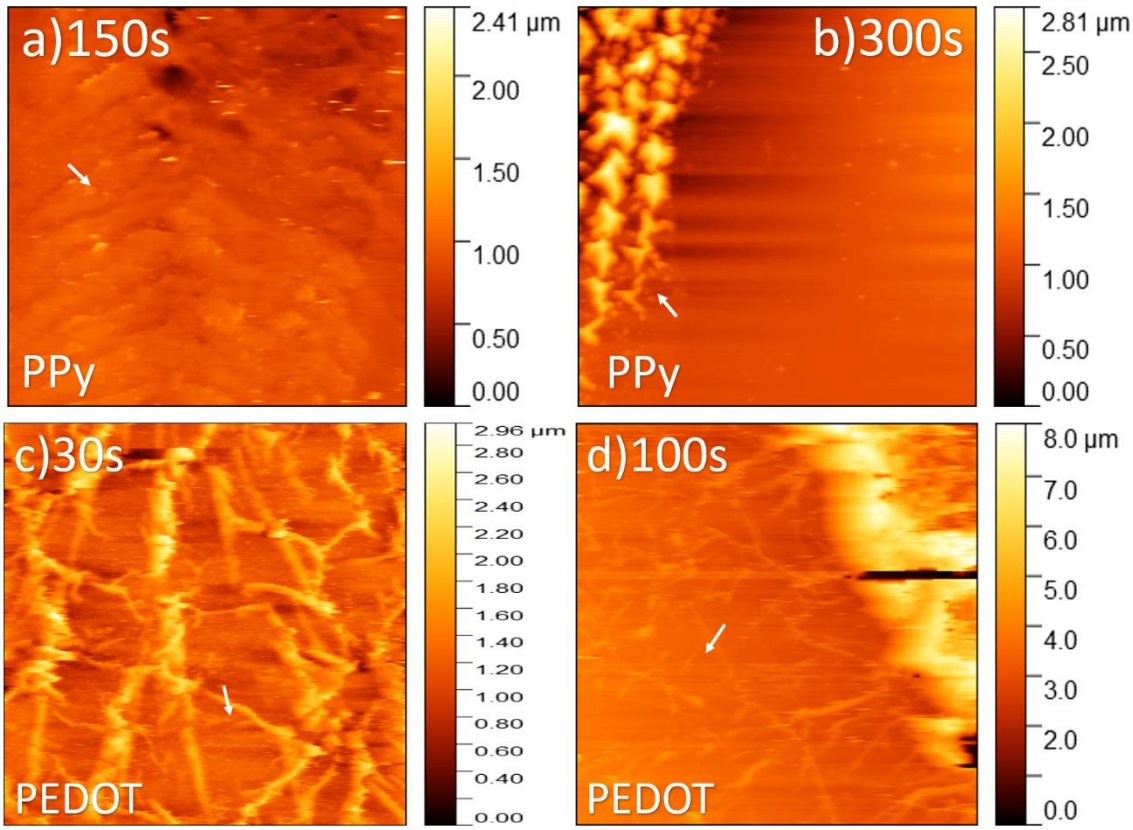


Figura 5.14 *Variación en la superficie de películas delgadas electrodepolimerizadas a diferentes tiempos a) PPy 150s b) PPy 300s c) PEDOT 30s d) PEDOT 100s.*

Las mediciones de espesor y rugosidad mostradas en la figura 5.14, se obtuvieron tomando como medidas de referencia (ilustradas en las flechas) los dobleces formados al realizar el desprendimiento mecánico de las películas delgadas de su respectivo substrato. Se observa que la morfología general de estas muestras es sumamente rugosa e irregular, encontrándose como excepción la muestra de 300s PPy, en donde debido al largo tiempo de depósito existe una morfología granular clara.

Por lo tanto, el contraste entre los resultados experimentales y los calculados se expone en la tabla 5.4, en donde se encuentra una diferencia mínima en el espesor total. Sin embargo, la diferencia más alta encontrada entre la rugosidad experimental/teórica podría ser consecuencia de la complejidad del modelo empleado (de ahí el aumento de χ^2 y el rango más amplio de error), la opacidad de las muestras y la conformación de la rugosidad, lo cual dificultaría la medición de estos sistemas a causa de efectos depolarizantes [45].

Tabla 5.4 *Comparativa entre los espesores y rugosidades obtenidos en AFM y elipsómetro de películas delgadas de PPy y PEDOT.*

Tiempo de depósito [s]	AFM		Elipsómetro	
	Rugosidad [nm]	Espesor total [nm]	Rugosidad superficial [nm]	Espesor total [nm]
PPy				
150	45	110	73±10	139±12
300	390	416	370±31	441±28
PEDOT				
30	150	540	267±32	478±25
100	270	650	377±27	684±32

Por un lado, se observa un crecimiento más lento por parte del PPy pese a tener mucho más tiempo de depósito, además de un crecimiento más lineal comparado al del PEDOT, el cual evidencia tener un crecimiento sumamente rápido al inicio de la electrodeposición (en la fase de nucleación en 3 dimensiones) para después ir relativamente lento comparado con el PPy, ya que pese a aumentarse 3 veces el tiempo de depósito para el PEDOT no aumentó en espesor tan linealmente como en el PPy.

De manera complementaria, la rugosidad se encontró mayor para el PEDOT, mientras que, para ambos casos poliméricos, la rugosidad constituirá más de la mitad del espesor total considerando los valores elipsométricos, siendo películas no totalmente homogéneas, esto consecuencia de los bajos tiempos de depósito utilizados para poder realizar correctamente las mediciones elipsométricas.

Finalmente, la corroboración de la morfología de estas películas de solo un polímero conductor, se exponen en las micrografías SEM de la figura 5.15. Primeramente, en el caso de PPy se observa una morfología en acomodo aleatorio en los tiempos cortos, como se observa en la figura 5.15a, para posteriormente obtener el ordenamiento de la película a lo largo del tiempo, con una morfología compacta e interconectada, mostrada en la figura 5.15b y similar a la obtenida por AFM de la figura 5.14b. Por otro lado, el PEDOT igualmente obtiene un ligero acomodo a lo largo del tiempo (no tan pronunciado como en el caso de PPy) con estructuras alargadas e interconectadas, como se observa en la figura 5.15d, de dimensiones similares a las de mayor tiempo de depósito de PPy, como se comentó con los espesores obtenidos.

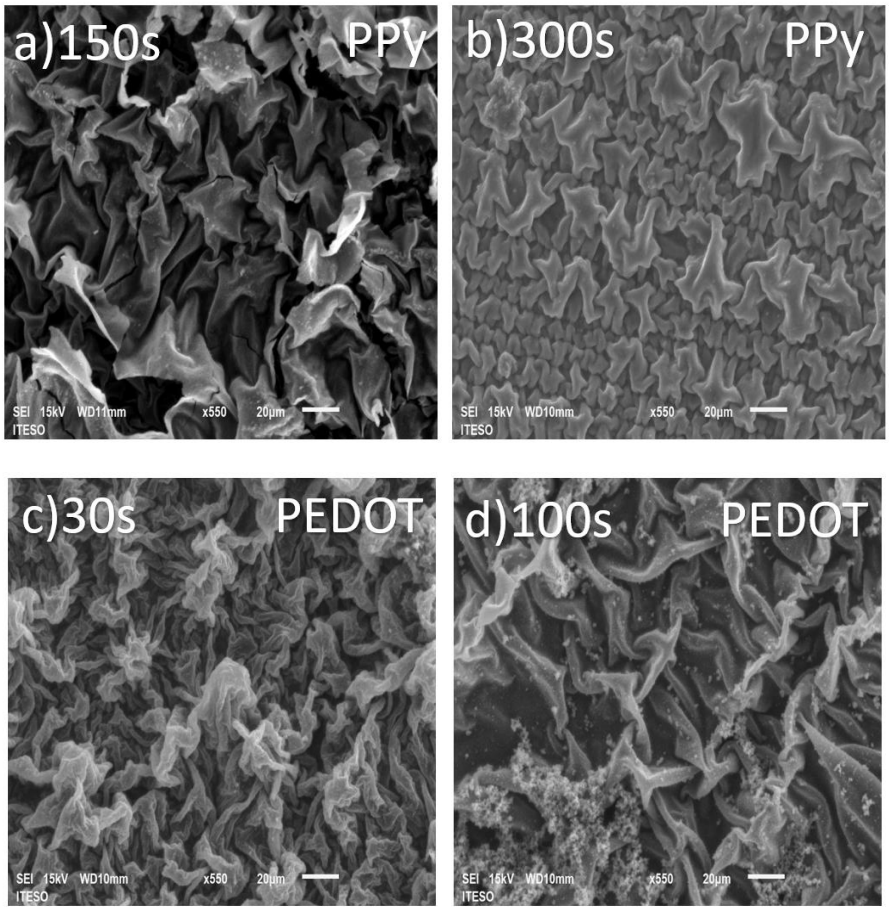


Figura 5.15 *Micrografías SEM de películas delgadas electrodepositadas, ordenamiento de la morfología a lo largo del tiempo de depósito a) PPy 150s b) PPy 300s c) PEDOT 30s d) PEDOT 100s.*

El análisis EDS de las anteriores muestras se muestra sintetizado en la tabla 5.5, en donde para el caso de PPy solamente se encontró carbono, oxígeno (pensándose que este proviene del mecanismo de cierre polimérico con H_2O y del contranión ClO_4^-) y cloro, siendo que su presencia aumenta con el aumento del tiempo de depósito, como podría esperarse. La nula presencia de N como heteroátomo de PPy se debe a que la eficiencia de detección de la línea K_α (de alto coeficiente de absorción de masa) del nitrógeno es baja, además que la presencia alta de carbono dificulta su observación al ocultarla [84].

Por otro lado, en el caso de PEDOT se observa la presencia del característico heteroátomo de azufre, carbono, oxígeno (debido a la misma razón que en el caso de PPy), estos en aumento conforme crece el tiempo de depósito. Finalmente, el indio encontrado es consecuencia del substrato de ITO empleado, en decremento al aumentar tiempo de depósito, como podría esperarse.

Tabla 5.5 *Análisis EDS de películas delgadas de PEDOT y PPy.*

Muestra	% masa				
	C	O	Cl	S	In
PPy 150s	67.24%	23.25%	9.11%	-	-
PPy 300s	66.48%	22.83%	10.70%	-	-
PEDOT 30s	53.89%	29.56%	4.67%	10.05%	1.84%
PEDOT 100s	52.32%	29.79%	4.79%	11.55%	1.55%

De manera análoga al estudio de PEDOT:PSS, la rugosidad superficial de Bruggerman con distribución porcentual de aire/polímero, se observa en la tabla 5.6, en donde se notará la homogeneidad (producto del acomodo comentado con anterioridad a lo largo del tiempo de depósito) de los sistemas conforme se crece el tiempo de depósito, ya que disminuyó el porcentaje de aire.

Tabla 5.6 *Presencia polimérica en la superficie del medio efectivo de Bruggerman en películas delgadas de PEDOT y PPy.*

PEDOT		PPy	
Tiempo de depósito [s]	Porcentaje de polímero [%]	Tiempo de depósito [s]	Porcentaje de polímero [%]
30	22%	150	35%
100	43%	300	41.96%

De manera particular, se observa un aumento en el porcentaje polimérico al aumentar el tiempo de depósito para ambos polímeros. Sin embargo, en el caso de PEDOT, debido a que en la primera muestra no se permitió el crecimiento prolongado, se obtuvo el porcentaje polimérico más bajo, resaltándose que, como existió un rápido crecimiento en magnitud, evidenciado en los espesores, esta primera muestra es rugosa y amorfa, para una vez obtenido el acomodo exhibido en la figura 5.15d, se obtenga una distribución más homogénea superficialmente, con el doble de porcentaje polimérico.

Por otro lado, en el caso de PPy, se observa un aumento lineal en su porcentaje polimérico, esto debido a un crecimiento prolongado y homogéneo como mostraron sus cronoamperogramas y espesores, con un salto porcentual menos abrupto.

Sistema multicapa PPy/PEDOT

En el sistema multicapa de PPy/PEDOT, directamente se obtuvieron los valores de espesores para cada capa correspondiente al modelado óptico de la figura 4.9, expuestos en la tabla 5.7, remarcando que debido a la complejidad del modelo y efectos depolarizantes, se obtuvo una χ^2 con rangos de error mayores, sin embargo, sigue contando con una función de ajuste adecuada.

Tabla 5.7 *Espesores y rugosidades obtenidas por elipsómetro del sistema multicapa PPy/PEDOT.*

PPy/PEDOT		
Tiempo de depósito [s]	**Elipsómetro**	
	Rugosidad superficial [nm]	**Espesor total [nm]**
450s PPy	-	620 ± 30
Interfaz	-	205 ± 21
350s PEDOT	351 ± 35	885 ± 47

Debido a los tiempos de depósito utilizados, existe una aproximación en la tendencia de ambos polímeros al crecer individualmente, ya que se observa un crecimiento más lento en el caso del PPy (superior al de 300s, por una cantidad similar a la diferencia entre 150s y los 300s) y de la misma forma, con valores superiores pero proporcionales considerando el aumento de tiempo en el PEDOT, siendo que el aumento más abrupto del valor de PEDOT se pueda deber al crecimiento mediante adsorción evidenciado en los cronoamperogramas [82].

Complementariamente, la zona de interfaz al ser esquematizada como un medio efectivo, tendrá un valor de espesor teórico, en donde se intuye hay coexistencia de ambos polímeros en una morfología compartida, este medio efectivo se utilizó en los valores reportados de las propiedades ópticas y electrónicas. Finalmente, tomando en cuenta todas las capas, se resultaría en una estructura de espesor total capas de $\approx 2\ \mu\mathrm{m}$, consecuencia de los prolongados tiempos de depósito.

La morfología de este sistema multicapa se muestra en la micrografía de la figura 5.16, en donde teniendo en cuenta las morfologías obtenidas para tiempos prolongados de depósitos, comentadas en la subsección previa, se observa lo que pareciera la morfología compactada e interconectada de PPy en el lado izquierdo y la morfología elongada e interconectada en el lado derecho, similar a la de PEDOT. Ambas morfologías presentando magnitudes mayores a las previamente comentadas, debido al aumento de tiempo de depósito.

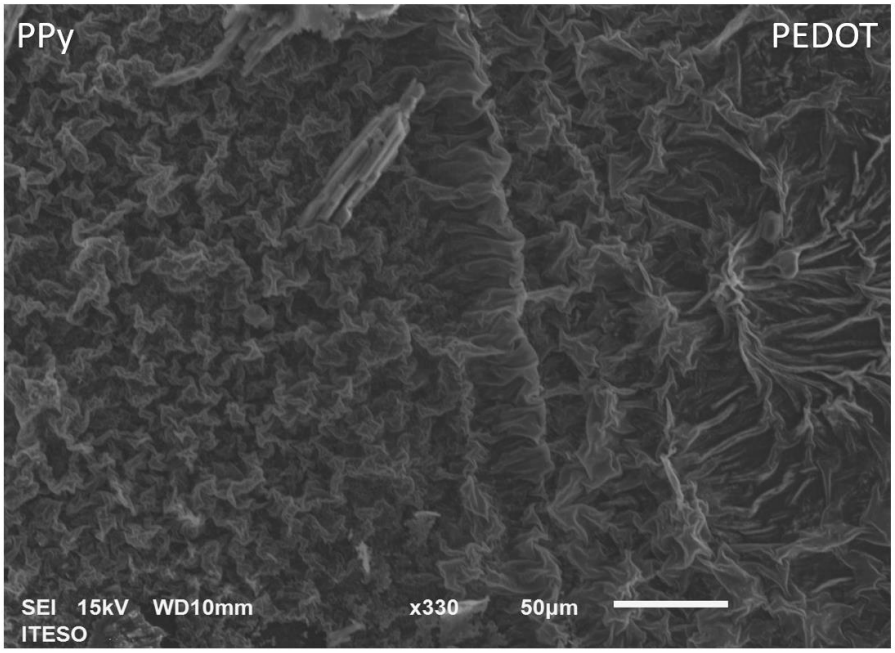


Figura 5.16 *Micrografía SEM de sistema multicapa de PPy/PEDOT con morfología compactada proveniente de PPy y la elongada de PEDOT.*

El análisis EDS obtenido de este sistema se muestra en la tabla 5.8, en donde se observa la presencia más alta de oxígeno y cloro, pensándose que esta es debida a la interacción de polímeros de cadena terminada con H_2O y por el alto dopaje con el contranión ClO_4^- comparado con los casos de depósito simple. Es de remarcar la presencia de azufre proviniendo del PEDOT y la falta de nitrógeno de PPy debido a la discusión de la subsección anterior.

Tabla 5.8 *Análisis EDS de sistema multicapa PPy/PEDOT.*

Muestra	**% masa**			
	C	**O**	**Cl**	**S**
PPy/PEDOT	47.12%	36.42%	10.97%	5.48

Al contar con dos medios efectivos (ambos de Bruggerman), uno siendo la interfaz de PPy/PEDOT y el otro la rugosidad superficial de PEDOT/aire, se cuantificó el porcentaje de PEDOT en ambos medios, mostrado en la tabla 5.9.

En la interfaz de medio efectivo, la presencia de PPy es dominante por sobre la de PEDOT (esto es posible debido al tipo de crecimiento por adsorción del PEDOT), además de que el PPy es la base mecánica de la estructura en cuanto a tiempo y orden de depósito, por lo que las propiedades que esta interfaz exhiba serán mayormente dominadas por el PPy, como se remarcará en siguientes subsecciones.

Por otro lado, en la rugosidad superficial, la presencia del PEDOT es mayor en comparación a las películas delgadas simples debido al tiempo prolongado de depósito, así como al rápido crecimiento de PEDOT. Por lo tanto, la homogeneidad y orden logrado en esta estructura debería ser la mayor, confirmado esto con la comparación entre las micrografías.

Tabla 5.9 *Presencia de PEDOT en los medios efectivos de Bruggerman para el sistema multicapa PPy/PEDOT.*

PPy/PEDOT	
Tiempo de depósito [s]	**Porcentaje de polímero PEDOT [%]**
450s	34%
350s+ 450s	71.09%

5.2.2 Propiedades ópticas

Películas delgadas individuales de PPy y PEDOT

Los espectros de la reflectancia a 70° obtenidos para cada polímero se muestran en la gráfica de la figura 5.17. En donde, de manera general se observa la disminución en la reflectancia con respecto a la del substrato y al incremento en el tiempo de depósito, debido a la mayor absorción que presentarán al haber mayor depósito de materia, ambos polímeros heredarán cierta respuesta óptica del ITO a partir de los 500nm.

