

UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ELCHE

GRADO EN INGENIERÍA ELECTRÓNICA Y
AUTOMÁTICA INDUSTRIAL



"CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y
ELÉCTRICA DE CAPAS DE POLÍMEROS
CONDUCTORES CON ELECTRODOS
INTERDIGITADOS "

TRABAJO FIN DE GRADO

Septiembre - 2020

AUTORA: Celia Díaz García

DIRECTOR/ES: Dr. Juan Carlos Ferrer Millán



COVID-19

Este trabajo fin de grado se ha realizado en el periodo de Estado de alarma debido a la enfermedad COVID-19. Varios estudios experimentales quedaron inacabados al permanecer los laboratorios completamente cerrados. El objetivo del trabajo era realizar una serie de medidas como las de la caracterización óptica y eléctrica al dopar el polímero conductor P3HT y el fullereno PCBM en diferentes proporciones, la medición de los diferentes espesores de las capas fabricadas o las medidas de los tiempos de respuesta del polímero ante influyentes parámetros físicos que no pudieron ser finalizadas. Además, el dopaje de P3HT con nanopartículas se quedó como una interesante propuesta sin realizar. A la hora de complementar dichas medidas experimentales se ha optado por completar el trabajo con una recopilación bibliográfica de investigaciones anteriores de los temas que no se han podido estudiar experimentalmente por la imposibilidad de acceder a los laboratorios.





ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Motivación	7
1.2. Objetivo del trabajo.....	8
1.3. Polímeros conductores	9
1.4. Antecedentes	13
2. DETALLES EXPERIMENTALES	15
2.1. Materiales.....	15
2.1.1. Características.....	15
2.1.2. Electrodos interdigitados	17
2.2. Fabricación de capas	19
2.2.1. Disolución.....	19
2.2.2. Spin coating	21
2.3. Caracterización eléctrica.....	25
2.3.1. Equipos	25
2.3.2. Medidas.....	30
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1. Influencia del espesor de la capa	31
3.2. Influencia de la geometría del electrodo.....	37
3.3. Influencia del ambiente.....	42
3.4. Influencia de la iluminación	47
3.5. Influencia de la temperatura	52
3.6. Resumen de medidas	56
3.7. Otras influencias	66
3.7.1. Nanopartículas	66
3.7.2. Medida temporal.....	68
3.7.3. Comportamiento dinámico	70
4. CONCLUSIONES	72
4.1. Datos obtenidos.....	72
4.2. Trabajos futuros	73
BIBLIOGRAFÍA	74



1. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación

La electrónica como área de conocimiento de la ingeniería es muy amplia y compleja. Una de sus ramas se centra en la innovación y el progreso del uso de materiales orgánicos para la fabricación de dispositivos electrónicos.

Los polímeros semiconductores son materiales orgánicos con moléculas basadas en carbono. Se caracterizan por su disponibilidad, accesibilidad, flexibilidad y facilidad de ser procesados a bajos costes. Asimismo, la obtención de capas delgadas conductoras de electricidad nos ayuda en el desarrollo de las múltiples aplicaciones actuales.

Algunas de sus aplicaciones pueden ser: células fotovoltaicas orgánicas (OPVs) [1], diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) [2], transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs) [3], sensores para la detección de fitoquímicos [4], fotosensores orgánicos (OPSs) [5], sensores de pH [29], etc. La investigación de este polímero semiconductor no debe de finalizar para poder comprender su comportamiento en dispositivos más complejos que éstos.

La conductividad eléctrica en semiconductores se debe a la proximidad de la banda de valencia y la de conducción. Los electrones de la banda de valencia saltan a la banda de conducción, dejando un hueco en la primera, produciéndose así carga móvil responsable de la conductividad. Debemos conocer y asegurar todos los límites de este polímero, exponiéndolo, por ejemplo, a la iluminación o la temperatura. Por tanto, un estudio exhaustivo nos ayudará a conocer la influencia de parámetros físicos en la conductividad de estos polímeros conductores.

1.2. Objetivo del trabajo

La fabricación de capas de polímeros semiconductores con espesor variable nos sitúa en un proceso de investigación interesante. Estas capas depositadas en sustratos nos ayudarán a realizar una íntegra caracterización eléctrica de las capas. Profundizando en ellas, estudiaremos cómo su conductividad y su resistividad varían ante parámetros físicos.

