

ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DE COMPUESTO DE TIPO OLIGOFENILEMINAS CONJUGADAS CON APLICACIONES EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Armando I. Martínez^c, Aaron Jardines^a, Alberto Gamero^a, Mario Quezada^a, Fernando González^c, Rosa A. Vázquez^b, Esteban Rueda^a, Karina Alemán^a

^a Área Académica de Computación y electrónica, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
karina_aleman@uaeh.edu.mx

^b Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
rosaangelesv@hotmail.com

^c Universidad Politécnica de Pachuca, UPP Carretera Pachuca -Ciudad Sahagún km 20, Ex-Hacienda de Santa Bárbara, 43830 Zempoala, Hidalgo
serendipio@hotmail.com

RESUMEN

Se reporta el estudio de las propiedades ópticas de películas de compuestos de tipo oligofenileniminas conjugadas (OIC) obtenidas por la ruta de mecanosíntesis. Este proceso se realizó en un molino de alta energía en ausencia de disolventes y catalizadores por un periodo de 90 minutos. Una vez que se obtuvo el compuesto en estado sólido se añadieron distintos solventes para obtener una solución y con ella realizar el depósito sobre sustratos. El resultado de estos depósitos fueron películas delgadas sobre sustratos de vidrio que se lograron por medio de la técnica de spin coating, mediante este proceso se obtuvieron espesores de películas entre los 100 y los 150 nm. Se realizaron mediciones de transmitancia $T(\%)$ en el intervalo de 120 a 1100 nm y se calculó el coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ en función de la energía del fotón. El comportamiento amorfo del material permitió realizar el estudio considerando un decaimiento exponencial con colas en la distribución de densidad de estados (DOS); para calcular parámetros tales como el coeficiente de absorción por defectos $\alpha_D(h\nu)$, la energía Urbach E_U y la banda prohibida del material o gap óptico E_g . Se discutieron los datos para las películas delgadas fabricadas con la mezcla de OIC y distintos disolventes y se encontró que la mejor película con posibles aplicaciones en celdas solares fue utilizando el tetrahidrofurano como disolvente reportando una energía Urbach de $E_U = 0.2\text{eV}$ y un gap óptico de $E_g = 2.7\text{eV}$.

1. INTRODUCCIÓN

Los semiconductores orgánicos han atraído la atención en los últimos años de diversos grupos de investigación alrededor del mundo. Diferentes dispositivos como los diodos emisores de luz, (light-emitting diodes, OLEDs por sus siglas en inglés) [1], transistores de efecto de campo (organic field-effect transistors, por sus siglas en inglés, OFETs) [2] y celdas fotovoltaicas orgánicas (organic photovoltaic, OPVs por sus siglas en inglés) [3] están basados en esta clase de materiales debido a las ventajas en términos del costo de manufactura, la flexibilidad mecánica, diversos procesos de producción entre los que destacan los procesos como el depósito por centrifugado de la película activa, el proceso de impresión en rollo o “roll-to-roll process” por mencionar algunas características.

Combinando sus propiedades físicas notables con la facilidad del proceso de fabricación incluyendo la posibilidad de utilizar sustratos flexibles, los semiconductores orgánicos como capa activa en los diferentes dispositivos antes mencionados son una alternativa viable a los semiconductores inorgánicos convencionales, en la denominada “electrónica plástica” [4].

A pesar de todas las ventajas de los semiconductores orgánicos, los parámetros fotoeléctricos y de transporte de carga no están establecidos aún, como en el caso de los semiconductores inorgánicos los cuales cuentan con una teoría establecida que describe dichos parámetros. Una de las razones de que el desempeño de una celda solar sea bajo y muy difícil de mejorar puede ser el hecho de que no es claro como sucede el fenómeno de transporte de carga en los semiconductores orgánicos.

Como lo establecen las investigaciones actuales, los procesos de transporte de carga en materiales orgánicos dependen en gran medida de su estructura química [5]. El material activo en los dispositivos semiconductores orgánicos es típicamente una mezcla de matriz polimérica y moléculas pequeñas. Al ser la mezcla de dos tipos de materiales diferentes no se puede describir el fenómeno de transporte de carga simplemente haciendo una superposición de teorías aplicadas por separado a cada material. Por lo anterior se propone en este trabajo la síntesis del compuesto conjugado de tipo oligofenilemina y su caracterización óptica con el propósito de aplicaciones en celdas solares.