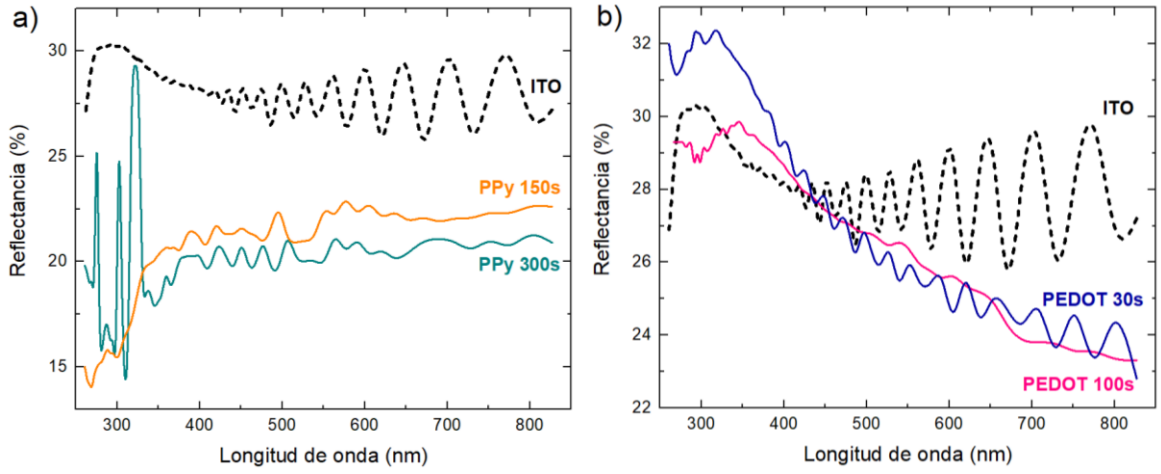


Figura 5.17 *Disminución en la reflectancia a 70° de películas delgadas al crecer el tiempo de depósito a) PPy b) PEDOT.*

De manera particular, se observa que para el depósito prolongado de PPy, existe la aparición de picos en la reflectancia propios del material sobre el espectro UV e inicio del Visible. Por otro lado, en el caso de PEDOT, se observará que como evidenciaba el cronoamperograma con su bajo crecimiento a partir de la nucleación, para la muestra de menor tiempo (30s), se heredará mayormente el comportamiento del substrato (ITO), mientras que la de mayor tiempo atenúa este comportamiento al haber más depósito.

A partir de la metodología utilizada en el capítulo anterior, igualmente, se obtuvieron las χ^2 para cada polímero mostradas en la tabla 5.10 a partir de los modelos ópticos de la figura 4.8 para la obtención precisa de las propiedades ópticas y de espesor.

Tabla 5.10 *χ^2 mínima obtenida de las películas delgadas de PPy y PEDOT.*

PEDOT		**PPy**	
Tiempo de depósito [s]	χ^2	**Tiempo de depósito [s]**	χ^2
30 s	1.57	150 s	1.54
100 s	2.61	300 s	1.31

En donde se encuentra un procedimiento de fitting adecuado de una $\chi^2 \approx 1$ en el modelo óptico planteado para las películas de una capa electropolimerizadas.

El índice de refracción N y su evolución al aumentarse el tiempo de depósito se muestra en las gráficas de la figura 5.18. La principal diferencia en n se debe a la diferencia de densidad en la película de cada polímero [45], siendo que la de mayor densidad (mayor tiempo de depósito) tendrá un valor mayor, cumpliéndose esto para ambos polímeros, además de n decrecer al aumentar la longitud de onda en todos los casos. Es de remarcar el caso de la muestra de PEDOT 30s en donde su magnitud se encuentra muy distanciada de las demás, consecuencia del bajo crecimiento exhibido por el cronoamperograma discutido en la subsección anterior. Por otro lado, el coeficiente de extinción k será mayor conforme al aumento de tiempo de depósito para ambos polímeros, debido a que absorbe más al tener más materia depositada. Pese a utilizarse tiempos bajos de depósito (debido a razones comentadas) es muy marcado el rápido aumento de k en ambos polímeros, por lo que se espera que el material exhiba una fuerte absorción a tiempos prolongados de depósito.

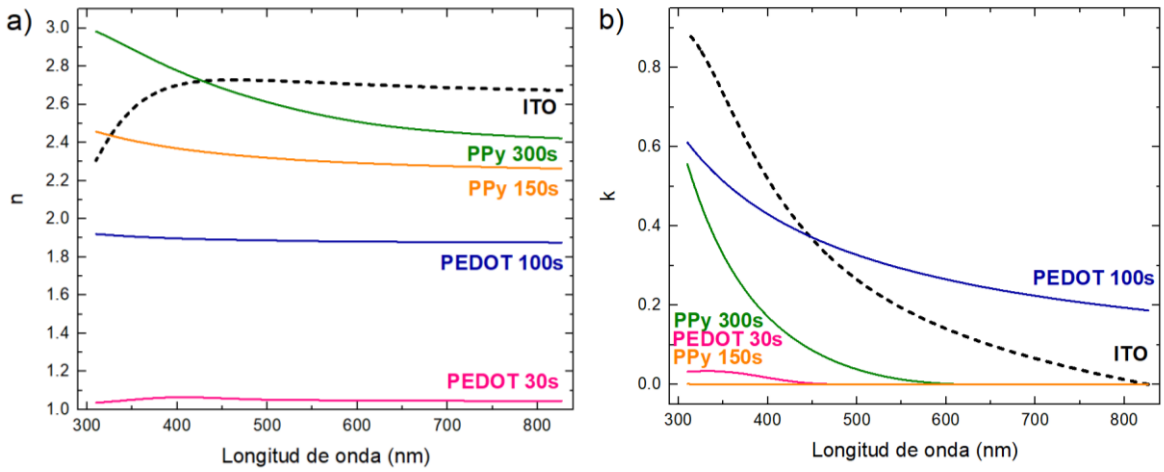


Figura 5.18 *Variación en el índice de refracción de películas delgadas de PPy y PEDOT a diferentes tiempos de depósito a) n b) k.*

A partir del coeficiente de extinción k obtenido, se calculó el coeficiente de absorción α respectivo para cada tiempo y polímero, mostrados en la figura 5.19, utilizando la ecuación 7. Se observa el incremento en α al aumentar el tiempo de depósito (con la misma tendencia de k) por lo que estos absorberán más al ser más densos y mejor conformados. Concluyéndose que en las películas de teniendo mayor coeficiente α se tendrá un menor bandgap, como se discutirá en subsecciones siguientes.

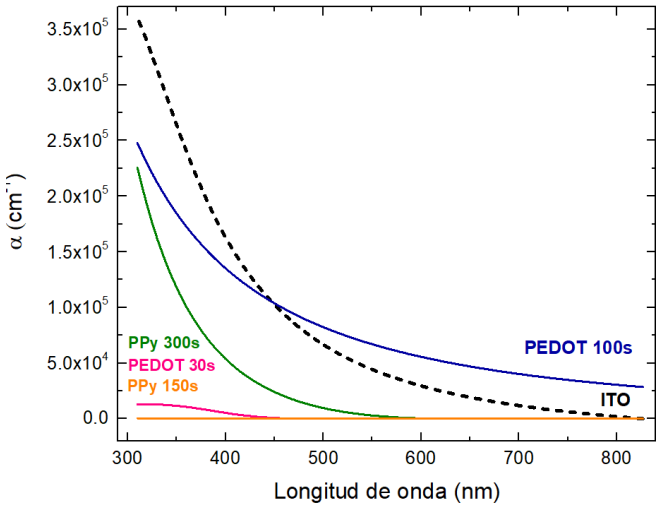


Figura 5.19 *Variación en el coeficiente de absorción α de películas delgadas de PPy y PEDOT a diferentes tiempos de depósito.*

La función dieléctrica de parte real ε_1 e imaginaria ε_2 se encuentran en las gráficas de la figura 5.20. La parte real ε_1 aumentará conforme mayor tiempo de depósito, y la parte imaginaria ε_2, igualmente que k, incrementará significativamente conforme mayor sea el tiempo de depósito. El aumento en ε_2 es consecuencia de la homogeneidad en la morfología obtenida de cada caso, aumentando los procesos de absorción en sistemas más densos y consecuentemente, disminuyendo su valor de bandgap.

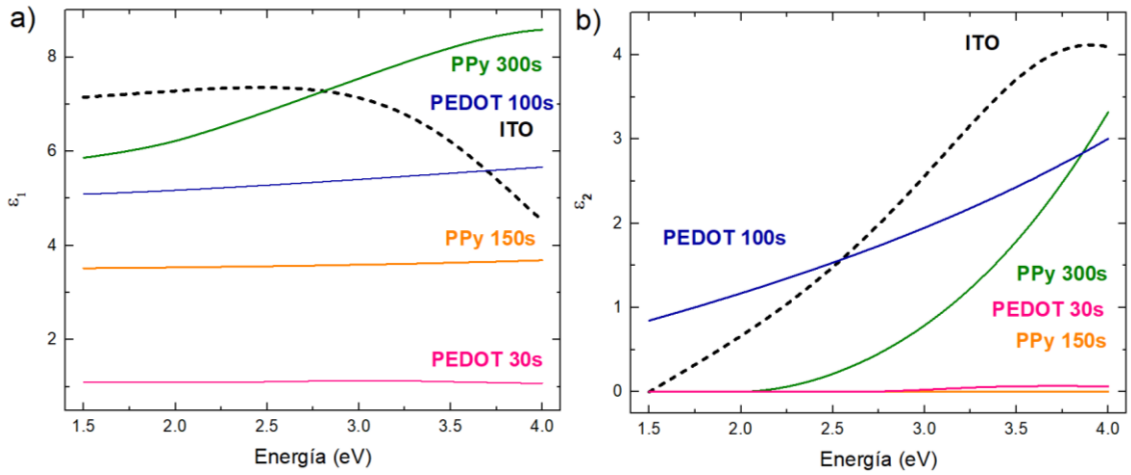


Figura 5.20 *Variación en la función dieléctrica de películas delgadas de PPy y PEDOT a diferentes tiempos de depósito a) Parte real b) Parte imaginaria.*

Sistema multicapa PPy/PEDOT

Para el sistema multicapa, se obtuvo la reflectancia mostrada en la gráfica de la figura 5.21, en donde se exhibe un comportamiento similar al del PEDOT de una capa, disminuyendo aún más la reflectancia posiblemente debido a los tiempos prolongados de depósito.

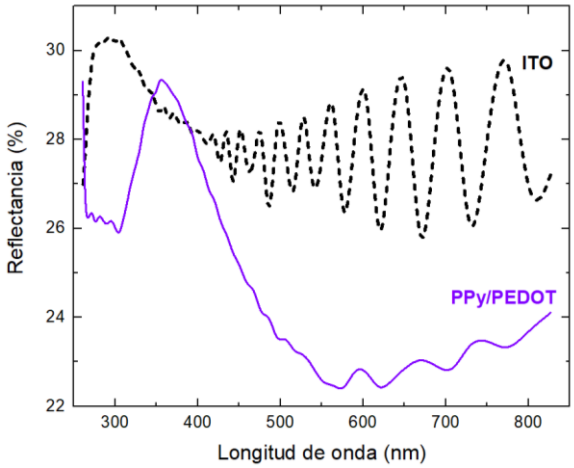


Figura 5.21 *Reducción en la reflectancia a 70° al realizar un sistema multicapa PPy/PEDOT.*

Es de remarcar la disminución en la reflectancia en el rango UV y el corrimiento al rojo en el pico de reflectancia sobre los 360 nm, con respecto a las películas simples de PEDOT. Por otro lado, el aumento en el rango infrarrojo sea más bien un aspecto causado por el ITO y el PPy.

La χ^2 obtenida, mostrada en la tabla 5.11, es mayor a las de anteriores muestras debido a la complejidad del modelo óptico empleado, mostrado en la figura 4.9.

Tabla 5.11 *χ^2 mínima obtenida de sistema multicapa PPy/PEDOT.*

PPy/PEDOT	
Tiempo de depósito [s]	χ^2
450 s + 350 s	3.13

Sin embargo, tomando en consideración la complejidad del modelo y el ajuste de puntos logrado, sigue siendo la χ^2 de un ajuste de datos correcto.

El índice de refracción N de la interfaz del sistema de PPy/PEDOT se muestra en las gráficas de la figura 5.22. La parte real n tiene un valor numérico más grande debido a los tiempos de depósito superiores, por lo que la densidad del sistema multicapa se espera grande, siendo similar en valores al del PPy más denso anteriormente discutido, sin embargo, el rápido descenso de n al crecer la longitud de onda es posible que se deba a la interacción entre ambos polímeros en compósito, ya que es un comportamiento previamente no observado, ya que cae a órdenes de magnitud de n en PEDOT de una capa. Por otro lado, el coeficiente de extinción k se observa similar al del PPy de 300s anteriormente discutido, por lo que pareciera que es mayormente dominado por este polímero en lugar de PEDOT, esto afirmado por el análisis de medio efectivo de la subsección anterior, (hay un 34% teórico de PEDOT en esta interfaz).

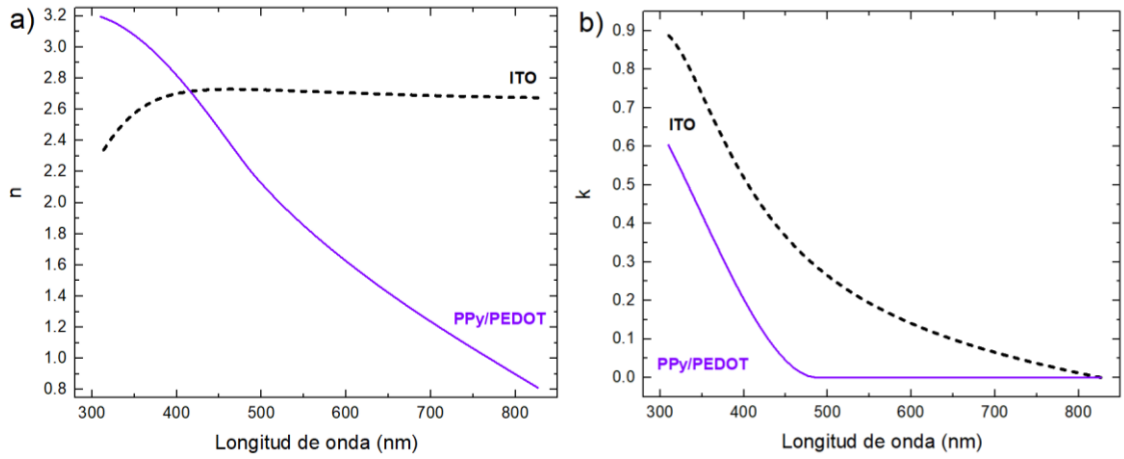


Figura 5.22 *Índice de refracción de la interfaz PPy/PEDOT de un sistema multicapa a) n b) k.*

El coeficiente de absorción α calculado para la interfaz PPy/PEDOT, mostrado en la figura 5.23, percibe un comportamiento óptico intermedio entre la muestra de PPy 300s y PEDOT 100s, comenzando en un valor similar al de este último como máximo de α para después decaer como en las muestras de PPy.

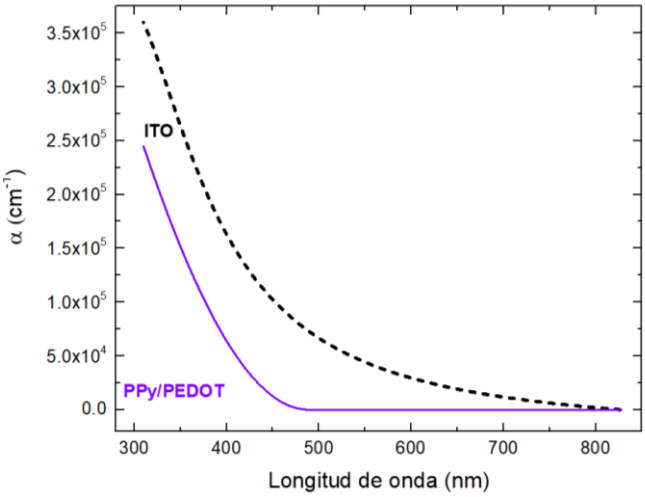


Figura 5.23 *Coeficiente de absorción α de la interfaz PPy/PEDOT de un sistema multicapa.*

Finalmente, la función dieléctrica se muestra en las gráficas de la figura 5.24. El comportamiento de ε_1 será similar en los valores de energías bajas al de PEDOT y, por otro lado, para energías altas (>2.75 eV, alcanza valores y comportamientos similares a los de PPy, teniendo una tendencia en el aumento como ε_1 de PPy 300s. Esto es debido al porcentaje en volumen de PPy, tomándose en cuenta los tiempos de depósito. Mientras que, la parte imaginaria ε_2 exhibe un crecimiento a partir de los ≈2.5 eV con un comportamiento más bien similar al PPy, debido a las mismas razones comentadas para ε_1.