Los parámetros físicos son todas aquellas magnitudes físicas que nos encontraremos en el medio, por ello debemos conocer cómo afectan a estos polímeros. La iluminación puede producir que la corriente fotogenerada aumente, ya que los fotones provocan cambios en las capas de los polímeros fotosensibles. La temperatura desempeña una función clave para averiguar si es capaz de trabajar adecuadamente en un rango amplio de temperaturas. Las variaciones de conductividad con el tiempo nos ayudarán a saber su tiempo de respuesta ante los cambios de cada parámetro.

El comportamiento del polímero semiconductor se verá afectado por el ambiente en el que se sitúe. En la atmósfera se encuentran dos factores característicos que modificarían la conductividad del polímero: la humedad y el oxígeno molecular. El polímero captaría e integraría moléculas de agua y de oxígeno dentro de la capa aumentando su conductividad. Si la capa se encontrara en vacío, estos factores no existirían y, por tanto, aumentaría su resistividad.

El estudio de la influencia de estos parámetros físicos en las capas de polímeros semiconductores nos permite valorar la viabilidad de estas capas como sensores de esos parámetros [5].

1.3. Polímeros conductores

Los polímeros conductores se caracterizan por ser compuestos orgánicos y por formar largas cadenas de enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Estos enlaces se alternan siendo simples o dobles. La característica de su conductividad se debe a la estrecha banda prohibida, situada entre la banda de valencia y la banda de conducción. Los electrones son libres de movimiento para ocupar los huecos de la banda de conducción. Además, esta conductividad depende del tamaño molecular del polímero [6].

Su maleabilidad nos permite la elaboración de capas delgadas de polímeros semiconductores. En este proceso nos encontramos con la cristalización que será un factor importante para aumentar la conductividad del polímero. Además, con el fin de aumentar su rendimiento, doparemos éste con otro polímero cuyas propiedades son de interés. A su vez, la posibilidad de dopar estos polímeros con nanopartículas ayudará a su conductividad.

Para la fabricación de capas de polímeros semiconductores se puede hacer uso de varios polímeros con diferentes naturalezas, características y funcionalidades. Éstos serán depositados en un sustrato sobre el que se habrán fabricado electrodos interdigitados (IDEs) para ser estudiados. El estudio nos permitirá comparar estos polímeros para así descubrir cuál es más afín a nuestros intereses.

El polímero orgánico poli(3-hexiltiofeno-2,5-diyl) (P3HT), Figura 1, es un semiconductor cuya naturaleza consiste principalmente en una cadena de carbono. En él se produce el flujo de cargas eléctricas. El polímero depositado sobre electrodos interdigitados forma un sensor a estudiar. Su rendimiento depende de la morfología de la capa delgada de P3HT y ésta de los diferentes métodos de su fabricación. Su morfología consiste en láminas semicristalinas que se ven mejoradas con el aumento del peso molecular, la regularidad de las regiones, el método drop casting y con el uso de tolueno como disolvente. Así pues, a mayor cristalinidad, mayor rendimiento [4]. Además, este polímero posee una propiedad óptica de gran utilidad. Cuando incide sobre él una fuente de iluminación, las moléculas del polímero absorben partículas cuánticas como los fotones. Este fenómeno se produce por ser un polímero fotosensible. El polímero a

temperatura ambiente tiene una constante dieléctrica muy baja, por ello los electrones se desplazan una distancia mínima en busca de un hueco. Esa excitación leve aumenta gracias a la iluminación, produciendo más pares de electrón-hueco [5]. En la actualidad, el P3HT es uno de los polímeros semiconductores más investigados por los prometedores resultados que se obtienen de sus propiedades eléctricas y ópticas.

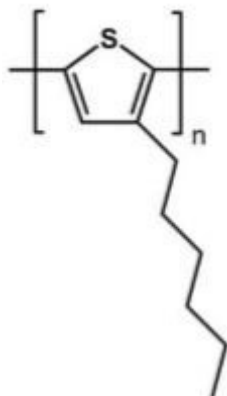


Figura 1. Cadena polimérica de poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT) [2].

El fullereno orgánico fenil-C61-ácido butírico metil ester (PCBM), Figura 2, es un semiconductor cuya naturaleza consiste en una molécula esférica de carbono. Su eficaz comportamiento se debe a su dopaje con el polímero semiconductor P3HT. Esta síntesis se emplea en la fabricación de células fotovoltaicas orgánicas (OPVs), aumentando su flexibilidad y ligereza a bajos costes de manufacturas. Este sistema se lleva a cabo para garantizar mejoras en la conversión de electricidad cuando incide una fuente de iluminación en la mezcla orgánica conductora. La capa compuesta por P3HT y PCBM se caracteriza por formar una estructura heterogénea unida, en la que los electrones de P3HT se comportan como donantes y los de PCBM como receptores. El P3HT es capaz de absorber la luz con longitudes de onda cercanas al infrarrojo por ser un polímero de banda baja. La excitada transferencia de carga intermolecular de la banda de valencia a la banda de conducción da al semiconductor una fotocorriente más alta [7]. El PCBM capta los fotones. Las partículas cuánticas generan pares de electrón-hueco y este fullereno se los transmite al P3HT, que manda la corriente generada a los electrodos interdigitados. La finalidad de esta composición orgánica semiconductor es que sea más sensible a la luz.