El estudio de las propiedades ópticas en los semiconductores orgánicos se realiza a través de las mediciones del coeficiente de absorción, en este caso, es necesario obtener las curvas de transmitancia o de absorbancia del material en función de la longitud de onda. En este trabajo se propone un análisis de las propiedades ópticas de semiconductores orgánicos considerando al material con una distribución de densidad de estados con dependencia exponencial como en el caso de los semiconductores inorgánicos amorfos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el estudio de las propiedades ópticas de los compuestos OIC fue necesario obtener el compuesto mediante la ruta de mecosíntesis y medir los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda del material depositado en forma de películas delgadas sobre sustratos de vidrio. Para lograr estos objetivos se llevó a cabo el siguiente procedimiento. La mecosíntesis consistió en los pasos siguientes: 1) Se agregó 1 equivalente de dialdehído y 2.5 equivalentes de diamina en un contenedor de acero inoxidable conteniendo 6 bolas de acero inoxidable de 1 cm de diámetro, la molienda se efectuó en un tiempo de 90 minutos empleando un molino de alta energía Spex 8000D. Al terminar el proceso de mecosíntesis se extrajo el compuesto lavando el interior del contenedor y las bolas con 100 mL de diclorometano, posteriormente se filtró por gravedad con sulfato de sodio anhidro para retener el hierro desprendido del interior del contenedor por la fricción con las bolas. Se extrajo el diclorometano hasta dejar una mínima cantidad para precipitar en hexano y se filtró, obteniendo un sólido como resultado final. Se realizó la caracterización química para verificar que efectivamente el resultado de la síntesis fuera del compuesto de tipo oligofenileminas conjugadas [6]. 2) Una vez que se obtuvo el compuesto en estado sólido, el siguiente paso fue verificar con cuales disolventes era compatible. El disolvente en el cual el grado de solubilidad de las OIC fue el mayor, correspondió al tetrahidrofurano (THF). En la literatura se ha reportado que las propiedades ópticas de un semiconductor dependen fuertemente del tipo de disolvente que sea utilizado para obtener una solución [7], por lo que consideramos de vital importancia realizar este estudio y se reportan los resultados de la dependencia del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda de las OIC para diferentes disolventes. 3) Una vez obtenida la solución, el siguiente paso fue depositar la película delgada mediante la técnica de spin coating sobre sustratos de vidrio. Los sustratos fueron lavados previamente en una tina de ultrasonido con tres ciclos diferentes: a) Un ciclo de 10 minutos con etanol,

un ciclo de 10 minutos con acetona y finalmente c) Tres enjuagues de agua desionizada. Al finalizar estos ciclos los substratos se secaron con aire a presión y se colocaron sobre un plato caliente a 110°C para eliminar por completo los restos de humedad. Posteriormente se colocó el substrato sobre el spin coater y utilizando una pipeta se depositó aproximadamente 2 ml de solución sobre el substrato. Se programo el equipo de spin coater a 10 000 rpm y de esta manera obtuvimos una película uniforme de aproximadamente 120 nm de espesor. 4) Una vez que se obtuvieron las películas delgadas, cada una de ellas se colocó en el espectrofotómetro UV-vis Perkin Elmer modelo XLS con la finalidad de obtener los espectros de transmitancia T(%) en función de la longitud de onda λ . El rango de longitudes de onda estudiado fue de 120 a 1100 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las mediciones ópticas, en particular las mediciones del coeficiente de absorción no solo proveen valores de constantes ópticas, si no que pueden darnos información sobre la estructura y la densidad de estados localizados (DOS) de nuestro material [8]. La información que es posible obtener con las mediciones del coeficiente de absorción es el gap óptico E_g , la energía Urbach E_U y el coeficiente de absorción por defectos $\alpha_D(h\nu)$.