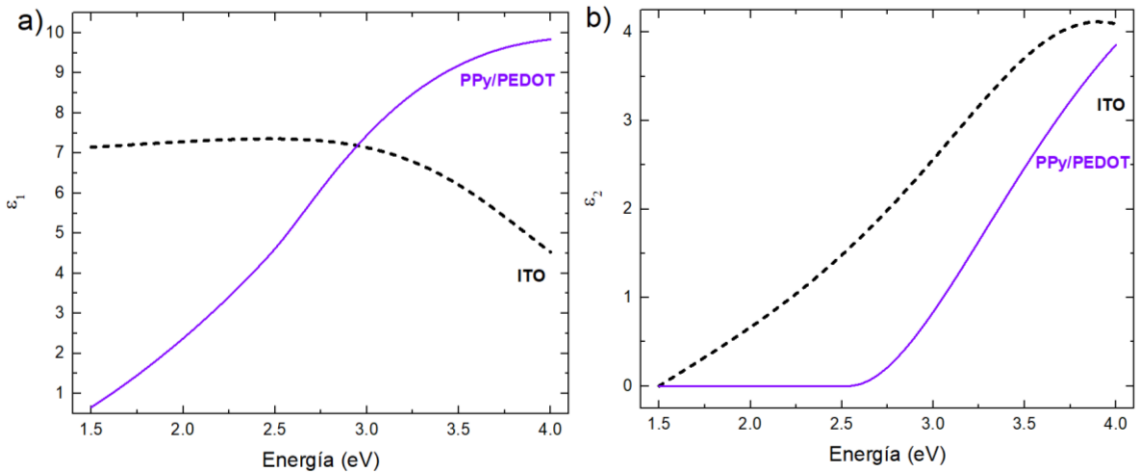


Figura 5.24 *Función dieléctrica de la interfaz PPy/PEDOT en un sistema multicapa a) Parte real b) Parte imaginaria.*

5.2.3 Propiedades electrónicas

Películas delgadas individuales de PPy y PEDOT

Utilizando la relación de Tauc-Lorentz y a partir de ε_2, se obtuvieron los valores y tipo de bandgap utilizándose además la metodología de Tauc a partir de cada α obtenida. Las gráficas de Tauc obtenidas para las transiciones directas e indirectas permitidas de cada película se muestran en la figura 5.25.

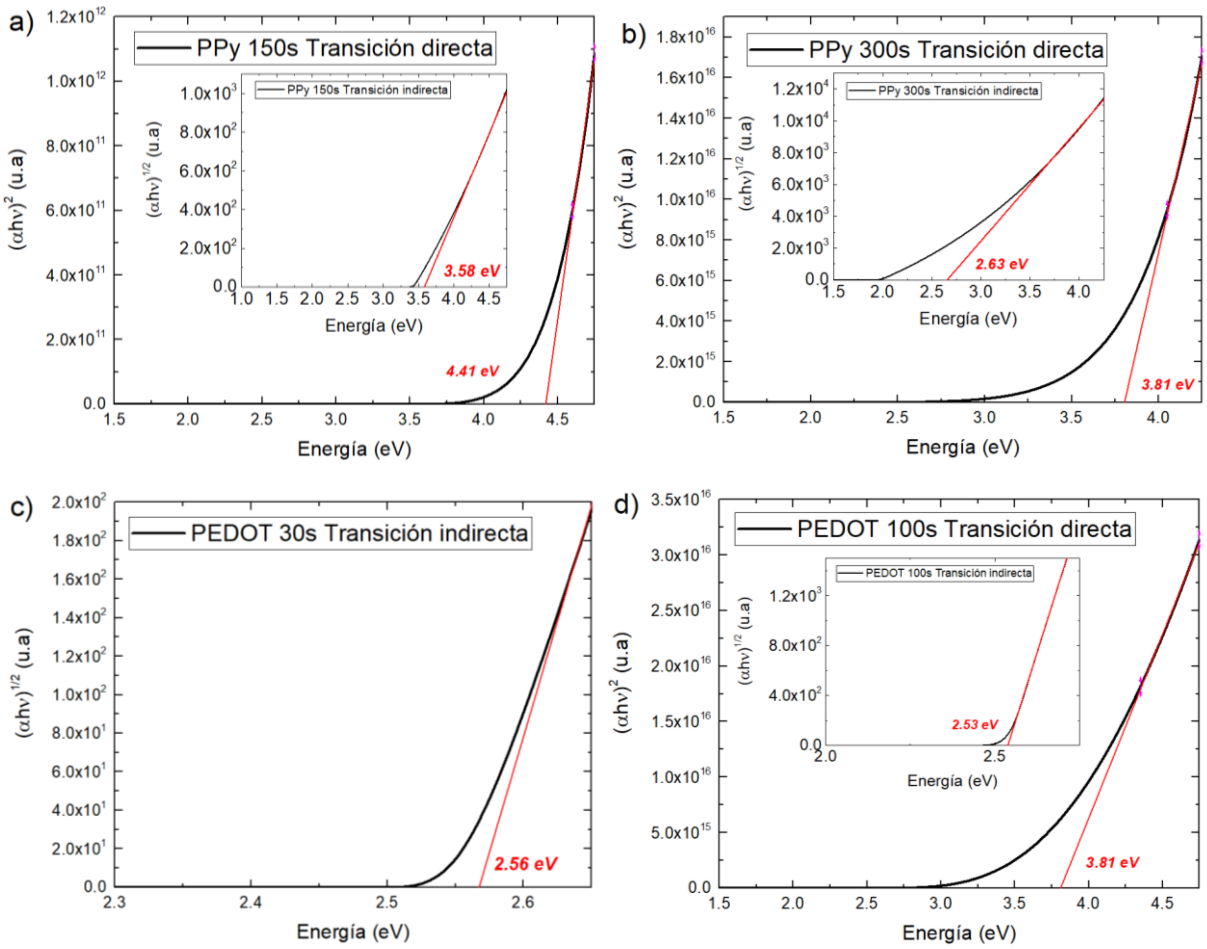


Figura 5.25 *Gráficas de Tauc para películas delgadas de PEDOT y PPy a diferentes tiempos de depósito, mostrando los valores de las transiciones directas permitidas a) PPy 150s b) PPy 300s c) PEDOT 30s d) PEDOT 100s-Inset de las transiciones indirectas permitidas.*

Los valores obtenidos de la anterior metodología se muestran sintetizados en la tabla 5.12.

Tabla 5.12 *Valores de bandgap directo e indirecto obtenidos de películas delgadas de PPy y PEDOT.*

PEDOT			PPy		
Tiempo de depósito [s]	**Bandgap directo [eV]**	**Bandgap indirecto [eV]**	**Tiempo de depósito [s]**	**Bandgap directo [eV]**	**Bandgap indirecto [eV]**
30s	-	2.56	150s	4.41	3.58
100s	3.71	2.53	300s	3.81	2.63

De manera general, las transiciones indirectas presentes en ambos polímeros son de menor valor a las de transiciones directas permitidas, esto debido al acercamiento entre bandas comentado en la subsección 5.1.3. Se puede observar la disminución de E_g (para ambas transiciones) al crecer el tiempo de depósito, esto en acuerdo con la progresiva oxidación del polímero y, por lo tanto su dopaje, volviéndose más conductor, esto es complementado con los valores altos para α, ε_2 y k de tiempos largos. Es de resaltar que no existen transiciones directas permitidas para la muestra de PEDOT 30s, posiblemente consecuencia del menor crecimiento de película sobre la nucleación evidenciado en su cronoamperograma, por lo que la falta de homogeneidad y orden en el sistema es la posible causa de no tener transiciones directas.

Por otro lado, se remarca que, la modulación del bandgap dependiente al tiempo de depósito y por lo tanto al porcentaje de dopaje, en el caso de transiciones directas es de un cambio de 0.6 eV en el PPy, mientras que, con las indirectas pasa de ser un bandgap medio a un bandgap bajo, con un cambio de 0.95 eV [7, 59, 85]. En el caso del PEDOT, su modulación quedará prácticamente igual con una diferencia de 0.3 eV al triplicarse el tiempo de depósito, por lo que el dopaje podría tener cierto límite efectivo rápidamente o su estabilidad química se ve comprometida, siendo esto pendiente de estudio.

La existencia de ambos tipos de transiciones (exceptuando la muestra no depositada sobre la nucleación) se puede deber al pseudo-acomodo que presentan los polímeros al crecer el tiempo de depósito como también se corrobora con las micrografías de la subsección anterior [85].

Sistema multicapa PPy/PEDOT

Finalmente, para el sistema multicapa se realizó la misma metodología con α de la interfaz de PPy/PEDOT, obteniéndose la gráfica de Tauc de la figura 5.26.

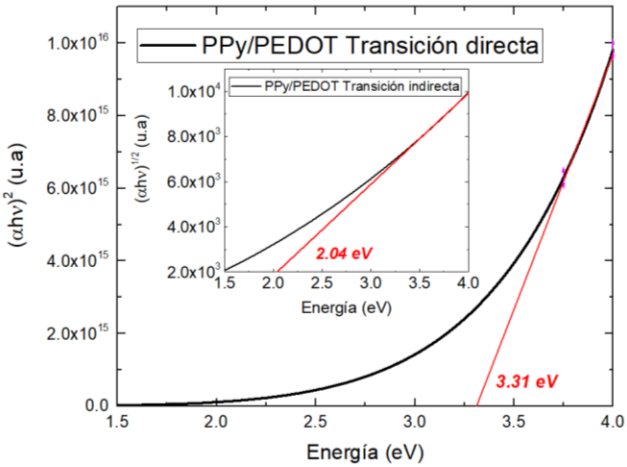


Figura 5.26 *Gráfica de Tauc para el sistema multicapa de PPy/PEDOT, mostrando los valores de las transiciones directas permitidas -Inset de las transiciones indirectas permitidas.*

Los valores obtenidos de la anterior metodología se muestran sintetizados en la tabla 5.13.

Tabla 5.13 *Valores de bandgap directo e indirecto obtenidos del sistema multicapa PPy/PEDOT.*

PPy/PEDOT		
Tiempo de depósito [s]	**Bandgap directo [eV]**	**Bandgap indirecto [eV]**
450s+350s	3.31	2.04

Primeramente, se observa que ambas transiciones son permitidas, además que, los valores de transiciones indirectas son inferiores debido a razones comentadas anteriormente. Es de destacarse que para esta interfaz de 66% PPy y 34% PEDOT (según el modelo de medio efectivo) se obtuvieron los valores más bajos de bandgap, siendo menor al de sus componentes individuales en película simple.

5.2.4 Propiedades eléctricas

Películas delgadas individuales de PPy y PEDOT

La tabla 5.14, muestra la resistencia de hoja R_s obtenida con el método de 2 puntas, obtenida a partir de la ecuación 38, en donde si se consideran las dimensiones físicas de la muestra y la resistencia del cableado, para un tamaño de muestra (W) de 1 cm y una distancia entre electrodos (s) de 3 mm [86]. Directamente, se observa la disminución de R_s debido al aumento de tiempo de depósito y, por lo tanto, del dopaje.

$$R_s = R\frac{s}{W} \qquad (38)$$

Tabla 5.14 *R_s de películas delgadas de PPy y PEDOT a diferentes tiempos.*

PEDOT		PPy	
Tiempo de depósito [s]	**Resistencia de hoja [Ω/cuadro]**	**Tiempo de depósito [s]**	**Resistencia de hoja [Ω /cuadro]**
30 s	1069.49	150 s	51882.42
100 s	141.20	300 s	331.88

A partir de lo anterior, se obtuvo la resistividad ρ a través de la ecuación 39 para el sistema de dos puntas utilizando los espesores obtenidos, mostrada en la tabla 5.15 y la conductividad σ a través de la ecuación 4, mostrada en la tabla 5.16.

$$\rho = R\frac{Wt}{s} \qquad (39)$$

Tabla 5.15 *ρ de películas delgadas de PPy y PEDOT a diferentes tiempos.*

PEDOT		PPy	
Tiempo de depósito [s]	**Resistividad [Ωcm]**	**Tiempo de depósito [s]**	**Resistividad [Ωcm]**
30 s	0.81	150 s	8.07
100 s	0.07	300 s	0.16

Tabla 5.16 *σ de películas delgadas de PPy y PEDOT a diferentes tiempos.*

PEDOT		PPy	
Tiempo de depósito [s]	**Conductividad [S/cm]**	**Tiempo de depósito [s]**	**Conductividad [S/cm]**
30 s	1.23	150 s	0.12
100 s	13.33	300 s	6.15

La disminución de R_s es corroborada con la disminución de la resistividad ρ y el aumento de la conductividad σ de 10 veces en el caso de PEDOT y de 50 veces en el caso de PPy. Sin embargo, es de resaltarse que las magnitudes obtenidas de conductividad (de acuerdo con la clasificación de conductividad de la figura 3.2, son semiconductor de medio rango), se deben a que en el método empleado de dos puntas se está sumando la resistencia del cableado y los

electrodos de uso, lo cual aumenta sus valores substancialmente, por lo que realmente son un resultado más bien cualitativo sobre la evolución de estas propiedades al avanzar la oxidación.

Estos resultados proporcionan una relación indirecta con las propiedades electrónicas discutidas, ya que, si existe un aumento de magnitud en conductividad al verse dopada la estructura y, por lo tanto, existe la disminución del bandgap al estar más oxidada la película polimérica.

5.3 Nanotubos electrodepositados de PPy y PEDOT

La electropolimerización de nanotubos PPy y PEDOT sobre un substrato de cobre metalizado con plata y oro es evidenciada por los cronoamperogramas de la figura 5.27, utilizando la metodología de celda desfondada del capítulo 4. Se observó un aumento considerable en la magnitud de la corriente en comparación con lo reportado previamente en películas delgadas posiblemente causado por la membrana de alúmina, la cual ejerce un papel de resistencia a la transferencia de masa en el depósito, incrementando la corriente necesaria para que se efectúe el depósito sumado al coeficiente de difusión particular de cada especie. Repitiéndose la tendencia de obtener valores superiores en la corriente necesaria para el depósito de PEDOT sobre la obtenida en las nanoestructuras de PPy.

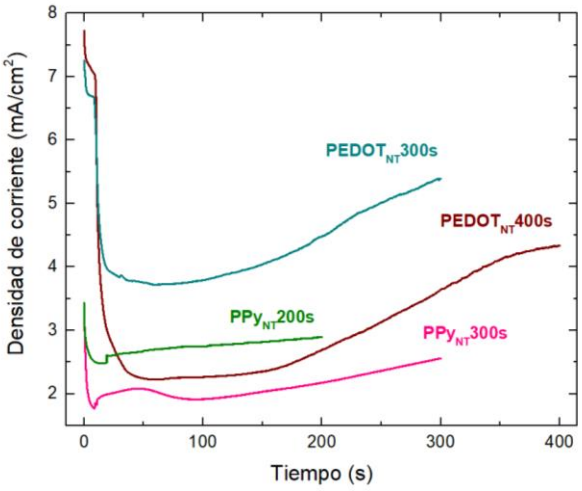


Figura 5.27 *Cronoamperogramas de nanotubos electrodepositados potenciostáticamente de PPy y PEDOT sobre membrana de alúmina metalizada a diferentes tiempos.*

Por otro lado, el tipo de crecimiento sobre el substrato $Au:Ag:Al_2O_3$ se asemeja a uno de adsorción, para posteriormente al aumentar el tiempo, una zona de crecimiento por nucleación tridimensional [82].

El aumento de la corriente en los segundos finales de depósito podría ser consecuencia de la convección forzada [72], remarcándose que, la pronunciación de este aumento considerablemente mayor en estos depósitos posiblemente sea consecuencia del fuerte gradiente de densidad provocado por la geometría de confinamiento impuesta por la membrana y el área de contacto.

Finalmente, los cronoamperogramas del depósito multicapa de nanotubos poliméricos se muestran en la figura 5.28, teniéndose las dos variantes de base estructural polimérica (PPy o PEDOT) debido al soporte mecánico adicional proporcionado por la membrana. Primeramente, se observaron magnitudes de corriente superiores al caso análogo de películas delgadas multicapa, además de un tipo de crecimiento por adsorción como en el caso de nanotubos simples, utilizándose intervalos de tiempo similares a estos [82].

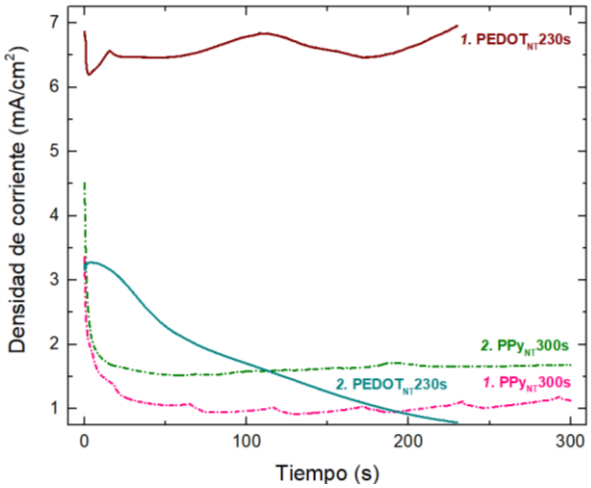


Figura 5.28 *Cronoamperogramas de sistemas multicapa PPy/PEDOT y PEDOT/PPy de nanotubos electrodepositados a diferente orden estructural.*

Es de remarcarse, que la magnitud de corriente para el depósito inicial de nanotubos de PEDOT sigue la misma línea que su caso de nanotubos simples con la aparición de convección forzada y magnitudes superiores de corriente. Sin embargo, cuando se deposita este en segundo lugar sobre PPy, esta magnitud desciende considerablemente a valores similares como a los obtenidos en PPy, además de no evidenciarse procesos claros de convección forzada, esto podría ser consecuencia del incorporar un agente conductor a la membrana cerámica, la cual provoca la disminución efectiva de la resistencia a la difusión, fenómeno que no sucede al revés, posiblemente por el tipo de crecimiento y la electropolimerización que experimenta el PEDOT, el cual provoca una mayor convección forzada.

5.3.1 Propiedades morfológicas

Nanotubos individuales de PPy y PEDOT

Los modelos ópticos de los sistemas de nanotubos contemplan la existencia de la membrana de alúmina, debido al orden que esta brinda en la medición óptica, por lo que los espesores obtenidos y mostrados en la tabla 5.17 utilizan esta asunción, los rangos de error proporcionados resultaron mayores, debido a la complejidad del modelo. Consecuencia de la membrana, no fue posible contrastar los espesores calculados con otra técnica de microscopía capa a capa, por lo que estos serán tomados directamente como aproximaciones teóricas del sistema completo.

Tabla 5.17 *Espesores y rugosidades obtenidas por elipsómetro de los nanotubos de PEDOT y PPy.*

Tiempo de depósito [s]	**Elipsómetro**			
	Espesor AAO:Ag:Au [nm]	**Espesor AAO:NT [nm]**	**Espesor rugosidad [nm]**	**Espesor total [nm]**
AAO:PPy				
200s	507±15	239±30	103±17	849±62
300s	477±16	374± 36	242± 29	1093±82
AAO:PEDOT				
300s	529± 21	342± 47	106± 11	977±78
400s	537± 17	514± 24	262± 24	1313±65

Se observa de manera general, una taza de depósito más rápida que la comentada en las películas delgadas, particularmente más en las de PPy, pudiendo ser esto causado por el tipo de crecimiento de adsorción observado de cada nanoestructura, es de resaltar que para el PEDOT en nanoestructura fue ligeramente más lento su crecimiento en comparación con su película delgada, aunque en ambos casos si se presenta una atenuación en crecimiento a tiempos largos. Por otro lado, para todos los casos se encontró un aumento en la rugosidad al incrementar el tiempo de depósito, resultado en estructuras del tamaño de 1 μm en total, aproximadamente.