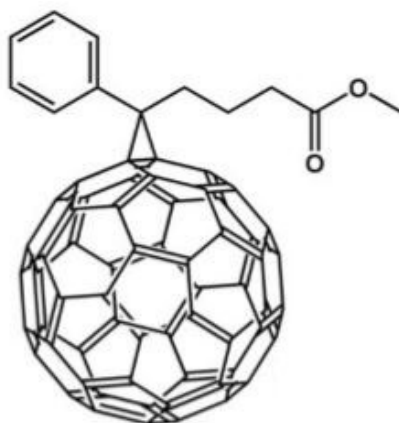


Figura 2. Molécula polimérica de fenil-C61-ácido butírico metil ester (PCBM) [2].

El polímero orgánico poli(2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxiloxi)-1,4-fenilenvinileno) (MDMO-PPV), Figura 3, es un semiconductor cuya naturaleza consiste en una cadena de carbono. La posibilidad de obtener capas delgadas de este polímero conductor permite su aplicación en dispositivos electrónicos. La propiedad eléctrica de estas capas, es decir, su conductividad, depende de la morfología de las cadenas y, a su vez, ésta se ve alterada por el disolvente empleado. El movimiento de pares de electrón-hueco entre las cadenas es mayor cuando se usa clorobenceno como disolvente [9]. Este polímero semiconductor suele estar implementado en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) por ser un material de emisión. El rendimiento de la extracción de luz de estos OLEDs aumenta al introducir en la capa de polímero MDMO-PPV nanopartículas fotónicas utilizando el método spin coating. La eficiencia cuántica incrementa gracias a esta composición coloidal [10]. Además, el polímero semiconductor MDMO-PPV suele estar en las OPVs siendo dopado con el fullereno PCBM para ser más competente en esta aplicación.

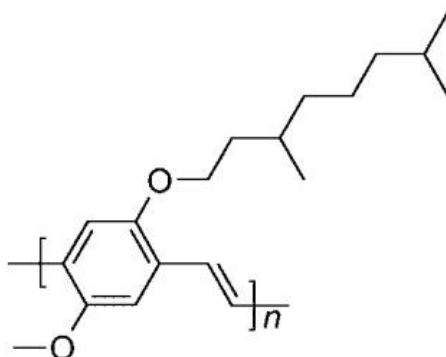


Figura 3. Cadena polimérica de poli(2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxiloxi)-1,4-fenilenvinileno) (MDMO-PPV) [30].

El polímero orgánico poli(alcohol vinílico) (PVA), Figura 4, es un semiconductor cuya naturaleza consiste en una cadena de carbono con enlaces simples y dobles. Lo podemos encontrar en transistores orgánicos de efecto campo (OFETs). La transferencia de portadores de carga y el rendimiento del dispositivo se ven alterados por las propiedades dieléctricas y superficiales del material aislante de la puerta del OFET. Por ello, se utiliza este polímero para garantizar una alta capacitancia y obtener un alto funcionamiento a un bajo valor de tensión. Además, proporciona una superficie lisa y uniforme con baja energía superficial y resistencia a los disolventes ofreciendo una excitación alta de los portadores de carga. Aumentado así, la conductividad en el dispositivo [11].

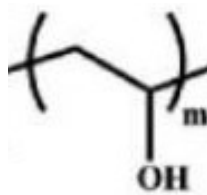


Figura 4. Cadena polimérica de poli(alcohol vinílico) (PVA) [31].

En la actualidad, infinitas investigaciones son realizadas con el fin de estudiar nuevos y existentes polímeros conductores, teniendo en cuenta su atractiva flexibilidad y ligereza para el desarrollo de dispositivos electrónicos innovadores.

1.4. Antecedentes

En las últimas décadas, se han realizado multitud de estudios e investigaciones sobre polímeros semiconductores que son sensibles a parámetros físicos y químicos. Estos estudios han sido llevados a una extensa gama de aplicaciones en el ámbito médico, biológico, ambiental e industrial [5].