En las figuras 1, 3, y 5 se muestran las curvas de transmitancia T (%) en función de la longitud de onda λ para los compuestos OIC con tres diferentes disolventes: etanol (C_2H_6O), diclorometano (CH_2Cl_2) y tetrahidrofurano (C_4H_8O) respectivamente. Podemos observar que en las curvas solo se muestra el espectro en el rango de ≈ 300 a 1000 nm debido a que la transmitancia por debajo de los 300 nm se debe principalmente por el substrato de vidrio por lo que no se reportan. Para realizar el análisis del coeficiente de absorción se considerará un enfoque en el cual la distribución de densidad de estados tiene un comportamiento exponencial por lo que el material de tipo OIC es tratado como un semiconductor inorgánico amorfo. Es importante mencionar que debido al comportamiento que muestran las curvas del coeficiente de absorción resulta interesante analizar las curvas considerando una distribución Gaussiana de DOS en el material, sin embargo este análisis queda fuera de los objetivos del trabajo. Con el objetivo de calcular el coeficiente de absorción se utilizó la siguiente relación: $I_1/I_0 = \exp(-\alpha d)$ [9], los términos I_1 , I_0 son la intensidad transmitada e incidente respectivamente; el parámetro α es el coeficiente de absorción y d es el espesor de la película delgada de nuestro material de tipo OIC.

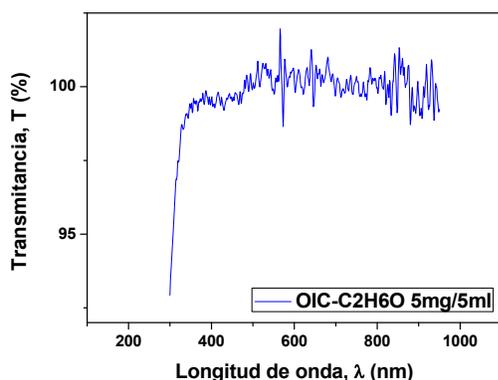


Figura 1. Transmitancia vs. longitud de onda utilizando como disolvente el etanol (C_2H_6O) en concentración 5mg/5mL

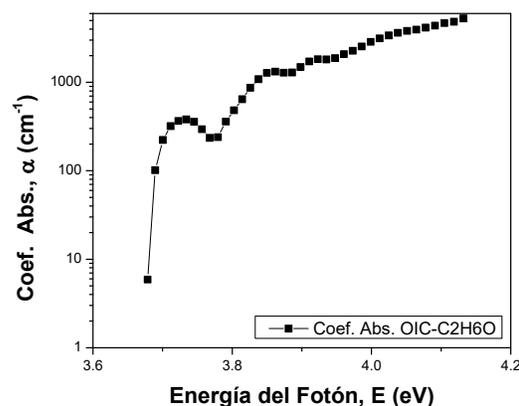


Figura 2. Curva del coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ utilizando como disolvente el etanol (C_2H_6O)

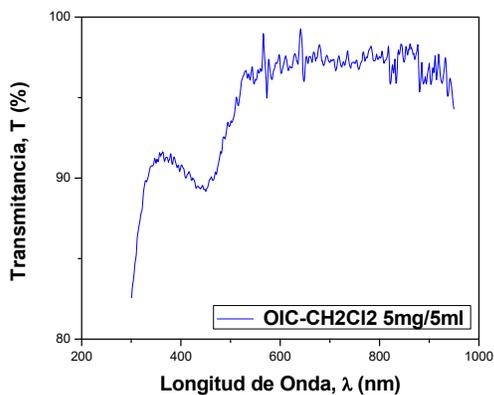


Figura 3. Transmitancia vs. longitud de onda utilizando como disolvente el diclorometano (CH_2Cl_2) en concentración 5mg/5mL

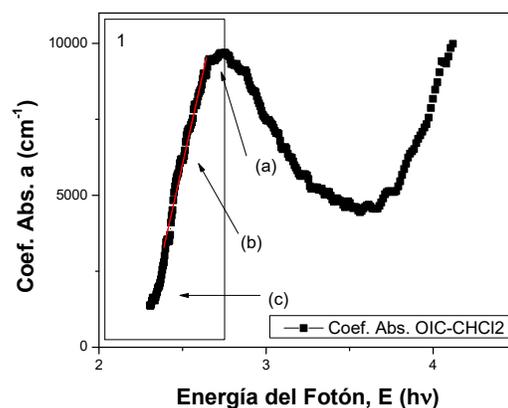


Figura 4. Curva del coeficiente de absorción α (hv) utilizando como disolvente el CH_2Cl_2