La observación de la morfología de los nanotubos se realizó disolviendo la membrana mediante la metodología comentada en el capítulo 4, visualizados en las micrografías de la figura 5.29, en donde se observan zonas de nanotubos aglomerados sin un aparente orden y estando sueltos, para encontrarse en otras zonas sobre un substrato y en orden.

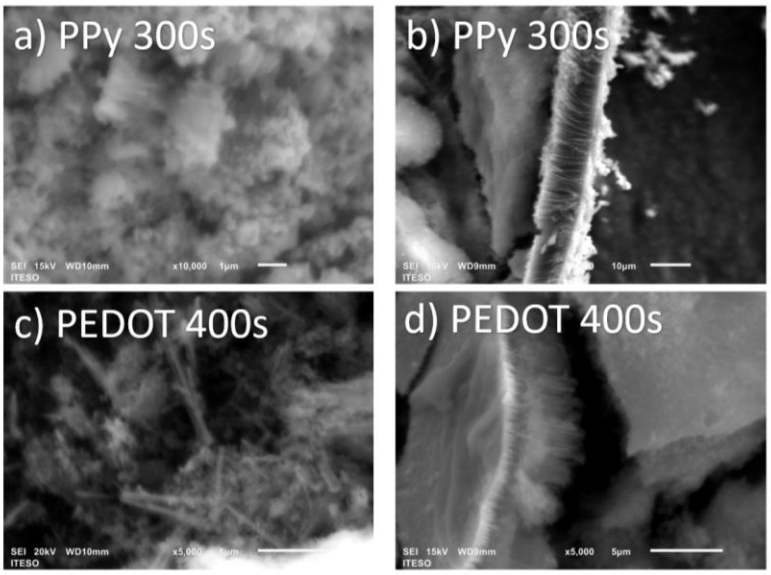


Figura 5.29 *Micrografías SEM de nanotubos a) PPy 300s aglomerados b) PPy 300s ordenados c) PEDOT 400s aglomerados d) PEDOT 400s ordenados.*

De manera cualitativa, se podría comentar respecto a un aparente mejor arreglo obtenido para nanotubos de PPy, pensándose que esto es consecuencia de la alta sensibilidad al $NaOH$ del PEDOT al momento de disolver la membrana, dispersándolos.

El análisis EDS de ambos polímeros nanoestructurados, se muestra en la tabla 5.18, enfocándose este directamente en las zonas, de nanotubos, no en las aglomeraciones o dispersiones. En ambos sistemas, se encontró mayormente carbono del polímero en sí, azufre en el PEDOT y notándose que el nitrógeno no es observable debido a anteriores discusiones, oxígeno de parte del H_2O y del contranión ClO_4^-, resaltando que la presencia de plata se debe al metalizado de la membrana y la de aluminio, a la no disolución completa de la membrana de alúmina.

Tabla 5.18 *Análisis EDS de los nanotubos de PEDOT y PPy.*

Muestra	**% masa**				
	C	**O**	**S**	**Al**	**Ag**
AAO:PPy 300s	59.28%	38.52%	-	0.34%	1.86%
AAO:PEDOT 400s	68.70%	26.54%	2.09%	1.16%	1.51%

El estudio de las interfaces poliméricas en mezcla con las membranas (y las rugosidades) se esquematizaron ambas como un medio efectivo de Bruggerman debido a la eficiencia computacional requerida y el desconocimiento entre el tipo de crecimiento de las nanoestructuras en una membrana ya metalizada previamente. Los valores resultantes de esta aproximación se muestran en la tabla 5.19.

Tabla 5.19 *Presencia polimérica en los medios efectivos de Bruggerman de nanotubos de PEDOT y PPy.*

AAO:PEDOT		**AAO:PPy**	
Tiempo de depósito [s]	**Porcentaje de polímero en membrana [%]**	**Tiempo de depósito [s]**	**Porcentaje de polímero en membrana [%]**
300s	27.74%	200s	14.56%
400s	28.27%	300s	22.36%
Tiempo de depósito [s]	**Porcentaje de polímero en rugosidad [%]**	**Tiempo de depósito [s]**	**Porcentaje de polímero en rugosidad [%]**
300s	59.11%	200s	53.98%
400s	62.33%	300s	62.17%

Se observa que la membrana representa gran parte del medio efectivo, debido a su misma estructura tipo matriz, con un aumento paulatino del polímero para ambos casos al crecer el tiempo de depósito como podría esperarse, por lo que, la respuesta óptica y electrónica será tomando en cuenta esta fracción de volumen, como se discutirá en subsecciones siguientes. Por otro lado, en el aspecto de la terminación de los nanotubos (rugosidad) se observará el ligero crecimiento de la presencia polimérica al aumentarse los tiempos de depósito, siendo más homogéneos.

Sistema multicapa de nanotubos PPy/PEDOT

Para los sistemas multicapa de los polímeros conductores se obtuvieron los valores de espesor y rugosidad para cada capa, expuestos en la tabla 5.20, utilizando el modelo óptico de la figura 4.10, que como se introdujo anteriormente, debido a la alta complejidad estructural del modelo, existe la sobre simplificación de χ^2 obteniéndose rangos de error mayores, pero que igualmente realizó un ajuste de datos aproximado a los puntos experimentales.

Tomándose en cuenta los tiempos de depósitos utilizados, existe una concordancia para ambos sistemas multicapas con su análogo de polímero individual en magnitudes aproximadas de los 200-300 nm, destacándose el caso del sistema de primer polímero PEDOT que presenta un espesor menor en hasta 100 nm en comparación a cuando es depositado como segundo polímero sobre PPy, posiblemente debido al tipo de crecimiento y la diferencia de corriente obtenida. Complementariamente, las rugosidades son similares en magnitud, para ambos casos, sin embargo, el sistema de base PPy es ligeramente menos rugoso y cuenta con un espesor inferior.

Tabla 5.20 *Espesores y rugosidades obtenidas por elipsómetro de nanotubos de PEDOT y PPy.*

AAO:(PPy/PEDOT)						
Muestra	**Elipsómetro**					
	Espesor AAO:Ag:Au [nm]	**Espesor AAO:NT1 [nm]**	**Espesor interfaz AAO:NT1:NT2 [nm]**	**Espesor AAO:NT2 [nm]**	**Espesor rugosidad [nm]**	**Espesor total [nm]**
PPy/PEDOT	495± 17	354 ±35	187±29	216 ±29	101 ±26	1353 ±136
PEDOT/PPy	515±14	326±42	224±25	325 ±41	125 ±31	1505 ±153

La zona de interfaz entre ambos polímeros y la membrana que se obtuvo es de dimensiones inferiores a las capas individuales de cada polímero, posiblemente causado por el crecimiento por adsorción en donde la composición molecular es directamente apilada. Finalmente, se obtuvieron espesores totales de $\approx 1.5\ \mu m$, siendo estos menores a sistemas multicapas de películas delgadas de tiempos menores y ligeramente superiores a los encontrados en la nanoestructuración de un solo polímero, como cabría esperar tomando en cuenta los tiempos de depósito mayores a estos últimos.

La morfología de multicapas de nanotubos se muestra en las micrografías de la figura 5.30, para la cual, se observa que el sistema de base PEDOT formó grandes conglomerados los cuales no pudieron ser totalmente disueltos por el tratamiento de $NaOH$, evidenciado en la figura 5.30a. Por otro lado, en el sistema de base PPy si se encontraron nanotubos directamente, sin embargo, el cambiar la molaridad de $NaOH$ pudo haber repercutido en la conformación clara de la visualización de una interfase entre ambos nanotubos, mostrado en la figura 5.30b de nanotubos individuales.

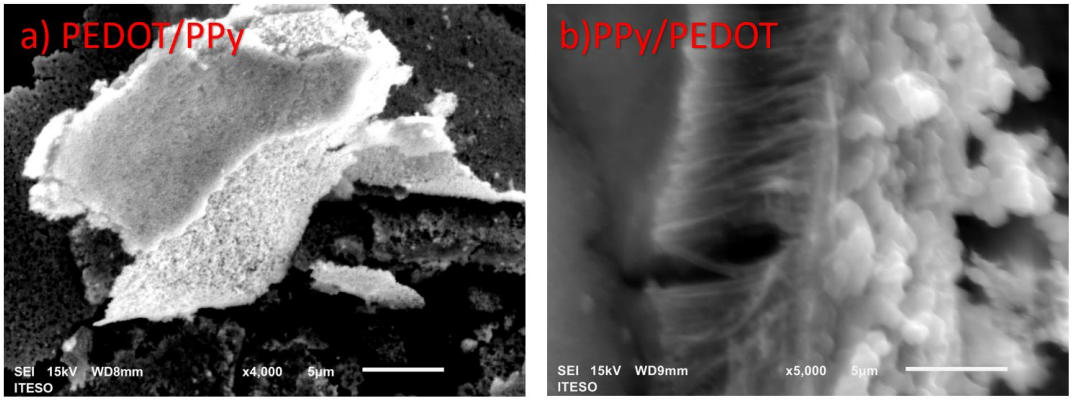


Figura 5.30 *Micrografías SEM de nanotubos multicapa a) Aglomeración de PEDOT/PPY con alúmina en sistema PEDOT/PPy b) Zona de nanotubos sin alúmina en el sistema PPy/PEDOT.*

El análisis EDS obtenido de este sistema multicapa se muestra en la tabla 5.21, en donde solamente se tomó en cuenta el sistema de base PPy, debido a las altas cantidades de aluminio, oro y plata presentes en la otra muestra de base PEDOT. Análogamente al caso de los sistemas simples, se observa la presencia más alta de oxígeno y cloro, con la misma justificación de la subsección pasada, resaltando la presencia de azufre proveniente de PEDOT, lo que demostraría la existencia de este polímero en el sistema, no siendo disuelto totalmente por el tratamiento de $NaOH$. Sin embargo, la presencia de PPy no es posible confirmarla directamente debido a la no aparición de nitrógeno (esperada), por lo que para confirmarse es necesario el uso de alguna otra caracterización como, por ejemplo, XPS.

Tabla 5.21 *Análisis EDS de nanotubos multicapas de PEDOT/PPy y PPy/PEDOT.*

Muestra	**% masa**				
	C	**O**	**Ag**	**Al**	**S**
AAO:(PPy/PEDOT)	46.40%	48.75%	2.81%	0.27%	1.78%

El medio efectivo obtenido para cada interfaz planteada por el modelo óptico se presenta en la tabla 5.22.

Tabla 5.22 *Presencia polimérica en los medios efectivos de Bruggerman de nanotubos multicapas de PEDOT/PPy y PPy/PEDOT.*

Multicapas	
Muestra	**Porcentaje de polímero 1 [%] en membrana**
AAO:(PPy/PEDOT)	16.24%
AAO:(PEDOT/PPy)	12.24%
Muestra	**Porcentaje de PEDOT [%] en interfaz polimérica**
AAO:(PPy/PEDOT)	32.15%
AAO:(PEDOT/PPy)	14.30%
Muestra	**Porcentaje de polímero 2 [%] en superficie**
AAO:(PPy/PEDOT)	74.82%
AAO:(PEDOT/PPy)	52.17%

En donde se observa la tendencia de un mayor porcentaje de alúmina hacia el inicio e interfaz de los sistemas, para finalmente incrementarse la presencia polimérica hacia la superficie de la estructura.

Se destaca la diferencia de porcentajes en la interfaz, ya que al depositar como segundo polímero PEDOT, se encuentra en mayor porcentaje que cuando este último funge de base. Esto podría ser causado por la resistencia de transferencia de masa observada en el cronoamperograma, o directamente un buen depósito de PEDOT sobre PPy. Además, se presenta un mayor porcentaje de polímero en la superficie del sistema de base PPy, lo que podría evidenciar el depósito más homogéneo de este sistema en comparación al otro. Aun así, composicionalmente al ser sistemas inversos, si se encuentra una similitud aproximada de porcentajes.

5.3.2 Propiedades ópticas

Nanotubos individuales de PPy y PEDOT

Los espectros de la reflectancia a 70° obtenidos se muestran en las gráficas de la figura 5.31. De manera general, se observa una disminución en la reflectancia al tener mayores tiempos de depósito ya que hay mayor cantidad de materia depositada. Es de destacarse que para ambos polímeros se hacen presentes picos en la reflectancia en el rango espectral UV, presentando un corrimiento al visible conforme se crece el tiempo de depósito, este efecto parece intrínseco del polímero y no del substrato. Sin embargo, sobre el espectro visible se observará un comportamiento similar al del substrato metalizado.

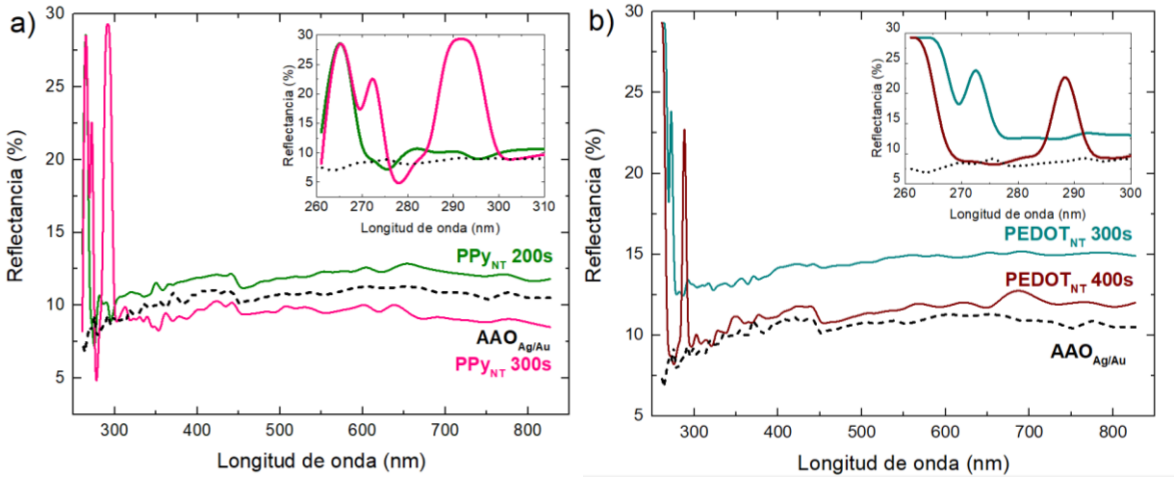


Figura 5.31 *Variación en la reflectancia a 70° de nanotubos con membrana de alúmina a) PPy b) PEDOT Inset-Región UV del espectro.*

Siguiendo la metodología del capítulo 4, se obtuvieron las χ^2 para cada sistema de nanotubos mostradas en la tabla 5.23, a partir del modelado óptico de la figura 4.10.

Tabla 5.23 *χ^2 mínima obtenida para los nanotubos de PEDOT y PPy.*

AAO:PEDOT		AAO:PPy	
Tiempo de depósito [s]	**χ^2**	**Tiempo de depósito [s]**	**χ^2**
300s	0.56	200s	0.56
400s	0.56	300s	0.65

En donde se encuentra un procedimiento de fitting con sobre simplificaciones, reflejado en una $\chi^2 < 1$, consecuencia de la alta complejidad del modelo utilizado, sin embargo, es posible contemplarlos como una aproximación muy cercana.

El índice de refracción N_e del compósito y su variación conforme al tiempo de depósito se muestra en las gráficas de la figura 5.32, observándose un incremento en el índice n_e al crecer el tiempo de depósito para cada polímero, mientras que, decrece conforme aumenta la longitud de onda, siendo más densos (y con mayor n_e) los de mayor tiempo de depósito. Por otro lado, el coeficiente de extinción del compósito k_e presenta la misma tendencia a aumentar su magnitud en tiempos mayores de depósito. Estos valores resultaron inferiores a sus análogos de películas delgadas, aunque se debe tomar en cuenta que este es el caso de nanotubos con la membrana de alúmina.

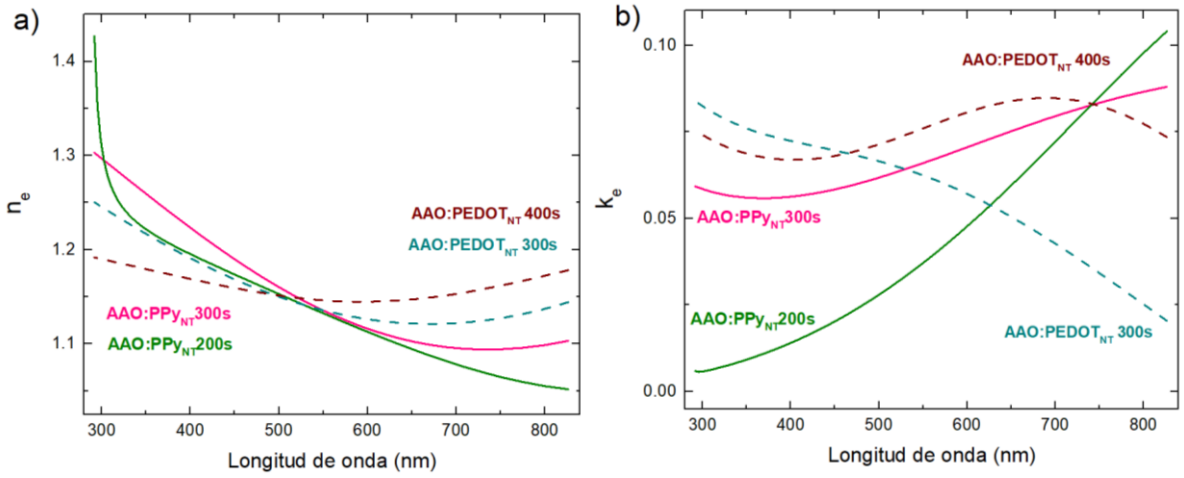


Figura 5.32 *Variación en el índice de refracción de nanotubos en compósito de PPy y PEDOT con alúmina a diferentes tiempos a) n_e b) k_e.*

El coeficiente de absorción α_e se muestra en la gráfica de la figura 5.33, en donde debido a su derivación de k_e, presenta la misma tendencia en su aumento al crecer el tiempo de depósito de cada polímero, destacando el caso de PPy, el cual presenta un cambio más drástico en su absorción en comparación a los sistemas de PEDOT.

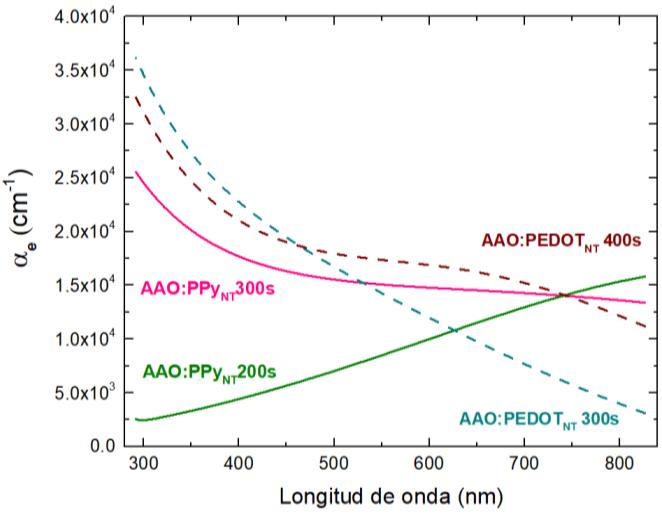


Figura 5.33 *Variación del coeficiente de absorción α de nanotubos en compósito de PPy y PEDOT con alúmina a diferentes tiempos.*

La función dieléctrica de parte real ε_{1e} e imaginaria ε_{2e} se encuentran en las gráficas de la figura 5.34, en donde ε_{1e} presenta la tendencia similar a n_e, aumentando conforme el tiempo de depósito crece, destacándose que los nanotubos de PEDOT presentan un cruce en sus valores en bajas energías (≈ 2.5 eV). Por otro lado, la ε_{e2} de PPy incrementará significativamente al aumentar el tiempo de depósito, absorbiendo más, mientras que la muestra de PEDOT encontrará un cruce entre ambas sobre los 2.5 eV, siendo superior al tener tiempos mayores de depósito en el intervalo de los valores menores al cruce y a partir del cual, se invierte esa tendencia.

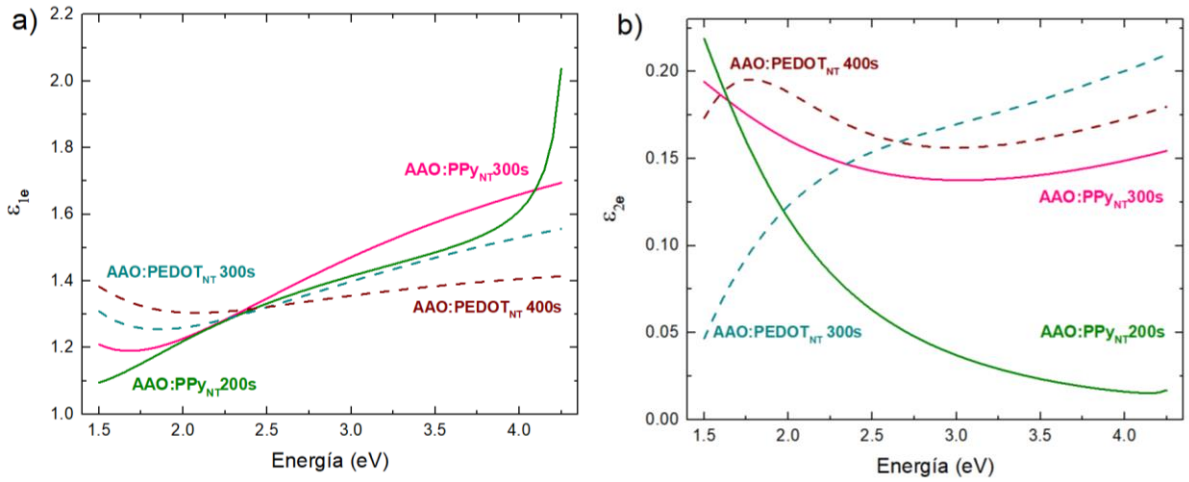


Figura 5.34 *Cambio en la función dieléctrica de nanotubos en compósito de PPy y PEDOT con alúmina a diferentes tiempos a) Parte real b) Parte imaginaria.*

Sistema multicapa de nanotubos PPy/PEDOT

Por otro lado, para los sistemas multicapa, se obtuvo la reflectancia mostrada en la gráfica de la figura 5.35, en donde se muestran los picos de reflectancia en el espectro UV, comentados anteriormente, sobre todo en el caso de PPy/PEDOT, siendo este comportamiento posiblemente heredado del PEDOT, el cual tuvo una menor densidad de corriente involucrada y no presento eventos de convección forzada, por lo que la calidad del sistema podría ser la mejor entre ambas, debido a que estos picos si son característicos del polímero.

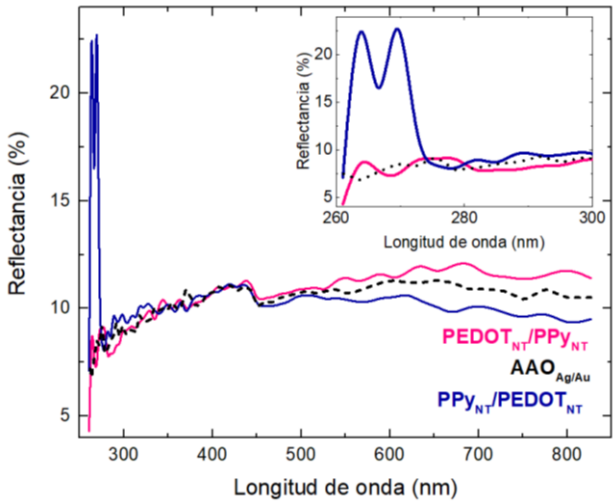


Figura 5.35 *Diferencia en la reflectancia a 70° de nanotubos multicapa a distinto orden estructural PPy/PEDOT y PEDOT/PPy con membrana de alúmina Inset- Región UV del espectro.*

Por otro lado, en los sistemas multicapa de la tabla 5.24 se obtuvo una χ^2 aún menor a las de anteriores muestras, esto debido a la complejidad de capas y las interfaces poliméricas del modelo óptico empleado, sobre simplificándose χ^2. Siendo estos resultados una aproximación ligeramente menor a los anteriores sistemas individuales.

Tabla 5.24 χ^2 *mínima obtenida para los nanotubos multicapa PPy/PEDOT y PEDOT/PPy.*

AAO:(PPy/PEDOT)	
Muestra	χ^2
PPy/PEDOT	0.398751
PEDOT/PPy	0.365515

Sin embargo, tomando en consideración la complejidad del modelo y el ajuste de puntos logrado, en ambos casos, se considera que las χ^2 obtenidas reflejan buena parte del sistema nanoestructurado.

Los sistemas multicapa de nanotubos con un índice de refracción en la interfaz AAO:(Polímero1/Polímero2) N_e, se muestra en las gráficas de la figura 5.36, observándose una ligera diferencia en n_e al cambiar el orden de depósito, siendo esto una consecuencia de la variación de densidad que tendrán los sistemas al tener un distinto tipo de crecimiento, reflejado en los cronoamperogramas, presentando una mayor densidad el sistema de base PPy. Por otro lado, para el coeficiente k_e se repetirá esta tendencia de un mayor valor en el sistema de base PPy, anotándose que ambos sistemas tienen un comportamiento más bien dominado por PPy debido a su similitud con su análogo de caso simple, reflejado en su fracción de volumen mayoritaria, previamente discutida.

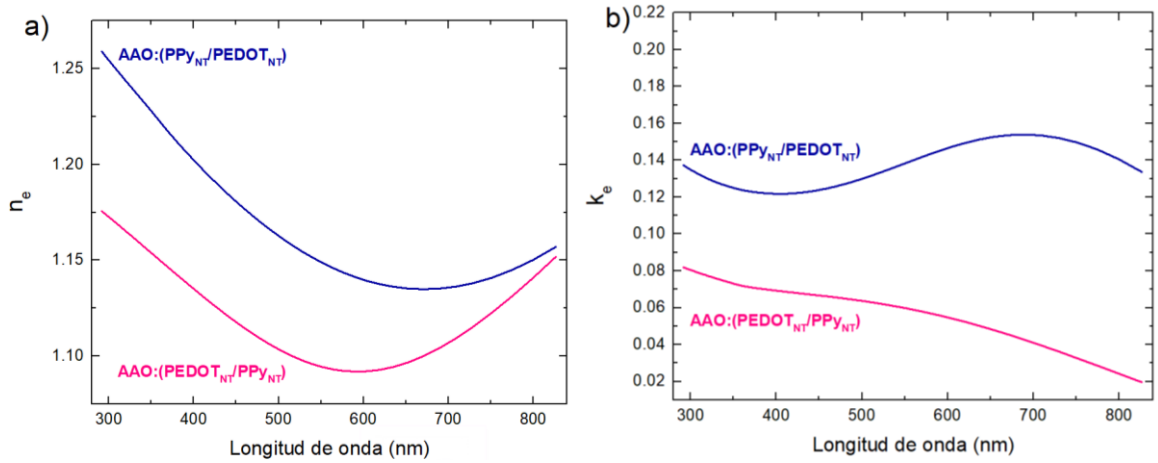


Figura 5.36 *Variación en el índice de refracción de nanotubos multicapa a diferente orden estructural de depósito a) n_e b) k_e.*

El coeficiente de absorción α_e para ambos sistemas se muestra en la gráfica de la figura 5.37, en donde se observa un mayor α_e para el sistema de base PPy con casi el doble de su valor, con la misma tendencia en decrecimiento al crecer la longitud de onda, posiblemente heredado de su fracción de volumen mayoritaria de PPy.

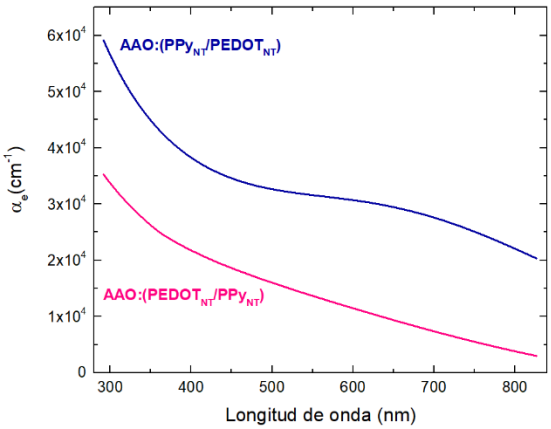


Figura 5.37 *Variación en el coeficiente de absorción α de nanotubos multicapa a diferente orden estructural de depósito.*

Finalmente, la función dieléctrica ε_{1e} y ε_{2e} se encuentran en las gráficas de la figura 5.38, en donde ambas poseen mayor valor en el sistema de base PPy, de manera análoga a n_e y k_e, por lo que la conformación morfológica y óptica de interfaz será sumamente diferente según el orden estructural de depósito.

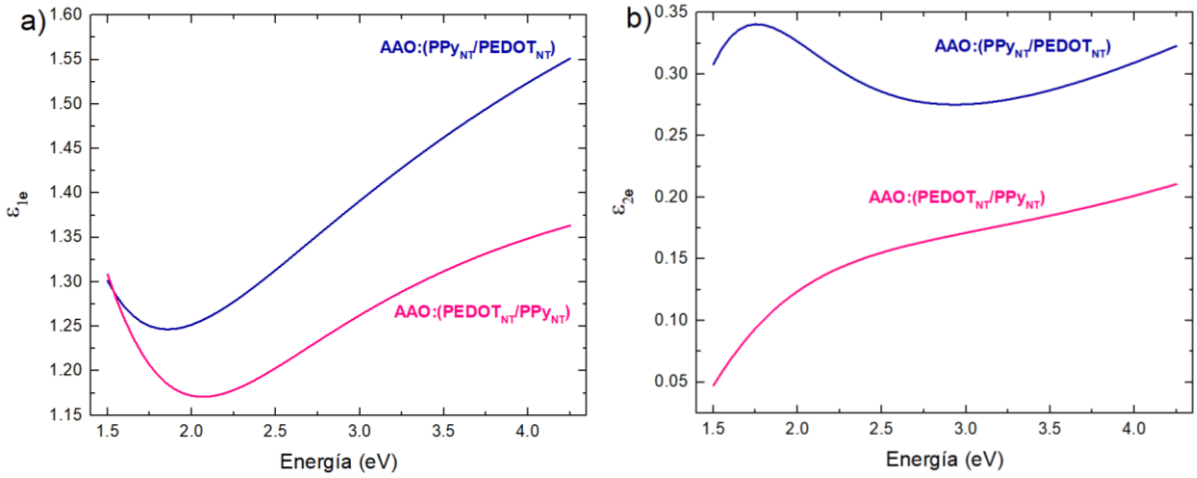
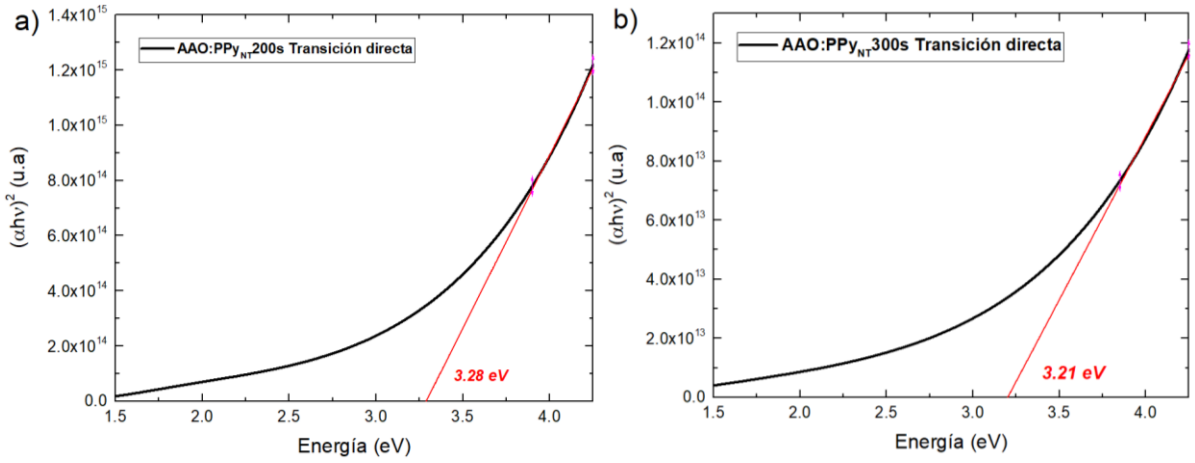


Figura 5.38 *Variación en la función dieléctrica de nanotubos multicapa a diferente orden estructural de depósito a) Parte real b) Parte imaginaria.*

5.3.3 Propiedades electrónicas

Nanotubos individuales de PPy y PEDOT

El bandgap del compósito se determinó a partir de α_ey ε_{2e}, así como su tipo de transición mediante la metodología de Tauc, tomándose como un medio efectivo de polímero y membrana. Las gráficas de Tauc obtenidas de las transiciones permitidas de ambos sistemas se muestran en las gráficas de la figura 5.39, para las cuales se encontraron solamente permitidas las transiciones directas, posiblemente debido al confinamiento en arreglo organizado de los nanotubos.



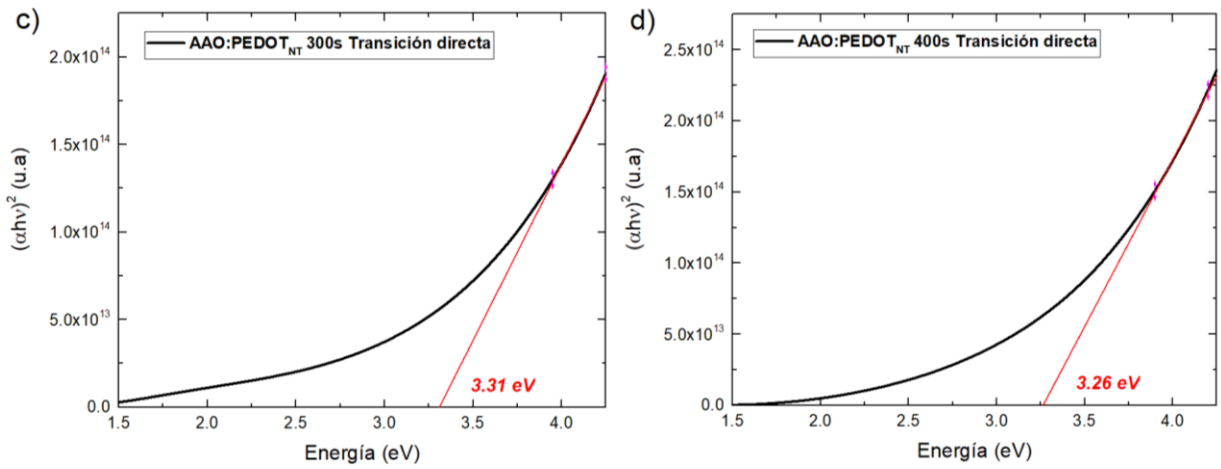


Figura 5.39 *Gráfica de Tauc con valores de bandgap para nanotubos de PPy y PEDOT en compósito con alúmina a diferentes tiempos a) PPy 200s b) PPy 300s c) PEDOT 300s d) PEDOT 400s.*

Los valores obtenidos de bandgap se muestran sintetizados en la tabla 5.25.

Tabla 5.25 *Valores de bandgap directo obtenidos para nanotubos de PEDOT y PPy.*

AAO:PEDOT		**AAO:PPy**	
Tiempo de depósito [s]	**Bandgap directo [eV]**	**Tiempo de depósito [s]**	**Bandgap directo [eV]**
300s	3.31	200s	3.28
400s	3.26	300s	3.21

En donde se observa ligeramente la disminución de E_g conforme aumenta el tiempo de depósito, como podría esperarse debido al incremento en el porcentaje de dopaje, reflejada esta asunción en sus valores de ε_{2e}, α_e y k_e. Sin embargo, también debe tomarse en cuenta la interacción de la alúmina con estos valores y el sistema en general, posiblemente debido a esto es que los valores numéricos de E_g entre ambos polímeros resultan similares. Remarcándose que, ambos valores de transiciones directas son inferiores a sus casos análogos en película delgada, tomándose en cuenta que estos sistemas fueron depositados durante mayor tiempo, por lo que la influencia de la membrana se debe resaltar fuertemente.