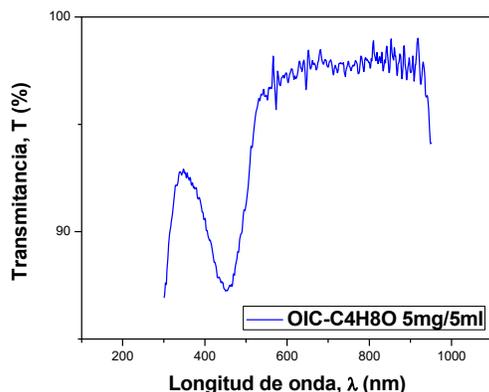


Figura 5. Transmitancia vs. longitud de onda utilizando como disolvente el tetrahidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) en concentración 5mg/5mL

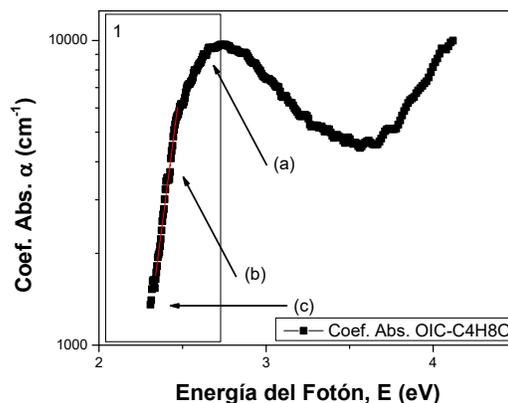


Figura 6. Curva del coeficiente de Absorción α (hv) utilizando como disolvente el $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

Se despeja el coeficiente de absorción quedando la expresión $\alpha = (-\ln(I_1/I_0))/(d)$. Para calcular la energía del fotón es necesario utilizar la relación: $E = hc/\lambda$, en la cual E es la energía del fotón medida en eV, h es la constante de Planck medida en eV·s, c es la velocidad de la luz medida en m/s y λ es la longitud de onda medida en m.

Desde el punto de vista de los semiconductores inorgánicos amorfos, el análisis del coeficiente de absorción es considerando una distribución exponencial de DOS descrita por la relación de Tauc [10]. En la literatura, este enfoque es considerado para poder procesar los datos. Sin embargo la correcta descripción de las propiedades ópticas de semiconductores orgánicos es considerando una distribución Gaussiana de densidad de estados [11].

En las figuras 4 y 6, podemos identificar la región 1 señalada con un rectángulo vertical en la cual se observan tres regiones. La región (a) a la cual corresponden las transiciones electrónicas de banda a banda. En esta posición calculamos el valor del gap para el compuesto de tipo OIC y corresponde a la región de saturación. Los valores se muestran en la tabla 1. La región (b) de las graficas es responsable

por las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y las colas de la banda de conducción, algunas veces llamada energía Urbach. En esta región se calculo la pendiente mediante un ajuste lineal [12]. En los semiconductores amorfos inorgánicos, este parámetro es asociado con el desorden interno en la película. En nuestro análisis encontramos que el valor de la pendiente para dos tipos de disolventes cambia significativamente por lo que podemos decir que la estructura de nuestro material cambia, reportando un grado de desorden mayor la muestra con el diclorometano como disolvente. Finalmente la región (c), se relaciona con el coeficiente de absorción por defectos. En nuestras graficas no se aprecia claramente esta región, esto puede deberse a la falta de sensibilidad con el que fueron obtenidas las muestras por el equipo. La otra posible explicación es que el coeficiente de absorción por defectos sea muy bajo, pero para respaldar esta declaración sería necesario realizar estudios de propiedades eléctricas en las muestras y relacionar este parámetro con parámetros como la energía de activación y conductividad a temperatura ambiente y la movilidad de los portadores de carga en el material.

Tabla 1. Parámetros ópticos obtenidos de las curvas del coeficiente de absorción en función de la energía del fotón.