Sistema multicapa de nanotubos PPy/PEDOT

Las gráficas de Tauc de ambos sistemas multicapa, en específico de sus interfaces poliméricas se muestran en la figura 5.40, en donde, igualmente solo fueron posibles las transiciones directas de acuerdo con esta metodología, posiblemente debido al orden estructural proporcionado por la membrana.

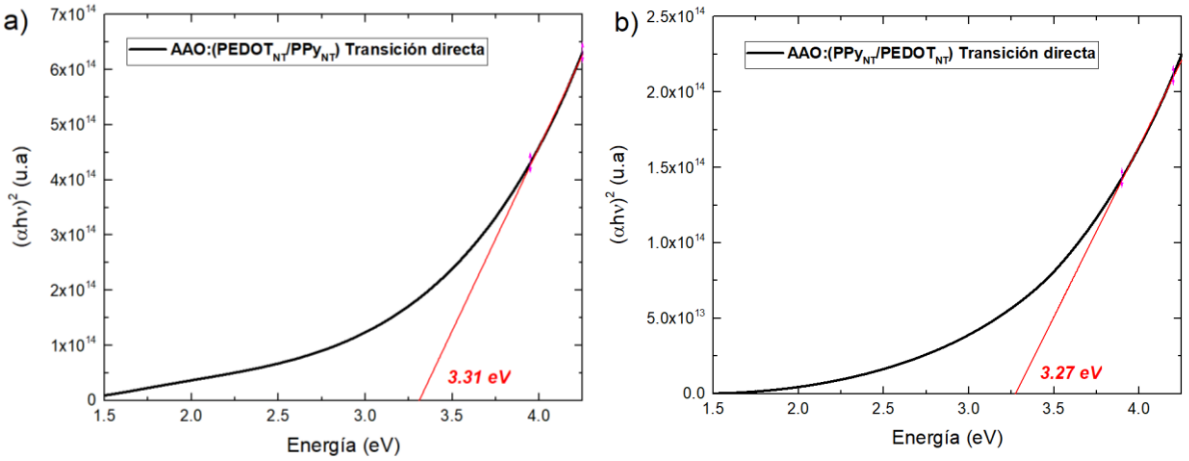


Figura 5.40 *Gráficas de Tauc con valores de bandgap para nanotubos multicapa electrodepositados a diferente orden estructural a) PEDOT/PPy b) PPy/PEDOT.*

Los valores obtenidos de ambos sistemas se muestran sintetizados en la tabla 5.26.

Tabla 5.26 *Valores de bandgap directo e indirecto obtenidos para nanotubos multicapa de PPy/PEDOT y PEDOT/PPy.*

AAO:(PPy/PEDOT)	
Muestra	**Bandgap directo [eV]**
PPy/PEDOT	3.27
PEDOT/PPy	3.31

En donde se observa una ligera diferencia en el valor de E_g favorable hacia el sistema de base PPy, posiblemente debido a la mayor presencia polimérica en fracción de volumen de este último, como se discutió anteriormente, siendo que ambos valores son similares entre sí debido a su similitud composicional, este valor resultó el mismo que el obtenido en el sistema multicapa de películas delgadas, pero con valores de absorción menores.

5.3.4 Nanoestructuración en la respuesta óptica

La nanoestructuración de los polímeros conductores tiene un impacto directo en la respuesta óptica que exhiben, tomándose en cuenta además la presencia de la membrana cerámica y los metalizados en los nanotubos, por lo tanto, el contraste entre las reflectancias a 70° obtenidas de películas delgadas y nanotubos se muestra en las gráficas de la figura 5.41.

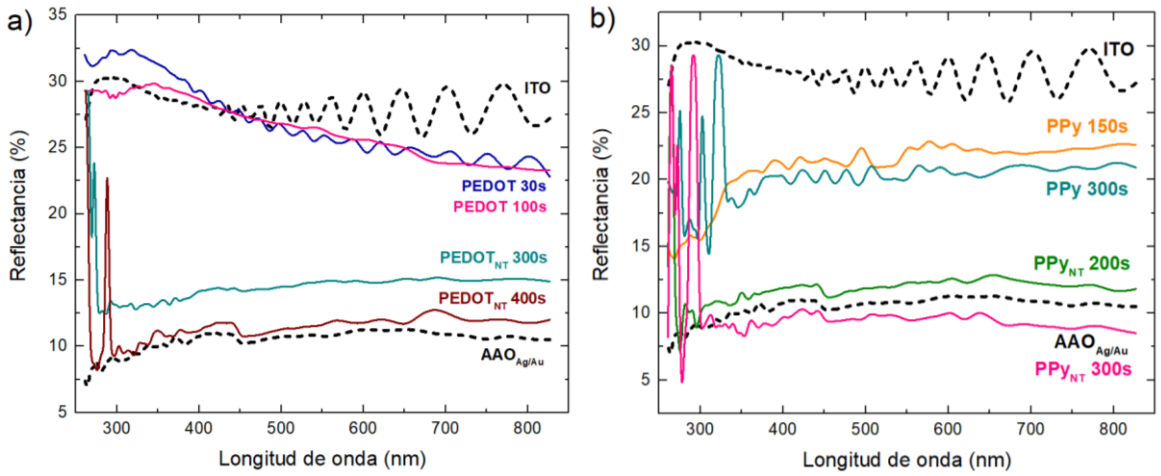


Figura 5.41 *Disminución de la reflectancia a 70° al nanoestructurar sistemas de películas delgadas a) PEDOT b) PPy.*

Por otro lado, la comparación de las reflectancias a 70° obtenidas de los sistemas multicapa de películas delgadas y nanotubos se muestra en la figura 5.42.

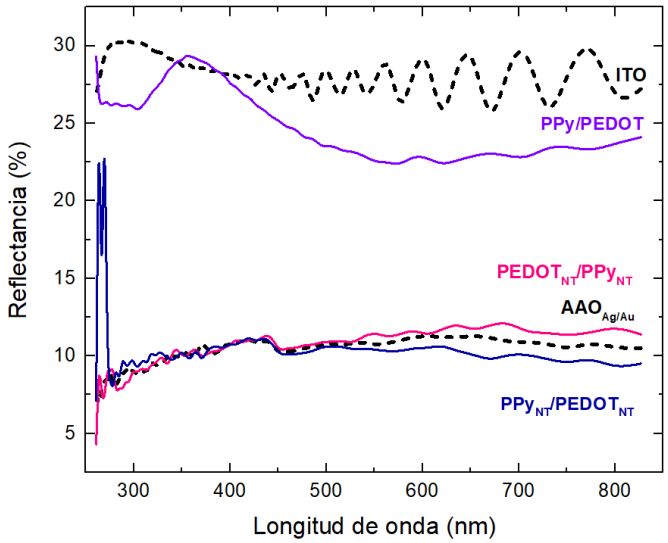


Figura 5.42 *Disminución en la reflectancia a 70° obtenida al nanoestructurar sistemas multicapas.*

En donde se observa la disminución de la reflectancia al nanoestructurar, remarcándose que ambos sistemas (simples y multicapa) siguen un comportamiento similar al de su respectivo substrato. Resaltando que en ambos casos de PPy, se presentan los mismos picos en el espectro UV, lo que indicaría que los mismos son, como ya se ha discutido, intrínsecos del material a tiempos prolongados de depósito.

Capítulo 6. Conclusiones

Utilizando las técnicas de electropolimerización y spin coating, se logró la síntesis de películas delgadas y nanoestructuras de los polímeros conductores: PPy, PEDOT y PEDOT:PSS respectivamente. Mediante la elipsometría espectroscópica de ángulo fijo se obtuvo la función dieléctrica compleja ε y el índice de refracción complejo N, además del espesor de cada sistema.

A partir de los resultados anteriores y mediante distintas caracterizaciones/metodologías (SEM, EDS, AFM, 4-Puntas, Gráfica de Tauc), se obtuvieron las respectivas evoluciones morfológicas, electrónicas, eléctricas, composicionales y ópticas de todos los sistemas planteados al variar los tiempos de depósito, porcentaje de dopaje secundario, nanoestructuración o complejidad estructural al hacer multicapas.

Particularmente, se observó un porcentaje de dopaje óptimo para el sistema de PEDOT:PSS en el 10% en peso de EG, contando con un valor E_g de 3.99 eV en transición directa y de 2.39 eV en transición indirecta, con una conductividad eléctrica σ de 800 $\left(\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{cm}}\right)$ y con la mayor aglomeración de coreshells superficiales, a partir de este porcentaje óptimo se disminuye σ y aumenta E_g, encontrándose además el acuerdo de la evolución morfológica al comparar resultados de AFM y elipsometría.

Para el caso de las películas de PPy y PEDOT, se encontró el decremento de su E_g y aumento de σ a periodos prolongados de depósito con mayor presencia de agente dopante composicionalmente, incrementando además N. Complementariamente, se planteó su mecanismo de crecimiento en el electrodo de trabajo, resultando ser de nucleación tridimensional en su mayoría, logrando un ordenamiento morfológico a tiempos de depósito prolongados, habilitando esto la aparición de ambos tipos de transiciones inter-banda permitidas, como se contrastó mediante micrografías SEM. Los espesores calculados obtuvieron una buena aproximación con los obtenidos por AFM, observándose un crecimiento a mayor velocidad de PEDOT, además de poseer un menor E_g. Por parte de la multicapa, se encontró un crecimiento por adsorción y de mayores densidades de corriente, describiéndose sus propiedades electrónicas y ópticas en el marco de su porcentaje de fracción de volumen en el medio efectivo planteado, remarcándose la importancia de esta composición para la descripción de los fenómenos ópticos y electrónicos, heredando el comportamiento de PPy en su mayoría.

Finalmente, las nanoestructuras simples y de multicapa poliméricas, en caso análogo con las películas delgadas, obtuvieron un decremento en su valor de E_g de solo transición directa y el aumento de sus propiedades ópticas efectivas, ambos valores resultaron menores en comparación con las películas delgadas a tiempos y polímeros equiparables, pese a la presencia en el modelo nanoestructurado de la alúmina. Por otro lado, en el caso de sistemas multicapas, existió la variación de densidad y espesor total al depositar inicialmente un polímero u otro, esto evidenciado en sus propiedades ópticas y los cronoamperogramas analizados, encontrándose el sistema de nanotubos multicapa de base estructural PPy con un menor valor de E_g y mayor consistencia morfológica en las micrografías SEM.

Capítulo 7. Trabajos futuros

El estudio realizado complementa y profundiza investigaciones previas respecto a las propiedades ópticas, electrónicas, eléctricas y morfológicas de los polímeros PEDOT, PPy y PEDOT:PSS:EG. Además, brinda una apertura a los estudios optoelectrónicos de los sistemas multicapa de PEDOT:PPy y sus versiones análogas nanoestructuradas.

- Estudio de la posible anisotropía eléctrica presente en los sistemas de PEDOT:PSS:EG generada por su evolución morfológica.
- Estudio XPS del movimiento efectivo de los picos provocados por el etilenglicol al variar el porcentaje de dopaje.
- Encontrar el punto de dopaje más alto para los sistemas de películas delgadas prolongando los tiempos de depósito, así como corroborar este porcentaje de dopaje por medio de XPS.
- Corroborar el impacto del modo de crecimiento polimérico sobre las propiedades ópticas y electrónicas, haciendo variaciones de concentraciones en las síntesis.
- Plantear un modelo de medio efectivo analítico de Maxwell Garnett para la corroboración de resultados obtenidos en los sistemas nanoestructurados en comparación al de Bruggerman.
- Realizar muestras de películas delgadas electropolimerizadas aptas para las pruebas de 4 puntas, para así, obtener su verdadera conductividad.
- Realizar simulaciones computacionales utilizando los índices de refracción obtenidos para buscar las aplicaciones adecuadas en el campo optoelectrónico con mayor eficiencia.

Apéndices

Apéndice A. Polarización de la luz

Se denomina luz polarizada a la que sigue una trayectoria bien definida en determinado plano espacial como se observa en la figura A.1 [45-47].

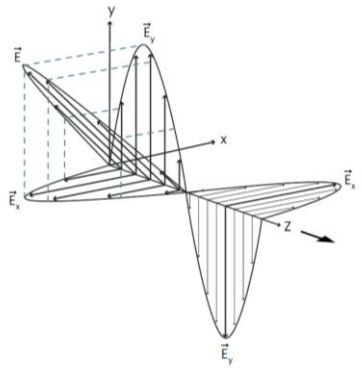


Figura A.1 *Esquematización de luz polarizada.*

Matemáticamente, esto se representa mediante un vector de dos componentes perpendiculares superpuestos entre sí con cierta fase absoluta, como se expresa para una onda electromagnética polarizada en la ecuación 40 [45].

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E}_x(z,t) + \vec{E}_y(z,t) \therefore E_{0x}\cos(kz - \omega t + \delta_x)\, i + E_{0y}\cos\big(kz - \omega t + \delta_y\big)\, j \qquad (40)$$

El estado de polarización total de la luz es obtenido a partir de la fase absoluta, generándose 3 casos de estados de polarización: lineal, circular y elíptica, que se observan en la figura A.2. Siendo la lineal y la circular casos particulares de la polarización elíptica [46].

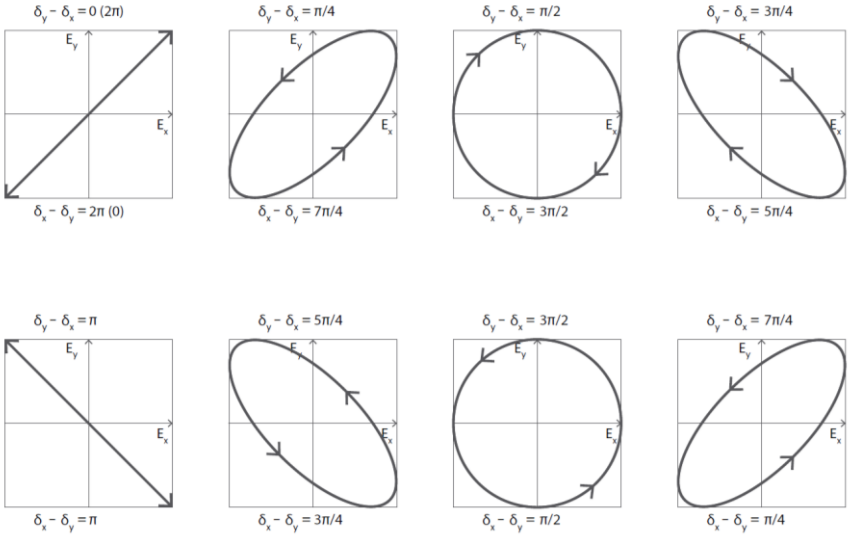


Figura A.2 *Polarizaciones lineal, circular y elíptica.*

A.1 Formalismo de Jones y Stokes

Los estados de polarización se clasifican en puros o parciales, los puros son representados mediante los llamados vectores de Jones y los cambios que producen distintos elementos ópticos a estos estados se expresan mediante matrices de Jones [45]. Por otro lado, los estados de luz depolarizada, incoherente o parcialmente polarizada, causados en su mayoría por rugosidades o espesores no uniformes, se describen utilizando el formalismo generalizado de los parámetros de Stokes y los elementos ópticos que transforman a estos son descritos mediante las matrices de Mueller, [45]. En el estudio presente se utilizó el formalismo de Stokes sin efectos de depolarización para la obtención de las propiedades ópticas.

Los vectores de Stokes son expresados en los componentes de la intensidad de la luz polarizada, como se observa en las ecuaciones 41, 42, 43 y 44 [45].

$$S_0 = I_x + I_y \qquad (41)$$

$$S_1 = I_x - I_y \qquad (42)$$

$$S_2 = I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ} \qquad (43)$$

$$S_3 = I_R - I_L \qquad (44)$$

Estos componentes se refieren a los posibles estados de polarización lineal (S_0 y S_1), a 45° grados (S_2) y de polarización circular derecha e izquierda (S_3). De manera vectorial para la polarización elíptica, se introducen los ángulos elipsométricos Ψ/Δ y un valor de depolarización p, quedando de la forma de la ecuación 45.

$$S = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -p\cos 2\Psi \\ p\sin 2\Psi \cos\Delta \\ -p\sin 2\Psi \sin\Delta \end{bmatrix} \qquad (45)$$

En donde el factor de depolarización p es igual a

$$p = (S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{\frac{1}{2}} \qquad (46)$$

En la tabla A.1 se muestra cada caso de polarización, representados por sus vectores de Stokes y de Jones [45].

Tabla A.1 *Vectores de Jones y Stokes para luz polarizada.*

Estado de polarización	Vector de Jones	Vector de Stokes
Lineal en x	$\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1\\1\\0\\0\end{bmatrix}$
Lineal en y	$\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1\\-1\\0\\0\end{bmatrix}$
Lineal a 45°	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}1\\1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1\\0\\1\\0\end{bmatrix}$
Circular derecha	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}1\\i\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1\\0\\0\\1\end{bmatrix}$
Circular izquierda	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}1\\-i\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1\\0\\0\\-1\end{bmatrix}$
Elíptica	$\begin{bmatrix}\sin\Psi e^{i\Delta}\\\cos\Psi\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1\\-\cos 2\Psi\\\sin 2\Psi\cos\Delta\\-\sin 2\Psi\sin\Delta\end{bmatrix}$
Luz natural	x	$\begin{bmatrix}1\\0\\0\\0\end{bmatrix}$

A.2 Polarización s y p

Por otro lado, la polarización de la luz también puede clasificarse de acuerdo con el plano de incidencia de la luz respecto a una muestra [44, 45]. Dentro de esta clasificación se diferencian la polarización tipo p con el campo eléctrico paralelo al plano de incidencia y la polarización tipo s de campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia, como se muestra en la figura A.3.

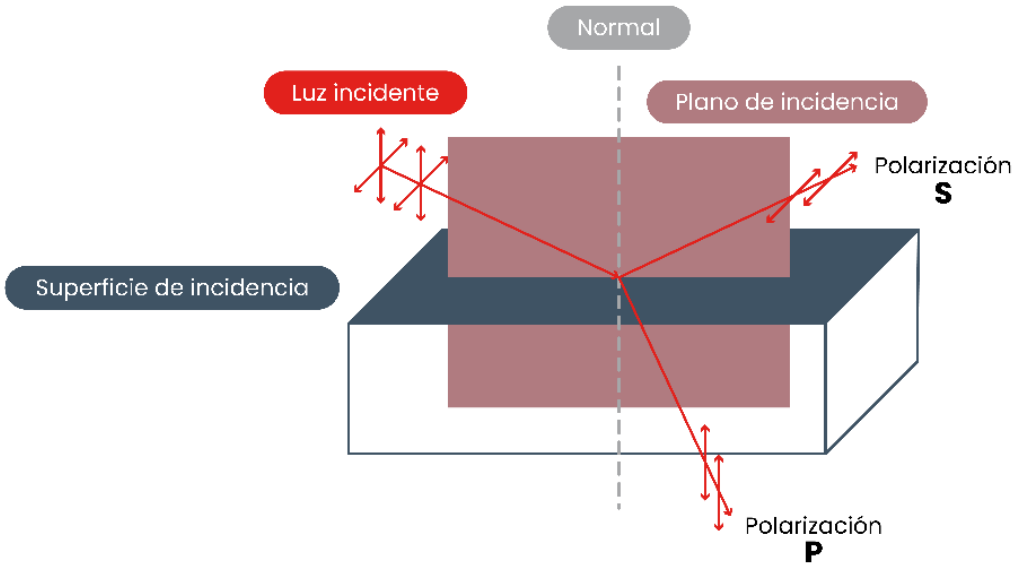


Figura A.3 *Diagrama de las polarizaciones s y p.*

Apéndice B. Interacción entre luz y materia

Las ondas electromagnéticas al interaccionar con un medio sufren diferentes fenómenos físicos [44]. Particularmente, la porción de luz incidente que es rebotada es la reflejada, la que atraviesa es la transmitida y la se queda en el material es la absorbida, como se observa en la figura B.1, esto se describe constitutivamente mediante la ecuación 47 [48].

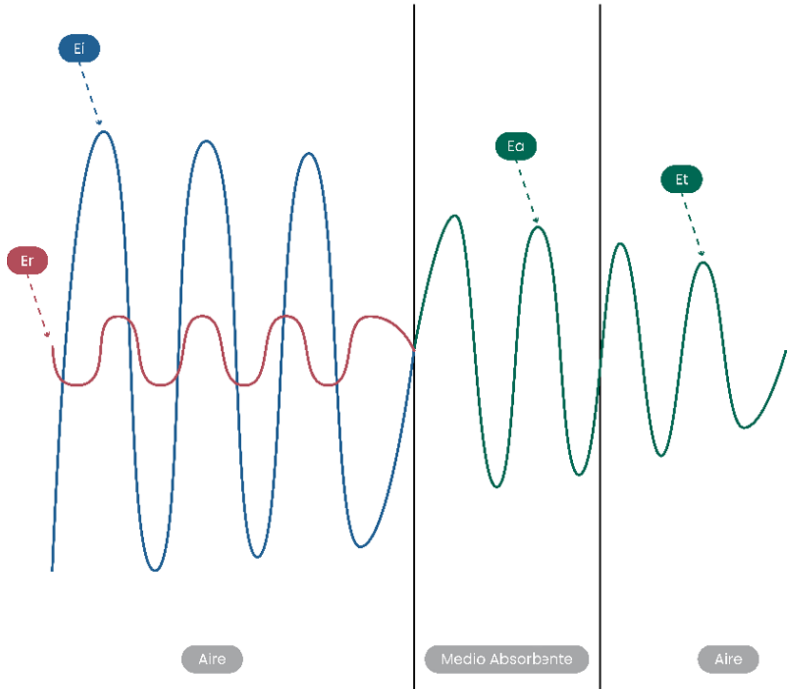


Figura B.1 *Interacción de la luz al incidir en un medio absorbente.*

$$R + T + A = 1 \qquad (47)$$

B.1 Ecuaciones de Fresnel

La descripción matemática de estos fenómenos se da mediante las ecuaciones de Fresnel para las polarizaciones s y p de las ecuaciones 48, 49, 50 y 51. Estas ecuaciones resultan del tratamiento geométrico y matemático de los índices de refracción del ambiente n_1 y el medio n_2, así como el ángulo incidente θ_i y transmitido θ_t de la luz, proporcionando los coeficientes de Fresnel complejos de reflectividad r y transmitividad t [45].

$$r_s = \frac{n_1 \cos\theta_i - n_2 \cos\theta_t}{n_1 \cos\theta_i + n_2 \cos\theta_t} \qquad (48)$$

$$t_s = \frac{2n_1 \cos\theta_i}{n_1 \cos\theta_i + n_2 \cos\theta_t} \qquad (49)$$

$$r_p = \frac{n_2 \cos\theta_i - n_1 \cos\theta_t}{n_2 \cos\theta_i + n_1 \cos\theta_t} \qquad (50)$$

$$t_p = \frac{2n_1 \cos\theta_i}{n_2 \cos\theta_i + n_1 \cos\theta_t} \qquad (51)$$

La magnitud al cuadrado de estos coeficientes de reflectividad y transmitividad son la reflectancia R y la transmitancia T, respectivamente [45]. Ambas cantidades a su vez son asociadas al ratio de la intensidad de la luz I, como se observa en las ecuaciones 52, 53, 54 y 55.

$$R_p = \left|\frac{E_{rp}}{E_{ip}}\right|^2 = \frac{I_{rp}}{I_{ip}} = \left|r_p\right|^2 \qquad (52)$$

$$R_s = \left|\frac{E_{rs}}{E_{is}}\right|^2 = \frac{I_{rs}}{I_{is}} = |r_s|^2 \qquad (53)$$

$$T_p = \frac{n_2 \cos\theta_t}{n_1 \cos\theta_i}\left|\frac{E_{rp}}{E_{ip}}\right|^2 = \frac{I_{tp}\cos\theta_t}{I_{tp}\cos\theta_i} = \frac{n_2 \cos\theta_t}{n_1 \cos\theta_i}\left|t_p\right|^2 \qquad (54)$$

$$T_s = \frac{n_2 \cos\theta_t}{n_1 \cos\theta_i}\left|\frac{E_{ts}}{E_{is}}\right|^2 = \frac{I_{ts}\cos\theta_t}{I_{ts}\cos\theta_i} = \frac{n_2 \cos\theta_t}{n_1 \cos\theta_i}|t_s|^2 \qquad (55)$$

El formalismo anterior funciona adecuadamente para una interfaz entre el ambiente y un medio, sin embargo, al realizarse para un sistema de películas delgadas de varios medios, los coeficientes de transmitividad y reflectividad se verán generalizados de la forma de las ecuaciones 56 y 57.

$$r_{ij} = \frac{n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j}{n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j} \qquad (56)$$

$$t_{ij} = \frac{2n_i \cos\theta_i}{n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j} \qquad (57)$$

En donde r_{ij} es la reflectividad en la interfaz ij-ésima, t_{ij} es la transmisividad en la interfaz ij-ésima y n_{ij} será el índice de refracción respectivo de cada medio [45]. Finalmente, los coeficientes generales quedarán de la forma de las ecuaciones 58 y 59.

$$r = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\beta}} \qquad (58)$$

$$t = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\beta}} \qquad (59)$$

Al tomarse en cuenta la interferencia de la luz debido a las reflexiones internas en la película, se añade un factor β de la ecuación 60, el cual se relacionará el espesor de la película h, índice de refracción n, un ángulo θ y el vector de onda en el vacío k_0 [45].

$$\beta = k_0 n h \cos\theta \qquad (60)$$

Siguiendo el caso de una sola interfaz, la reflectancia y la transmitancia de un sistema de películas delgadas tomarán la forma de las ecuaciones 61 y 62 [45].

$$R = |r|^2 = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23}\cos 2\beta}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23}\cos 2\beta} \qquad (61)$$

$$T = \frac{n_3 \cos\theta_3}{n_1 \cos\theta_1}|t|^2 = \frac{n_3 \cos\theta_3}{n_1 \cos\theta_1}\frac{t_{12}^2 t_{23}^2}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23}\cos 2\beta} \qquad (62)$$

Apéndice C. Transporte electrónico

La teoría de bandas es una de las principales dentro de la física del estado sólido, explicando los fenómenos de la conducción eléctrica en los materiales [24]. De manera sintetizada, al formarse un sólido y debido a la proximidad entre los diferentes orbitales, son formados orbitales moleculares, los cuales despliegan los niveles de energía disponibles para los electrones, consecuencia del principio de exclusión de Pauli [24]. En un sólido, debido a la cantidad de átomos influenciándose entre sí, estas separaciones se visualizan como bandas de energía en un continuum, la banda de valencia es la ocupada por electrones de última capa de los átomos (de valencia), responsables de los enlaces químicos del compuesto, y por otro lado, en la banda conducción se encuentran electrones libres desligados de sus respectivos átomos y es debido a estos la conducción eléctrica, por lo que el colocar electrones en esta banda hace a un material conducir [24, 28, 50].

En el marco de esta teoría, es posible clasificar a los materiales como [23, 24]:

- Aislantes: presentan una separación entre sus bandas o un valor de bandgap muy alto, lo que imposibilita la excitación de los electrones de la banda de valencia a la de conducción.
- Semiconductores: tienen un espaciado o bandgap entre su banda de conducción y de valencia cercano, lo que posibilita que los electrones pasen de la banda de valencia a la de conducción a través de la excitación adecuada.
- Conductores: materiales con bandas superpuestas, por lo que hay un flujo de electrones libres continuo.

Debido a que las bandas energéticas son aproximadamente parabólicas, existe un estado mínimo de energía en la de conducción y un estado máximo de energía la de valencia, ambos estados son caracterizados por un momento (cristal momentum K), asociado a los vectores de onda de los electrones en la primera zona de Brillouin, por lo que la transición de electrones desde la banda de valencia a la de conducción contempla dos diferentes naturalezas dependientes de las posiciones de bandas [48, 50]. Si los vectores de onda (k) son iguales para ambas bandas, empatándose el mínimo con el máximo, se le denomina como un bandgap directo ya que el electrón excitado emitirá un fotón directamente, en cambio, si estos vectores de onda son distintos, se requerirá de un cambio de momento K para que el electrón pase a la banda de conducción, este cambio se ve compensado energéticamente con la emisión o absorción de fonones en la red, este tipo de transición es la indirecta [23, 50]. Ambas transiciones se observan en la figura C.1.

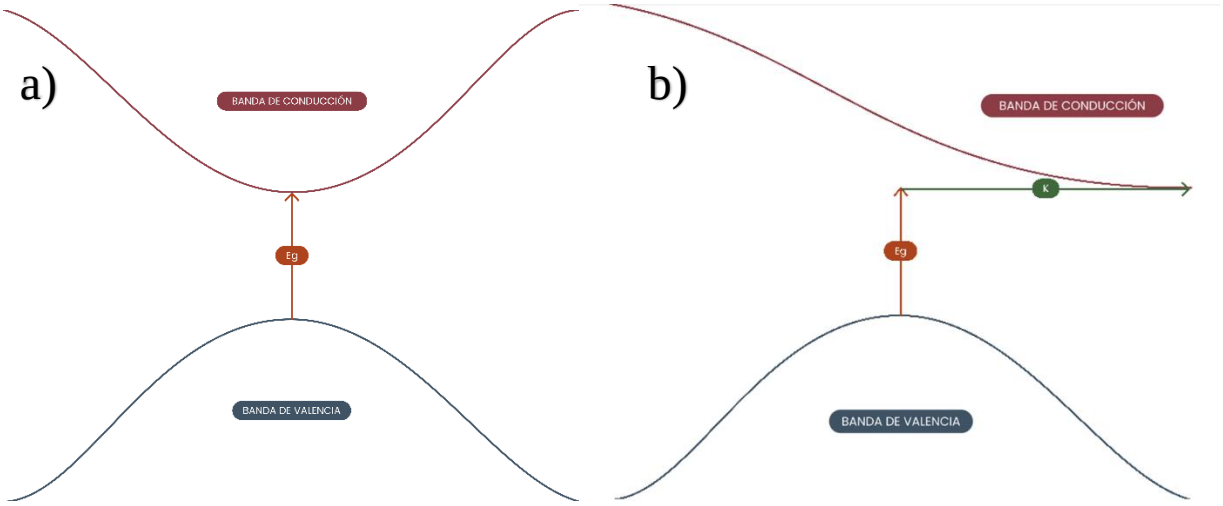


Figura C.1 *Tipos de transición posibles a) Directa b) Indirecta.*

La estructura o simetría presente en un material generalmente determinará la naturaleza de su transición, ya que esta rige su estructura de bandas [23]. Por lo general, un cristal tiende a tener transiciones de banda directas debido a su alta simetría y por otro lado, en un sistema amorfo usualmente se presentan transiciones indirectas, debido a su falta de orden de largo alcance, [23, 48], sin embargo, existen materiales para los que esta aseveración no se cumple. La diferencia tangible que un material presenta debido al tipo de transición es la capacidad de absorción, ya que la luz puede penetrar más en un material con bandgap indirecto antes de ser absorbida en comparación con uno de bandgap directo [24, 48].

En los materiales orgánicos, la teoría de bandas se interpreta desde el orbital molecular ocupado de más energía HOMO (por sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital) como la banda de valencia y el orbital molecular no ocupado de más baja energía o LUMO (por sus siglas en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital) como banda de conducción, en donde el bandgap será la diferencia HOMO-LUMO (u HOMO-LUMO gap) [5, 28].

Bajo esta clasificación, encontraremos a los polímeros conductores intrínsecos en su estado prístino como semiconductores y al oxidarlos o reducirlos pasarán a tener propiedades más bien de conductores, consecuencia de reducir su valor de bandgap mediante bipolarones, por lo mismo a veces son llamados metales sintéticos u orgánicos [5, 12, 36].

C.1 Método de Tauc

Debido a la importancia para la determinación de la naturaleza de la transición en algunos estudios sobre materiales, se han desarrollado diversas metodologías para encontrarla de manera indirecta a partir de extrapolaciones y ecuaciones, siendo la metodología de Tauc o Tauc plot, de las más utilizadas [7, 15, 57, 85]. El trabajo de Jan Tauc obtuvo la relación entre los espectros de absorción del germanio amorfo con los del germanio cristalino, encontrando una relación lineal entre el coeficiente de absorción α con la estructura electrónica del material y su

bandgap E_g, introduciendo una constante de Tauc A, como se observa en la ecuación 63 [7, 15, 57, 58].

$$\alpha(v) = A\left(hv - E_g\right)^{\gamma} \qquad (63)$$

En donde:

- $\gamma = \frac{1}{2}\ para\ transiciones\ de\ banda\ directas\ permitidas.$
- $\gamma = 2\ para\ transiciones\ de\ banda\ indirectas\ permitidas.$

En la práctica, la gráfica de Tauc consiste en la energía del fotón hv en el eje de las abscisas y en el eje ordenado la energía del fotón multiplicando al coeficiente de absorción del material α, $(\alpha hv)^n$, esta expresión con $n = 2$ denota una transición directa y con $n = \frac{1}{2}$ será una transición indirecta, como muestra la ecuación 64 [7, 15].

$$(\alpha hv)^n = A\left(hv - E_g\right) \qquad (64)$$

Finalmente, el bandgap óptico se obtiene al realizar la regresión lineal en la zona adecuada del espectro obtenido y extrapolarla hacia el cruce con el eje de las abscisas, cómo se muestra en la figura C.2.

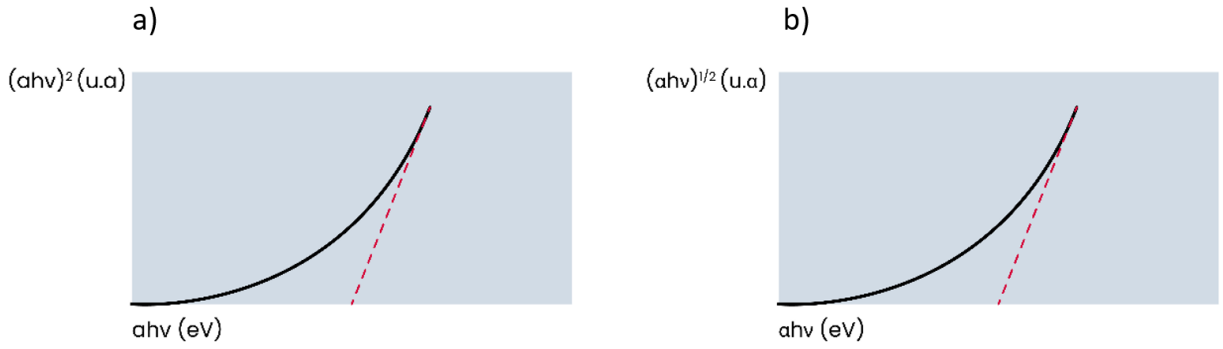


Figura C.2 *Gráficas de Tauc con valor de Bandgap en el cruce con las abscisas para transiciones a) Directa b) Indirecta.*

C.2 Transporte electrónico en sistemas conjugados

Un sistema conjugado, como es el caso de los polímeros conductores estudiados, se da al tener alternadamente enlaces simples σ localizados y dobles π localizados [1, 5, 12, 22]. Al dopar un polímero conductor, se provoca que este sistema cree deformaciones y defectos a lo largo de la cadena, añadiendo o substrayendo electrones dependiendo su tipo de dopaje, lo que tiene por consecuencia la deslocalización de los electrones π, generando portadores de carga en forma de un par electrón-deformación o electrón-fonón, comúnmente llamados polarones o bipolarones al acoplarse dos polarones, químicamente estos son iones radicales, los cuales al moverse a lo

largo de la estructura debido a la resonancia electrónica para estabilizar la carga, serán los responsables de la alta conductividad de este tipo de materiales [5, 12, 14, 48]. Este movimiento de cargas formará bandas polarónicas en la estructura electrónica de los polímeros conductores en el volumen [5, 10].

En el dopaje tipo p, empleado en el estudio de ambos polímeros, el electrón se moverá del nivel HOMO del polímero a la especie dopante, causando la extracción energética de ambos bordes de bandas HOMO-LUMO, ensanchándolas ligeramente y creando bandas bipolarónicas (P_1 y P_2), lo que resultará en una disminución general de bandgap, aumentando la conductividad eléctrica, como se observa en la figura C.3 [2, 5, 10, 14].