Número de muestra	Gap óptico E_g (eV)	Energía Urbach E_U (eV)
OIC- C ₂ H ₆ O	NC	NC
OIC-CH ₂ CL ₂	2.7	0.4±
OIC-C ₄ H ₈ O	2.67	0.2±1

Finalmente en la fig. 2 se muestra el coeficiente de absorción para la muestra con etanol como disolvente. Esta curva no fue posible analizarla con el enfoque de materiales amorfos inorgánicos ya que no es posible identificar claramente las tres regiones antes mencionadas.

De las observaciones anteriores podemos declarar que el efecto del disolvente en el parámetro del gap óptico es prácticamente nulo, mientras que el parámetro de la energía Urbach cambia lo doble entre la muestra OIC-CH₂CL₂ y la muestra OIC-C₄H₈O. Por lo anterior se puede decir que si se buscan aplicaciones en celdas solares de este material la muestra recomendada para continuar los estudios sería la muestra con el disolvente tetrahidrofurano (OIC-C₄H₈O) ya que el valor de energía Urbach fue el menor y según los reportes en la literatura entre más pequeño sea este valor la estructura del material es mas semejante a una estructura cristalina y por lo tanto se esperaría que los parámetros de desempeño de una celda solar tales como la eficiencia cuántica mejoren [13].

CONCLUSIONES

Se obtuvo el compuesto conjugado de tipo ologofenilemina conjugada por la ruta de mecosíntesis y se estudiaron sus propiedades ópticas en particular el coeficiente de absorción en función de la energía del fotón en películas delgadas de compuestos de tipo OIC con diferentes disolventes. Se encontró que el valor del gap óptico calculado utilizando una distribución de densidad de estados con decaimiento exponencial con colas no depende del disolvente, reportando un valor aproximado a 2.6 eV, que está dentro del rango de valores reportados en la literatura para compuestos similares al nuestro. Se observó un cambio en la pendiente del ajuste lineal, para las diferentes muestras si depende fuertemente del disolvente, siendo la muestra con C₄H₈O la mas recomendada para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos como celdas solares ya que muestra una estructura más ordenada según el valor reportado de su energía Urbach con 0.2 eV aproximadamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Pope and C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals" Clarendon, (1982).
O. H. Le Blanc, J. Chem. Phys. 33, (1960) pp. 626.
2. M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, J. Chem. Phys. Vol. 38, (1963), pp. 2042.
3. D. M. Pai and B. E. Springett, Rev. Mod. Phys. Vol. 65, pp. 163, (1993).
4. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. Vol. 39, (1977), pp. 1098,
5. S. D. Baranovskii, T. Faber, F. Hensel, P. Thomas, and G. J. Adriaenssens, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 214, (1996), pp. 198-200.
6. H. Bässler, "Hopping and Related Phenomena", Advances in Disordered Semiconductors, Vol. 2, (1990), pp. 491.
7. G. Schönherr, H. Bässler, and M. Silver, Philos. Mag. B, Vol. 44, (1981), (1984), pp. 369.
8. M. Grünewald, B. Pohlmann, B. Movaghar, and D. Würtz, Philos. Mag. B, Vol. 49, pp. 341.
9. B. Movaghar, M. Grünewald, B. Ries, H. Bässler, and D. Würtz, Phys. Rev. B, Vol. 33, (1986), pp. 5545.
10. S. D. Baranovskii, I. P. Zvyagin, H. Cordes, S. Yamasaki, and P. Thomas, Phys. Status Solidi B, Vol. 230, (2002), pp. 281.
11. Ju-ka, Arlauskas, K. Stuchlik, and J. Österbacka, R., Journal of Non- Crystalline Solids, Vol. 352, (2006), pp. 1167.
12. C. Deibel, A. Baumann, and V. Dyakonov, Applied Physics Letters, Vol. 93, (2008), pp. 163303.
13. Sebastian Köber, Francisco Gallego-Gómez, Miguel Salvador, Floris B. Kooistra, Jan C. Hummelen, Karina Aleman, Svetlana Mansurova, Klaus Meerholz, "Influencia del sensibilizador reducción potencial de la sensibilidad de fotorrefractiva polímero composites", J. Mater. Chem., Vol. 20, 2010, pp. 6.170-6.175.