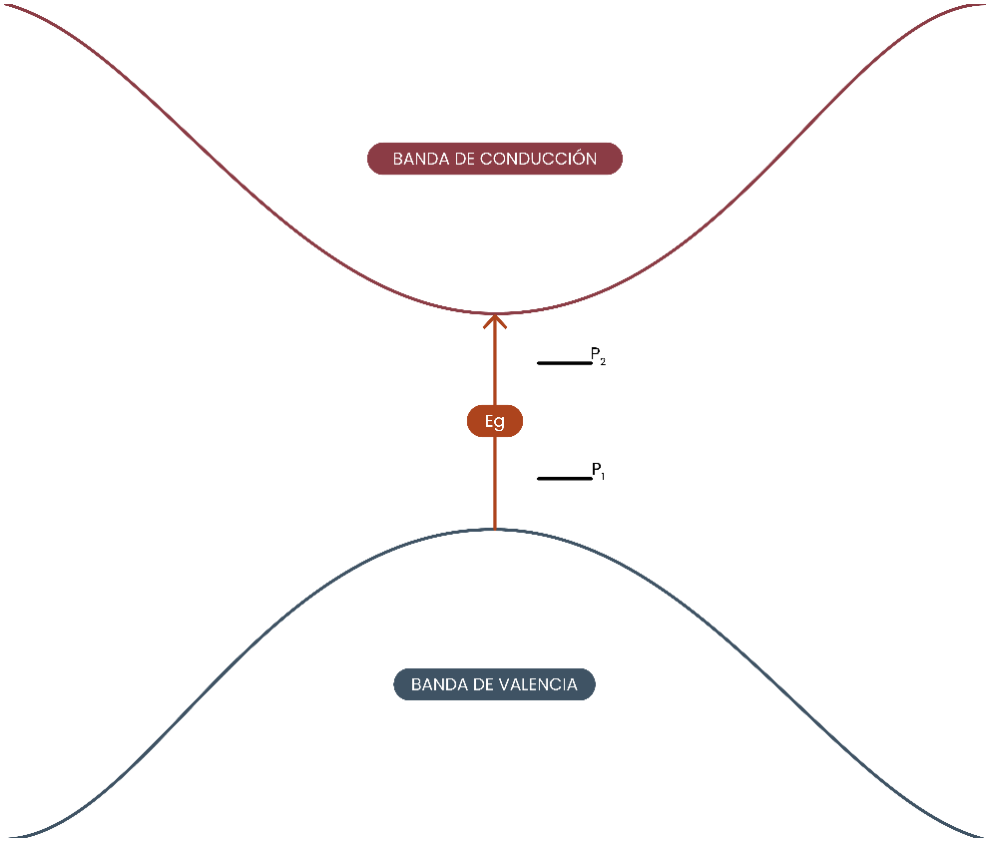


Figura C.3 *Diagrama de bandas bipolarónicas de un polímero conductor conjugado.*

Referencias

[1] Prasanna Chandrasekhar. Conducting Polymers: Fundamentals and Applications. Springer International Publishing, Cham, 2018.

[2] John R. Reynolds, Barry C. Thompson, and Terje A. Skotheim. Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications. CRC Press, 2019.

[3] John R. Reynolds, Barry C. Thompson, and Terje A. Skotheim. Conjugated Polymers: Perspective, Theory, and New Materials. CRC Press, 2019.

[4] Farzad Nasirpouri. Electrodeposition of Nanostructured Materials, volume 62 of Springer Series in Surface Sciences. Springer International Publishing, 2017.

[5] Thanh-Hai Le, Yukyung Kim, and Hyeonseok Yoon. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. Polymers, 9(4):150, 2017.

[6] J. Puigdollers, C. Voz, P. Ortega, I. Martín, A. Orpella, R. A. Tecnología de semiconductores orgánicos: fabricación de dispositivos electrónicos en aulas docentes. Latin-American Learning Technologies Journal, 203, 2016.

[7] Ashery, A., Farag, A. A. M., & Shenashen, M. A. Optical absorption and dispersion analysis based on single-oscillator model of polypyrrole (PPy) thin film. Synthetic Metals, 162(15-16), 1357–1363, 2012.

[8] Zerbino, J. O., Sustersic, M. G., Falivene, C., Avaca, N., & Maltz, A. Electrochromism and Swelling of Polypyrrole Membranes: An Electrochemical and Ellipsometric Study. International Journal of Electrochemistry, 2011.

[9] Thombare, J. V., Shinde, S. K., Lohar, G. M., Chougale, U. M., Dhasade, S. S., Dhaygude, H. D., … Fulari, V. J. Optical properties of electrochemically synthesized polypyrrole thin films: the electrolyte effect. Journal of Semiconductors, 35(6), 2014.

[10] Chang, S. H., Chang, S. H., Chen, C.-C., Cheng, H.-M., & Chen, S.-H. Structural, Optical, Electrical and Electronic Properties of PEDOT: PSS Thin Films and Their Application in Solar Cells. Printable Solar Cells, 263–288, 2017.

[11] Girtan, M., Mallet, R., Socol, M., & Stanculescu, A. On the Physical Properties PEDOT:PSS Thin Films. Materials Today Communications, 100735, 2019.

[12] Hesketh & Misra. Conductive Polymers and Their Application. The Electrochemical Society interface, Volume 21, Number 3-4, 2012.

[13] Vernitskaya, T. V., & Efimov, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. Russian Chemical Reviews, 66(5), 443–457, 1997.

[14] Wang, Y. Research progress on a novel conductive polymer–poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). Journal of Physics: Conference Series, 152, 2009.

[15] Ashery, A., Said, G., Arafa, W. A., Gaballah, A. E. H., & Farag, A. A. M. (2016). Structural and optical characteristics of PEDOT/n-Si heterojunction diode. Synthetic Metals, 214, 2016.

[16] Luc Piraux, Vlad Andrei Antohe, Etienne Ferain, and Driss Lahem. Self-supported three-dimensionally interconnected polypyrrole nanotubes and nanowires for highly sensitive chemiresistive gas sensing. RSC Advances, 6(26):21808{21813, 2016.

[17] Wu, F., Sun, M., Jiang, W., Zhang, K., Xie, A., Wang, Y., & Wang, M. A self-assembly method for the fabrication of a three-dimensional (3D) polypyrrole (PPy)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) hybrid composite with excellent absorption performance against electromagnetic pollution. Journal of Materials Chemistry C, 4(1), 82–88, 2016.

[18] Cui, H.-Q., Peng, R.-X., Song, W., Zhang, J.-F., Huang, J.-M., Zhu, L.-Q., & Ge, Z.-Y. Optimization of Ethylene Glycol Doped PEDOT:PSS Transparent Electrodes for Flexible Organic Solar Cells by Drop-coating Method. Chinese Journal of Polymer Science, 2019.

[19] Alemu Mengistie, D., Wang, P. C., & Chu, C. W. Effect of molecular weight of additives on the conductivity of PEDOT:PSS and efficiency for ITO-free organic solar cells. Journal of Materials Chemistry A, 1(34), 9907–9915, 2013.

[20] Lin, Y., Zhao, Y., Xin, Q., Jiang, C., & Song, A. (2020). Electrical control of the optical dielectric properties of PEDOT:PSS thin films. Optical Materials, 108, 2020.

[21] Chen, C.-W., Hsiao, S.-Y., Chen, C.-Y., Kang, H.-W., Huang, Z.-Y., & Lin, H.-W. Optical properties of organometal halide perovskite thin films and general device structure design rules for perovskite single and tandem solar cells. Journal of Materials Chemistry A, 3(17), 9152–9159, 2015.

[22] Andreas Elschner, Stephan Kirchmeyer, Wilfried Lovenich, Udo Merker, and Knud Reuter. PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer. CRC Press, 2010.

[23] Samuel M. Allen and Edwin L. Thomas, The Structure of Materials Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Massachusetts, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1998.

[24] Kittel, Charles. Introduction to Solid State Physics. 8th ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 2004.

[25] McMurry, John. Organic Chemistry. Monterey, Calif: Brooks/Cole Pub. Co, 1984.

[26] Raymond Chang. Química. McGraw-Hill/Interamericana, México, D.F, 2013.

[27] Canevarolo. Science of Polymers. 2nd ed. Sao Paulo: Artliber, 2002.

[28] Street & Bredas. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. Acc. Chemistry Res. 1985.

[29] Yuliy D. Gamburg and Giovanni Zangari. Theory and Practice of Metal Electrodeposition, volume 35. Springer New York, New York, NY, 2011.

[30] Gordon G. Wallace, Peter R. Teasdale, Geo_rey M. Spinks, and Leon A. P. Kane-Maguire. Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems, Third Edition. CRC Press, 2008.

[31] Rodriguez Rios, A. G., & Vasquez Arribasplata, F. G. EFECTO DEL PORCENTAJE DE COBALTO Y TEMPERATURA DE RECOCIDO EN PELICULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS DE OXIDO DE NIQUEL SOBRE EL TAMAÑO DE LOS CRISTALES Y LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA UTILIZANDO LA TECNICA DRX Y EL METODO DE CUATRO PUNTAS. Universidad de Antioquía, Colombia, 2018.

[32] Estrella, J. C. Mediciones eléctricas por el método de cuatro puntas en películas delgadas de interés fotovoltaico. Instituto Politécnico Nacional, México, 2016.

[33] Charles A. Bishop, in Vacuum Deposition Onto Webs, Films and Foils (Third Edition), William Andrew Publishing, 2015.

[34] Thombare, J. V., Rath, M. C., Han, S. H., & Fulari, V. J. The effects of electron irradiation on the optical properties of the organic semiconductor polypyrrole. Journal of Semiconductors, 34(9), 093001, 2013.

[35] Mao, S., Xu, Y., Niu, J., Wang, X., & Wang, M. Nonlinear Optical Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Synthesized by Electropolymerization. Japanese Journal of Applied Physics, 48(4), 04C123, 2009.

[36] Kim, E.-G., & Brédas, J.-L. Electronic Evolution of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): From the Isolated Chain to the Pristine and Heavily Doped Crystals. Journal of the American Chemical Society, 130(50), 16880–16889, 2008.

[37] Wang, X. J., & Wong, K. Y. Effects of a base coating used for electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on indium tin oxide electrode. Thin Solid Films, 515(4), 1573–1578, 2006.

[38] Adibi, S., Adibi, N., Malekfar, R., & Davatolhagh, S. Structural, morphology and optical properties of ITO/PEDOT:PSS and ITO/Ag nanoparticles/PEDOT:PSS thin films. The European Physical Journal Applied Physics, 61(3), 30301, 2013.

[39] Horii, T., Li, Y., Mori, Y. et al. Correlation between the hierarchical structure and electrical conductivity of PEDOT/PSS. Polym J **47,** 695–699, 2015.

[40] Pasha, A., Khasim, S., Al-Hartomy, O. A., Lakshmi, M., & Manjunatha, K. G. Highly sensitive ethylene glycol-doped PEDOT–PSS organic thin films for LPG sensing. RSC Advances, 8(32), 18074–18083, 2018.

[41] Herrera, E. Diseño, síntesis y estudio de nuevos semiconductores orgánicos para la fabricación de transistores de efecto campo, 2013.

[42] Singh, V., & Kumar, T. Study of modified PEDOT:PSS for tuning the optical properties of its conductive thin films. Journal of Science: Advanced Materials and Devices. 2019.

[43] Gualandi, I., Marzocchi, M., Achilli, A., Cavedale, D., Bonfiglio, A., & Fraboni, B. Textile Organic Electrochemical Transistors as a Platform for Wearable Biosensors. Scientific Reports, 6(August), 1–10, 2016.

[44] E. Hecht, "Optics," 4th Edition. Addison-Wesley, New York, 2002.

[45] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, Wiley, West Sussex, 2007.

[46] Tompkins, H., & Irene, E. HANDBOOK OF ELLIPSOMETRY. United States of America: William Andrew, Inc, 2005.

[47] Tompkins, H., & Hilfiker, J. Spectroscopic Ellipsometry, Practical Application to Thin Film Characterization. United States of America: Momentum Press, 2016.

[48] Dresselhaus, M.S. SOLID STATE PHYSICS: Optical Properties of Solids. Massachussets : Springer, 2001.

[49] Ellipsometry at the Nanoscale, M. Losurdo and K. Hingerl, eds.l Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013.

[50] H. M Rosenberg, the solid State, Oxford University Press, 1988.

[51] F. Wooten, Optical properties of Solids, Academic Press, 1972.

[52] HORIBAJOBINYVON, Lorentz Dispersion Model TN08, 2006.

[53] HORIBAJOBINYVON, Drude Dispersion Model TN09, 2006.

[54] HORIBAJOBINYVON, Classical Dispersion Model TN10, 2006.

[55] G.E Jellison & F.A Modine, Appl. Phys Lett 69 (3), 371-374, 1996.

[56] H. Chen, W. Z. Shen, Eur. Phys. J. B. 43, 503-507, 2005.

[57] HORIBAJOBINYVON, Tauc-Lorentz Dispersion Formula TN11, 2006.

[58] Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium". Physica Status Solidi B. 15 (2): 627, 1966.

[59] Y.-T. Kim, D. L. Allara, R. W. Collins, K. Vedam, Real-time spectroscopic ellipsometry study of the electrochemical deposition of polypyrrole thin films, Thin Solid Films, 193/194 350–360, 1990.

[60] K. Postava and T. Yamaguchi, Optical functions of low-k materials for interlayer dielectrics, J. Appl. Phys., 89**,** 2189–2193, 2009.

[61] M. Schubert, C. Bundesmann, G. Jakopic, H. Maresch, H. Arwin, N. -C. Persson, F. Zhang, and O. Inganas, Infrared ellipsometry characterization of conducting thin organic films, Thin Solid Films, 455–456, 2004.

[62] M. Schubert, B. Rheinlander, C. Cramer, H. Schmiedel, J. A. Woollam, C. M. Herzinger and B. Johs, Generalized transmission ellipsometry for twisted biaxial dielectric media: application to chiral liquid crystals, J. Opt. Soc. Am. A, 13, 1930–1940, 1996.

[63] U. Jonsson, M. Malmqvist, and I. Ronnberg, Adsorption of immunoglobulin G, protein A, and fibronectin in the submonolayer region evaluated by a combined study of ellipsometry and radiotracer techniques, J. Colloid. Interface Sci., 103, 360–372, 1985.

[64] Pettersson, L. A. ., Ghosh, S., & Inganäs, O. Optical anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(4-styrenesulfonate). Organic Electronics, 3(3-4), 143–148, 2002.

[65] Syrovy, T., Janicek, P., Mistrik, J., Palka, K., Hawlova, P., Kubac, L., & Gunde, M. K. Optical, electrical and morphological study of PEDOT: PSS single layers spiral-bar coated with various secondary doping solvents. Synthetic Metals, 227, 139–147, 2017.

[66] Stadler, P. Isotropic metallic transport in conducting polymers. Synthetic Metals, 254, 106–113, 2019.

[67] Gueye, M. N., Carella, A., Faure-Vincent, J., Demadrille, R., & Simonato, J.-P. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: a critical review. Progress in Materials Science, 100616, 2019.

[68] Rae Kim, D., Cha, W., & Paik, W. Ellipsometric studies on polypyrrole and polyaniline. Synthetic Metals, 84(1-3), 759–760, 1997.

[69] Wu, F., Sun, M., Jiang, W., Zhang, K., Xie, A., Wang, Y., & Wang, M. (2016). A self-assembly method for the fabrication of a three-dimensional (3D) polypyrrole (PPy)/poly(3,4 ethylenedioxythiophene) (PEDOT) hybrid composite with excellent absorption performance against electromagnetic pollution. Journal of Materials Chemistry C, 4(1), 82–88, 2016.

[70] Niklasson, G. A., Granqvist, C. G., & Hunderi, O. Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. Applied Optics, 20(1), 26, 1981.

[71] Pandey. Handbook of Semiconductor Electrodeposition. CRC Press, 1996.

[72] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. Electrochemical methods: Fundamentals and applications, New York: Wiley, 2001, 2nd ed. Russian Journal of Electrochemistry, 38:16083342, 2002.

[73] Milan Paunovic and Mordechay Schlesinger. Fundamentals of Electrochemical Deposition. John Wiley Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2006.

[74] Robert Morrison. Organic Chemistry. Prentice Hall of India, New Delhi, 2001.

[75] Ran Liu, Seung Il Cho, and Sang Bok Lee. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes as electrode materials for a high-powered supercapacitor. Nanotechnology, 19(21), 2008.

[76] Charles R Martin. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach. Science, 266(5193):1961{1966, 1994.

[77] Frey H. Applications and Developments of Thin Film Technology. In: Frey H., Khan H.R. (eds) Handbook of Thin-Film Technology. Springer, Berlin, Heidelberg, 2015.

[78] Yilbas, B. S., Al-Sharafi, A., & Ali, H. Surfaces for Self-Cleaning. In Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility, 2019.

[79] Mishra, A., Bhatt, N., & Bajpai, A. K. Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications. In Nanomaterials-Based Coatings: Fundamentals and Applications. Elsevier Inc., 2019.

[80] Cortés, A. SINTESIS DE ARREGLOS HIBRIDOS AUTOSOPORTADOS DE NANOTUBOS POLIMERICOS CONDUCTORES CRECIDOS SOBRE PELICULAS DE MWCNT'S PERCOLADOS. ITESO, México, 2020.

[81] Hernández, R. Transistores orgánicos electroquímicos y su uso como sensores iónicos. ITESO, México, 2020.

[82] GOMEZ BUENDIA, ERIKA. Mecanismo y cinética de electropolimerización de PEDOT en diversos sistemas electroquímicos en medios acuosos, UAM, México, 2016.

[83] Demir, G. E., Yıldırım, M., Cengiz, U., & Kaya, İ. Multilayer electrochromic surfaces derived from conventional conducting polymers: Optical and surface properties. Reactive and Functional Polymers, 97, 63–68, 2015.

[84] Yougui Liao. Practical Electron Microscopy and Database, Northwestern university, 2016.

[85] Ramola, R. C., & Chandra, S. Ion Beam Induced Modifications in Conducting Polymers. Defect and Diffusion Forum, 341, 69–105, 2013.

[86] Mohammad Matboo Ghorbani, Reza Taherian, in Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites, 2019.