Una de las aplicaciones investigadas fue la detección de fitoquímicos en plantas. Los fitoquímicos son compuestos orgánicos que emiten las plantas de una forma volátil cuando sufren una plaga de insectos. Éstas provocan grandes pérdidas económicas. Como solución, vieron que necesitaban un pequeño y económico sensor conectado a las plantas que pudiera detectar los fitoquímicos y así, alertarles lo antes posible de una nueva plaga. Para ello, hicieron uso de un sensor quimiorresistor de P3HT, estudiado en una anterior investigación. Esta investigación aprobaba el eficaz comportamiento del sensor ante la detección de estos fitoquímicos. Éste podía ser reutilizable, lo que atraía más aún su utilidad. Además, se estudió el efecto del recocido, grosor y dopaje en el rendimiento del sensor. Por tanto, este estudio posterior buscó la manera de aumentar el rendimiento modificando estos factores. Finalmente, descubrieron que la fabricación de las láminas de P3HT con el disolvente tolueno y el recubrimiento de éstas por el método drop casting aumentaba el rendimiento del sensor [4].

El polímero semiconductor P3HT es utilizado en variedad de aplicaciones como un detector. En investigaciones anteriores fue estudiado como un sensor de pH. Este sensor fue fabricado extendiendo el polímero sobre nanoelectrodos interdigitados. Esta investigación realizaba una caracterización eléctrica del sensor, influenciada por una solución con un pH determinado. Al aplicar un campo eléctrico, la superficie del polímero absorbía los protones de la solución. La acumulación de protones cambiaba la densidad electrónica de la capa del semiconductor orgánico y con ello, su conductividad era modulada. Para la caracterización de pH, la sensibilidad del sensor era mejorada con la medición de la conductividad de la capa entre los dos micropads del nanoelectrodo. A su vez, la conductividad aumentaba ante una mayor concentración de protones en la capa, determinando si se trataba de una solución ácida o básica [29].

Otra de las aplicaciones investigadas fue el uso de capas de polímero conductor P3HT dopado al fullereno PCBM para aumentar la eficiencia de éste. En sus disoluciones se usó el disolvente clorobenceno. Estas capas fueron depositadas en electrodos interdigitados por el método spin coating. Las caracterizó su sensibilidad a parámetros físicos como la iluminación, por lo que fueron nombradas fotosensores. Los electrodos lograban altos rendimientos de esta fotosensibilidad y, además, obteniendo rápidos tiempos de respuesta [5]. Esta aplicación será clave para nuestro estudio, profundizando más en la influencia de parámetros físicos como la iluminación, temperatura, ambiente, etc.



2. DETALLES EXPERIMENTALES

2.1. Materiales

2.1.1. Características

En nuestro estudio hacemos uso de un polímero con óptima conductividad. El polímero semiconductor P3HT presenta en estado sólido un color oscuro y una textura rígida en sus virutas como podemos ver en la Figura 5. Gracias a su alta solubilidad en disolventes clorados como el clorobenceno obtenemos un estado líquido sin partículas con textura viscosa. La gran capacidad de poder ser laminados nos ayuda a crear una delgada capa sobre los electrodos interdigitados que utilizamos en un único sustrato. La conductividad del polímero es alterada por diferentes factores como la morfología, el disolvente, la energía superficial y el peso molecular. Un alto rendimiento de este polímero lo podemos adquirir gracias al fullereno PCBM, Figura 6. Dopado a éste, el P3HT mejora sus propiedades eléctricas y ópticas considerablemente. Así pues, el exigente proceso de fabricación de las capas nos dará, posteriormente, los buenos resultados. Al exponer la capa del polímero a una serie de parámetros físicos conocemos la influencia de éstos sobre su conducción.



Figura 5. Partículas sólidas de P3HT.



Figura 6. Partículas sólidas de PCBM.

El polímero semiconductor P3HT es estudiado tanto en vacío como en atmósfera, ya que su comportamiento es desigual en ellos. Las moléculas de oxígeno y agua de la atmósfera se comportan como dopantes al polímero P3HT aumentando su conductividad al producirse una mayor excitación de sus electrones entre la banda de conducción. El espesor de la capa también desempeña una función importante, ya que a medida que aumente el espesor estas moléculas necesitarán un mayor tiempo para llegar a la zona de conducción.

El polímero P3HT tiene fluorescencia, es decir, aplicando luz ultravioleta tiene un color anaranjado. Estos polímeros luminiscentes se utilizan para fabricar OLEDs. La corriente circula por ellos y lucen en una determinada longitud de onda. La exposición de la capa a una fuente de iluminación provoca una alteración positiva en sus propiedades eléctricas y ópticas.

La resistividad del polímero P3HT como P3HT dopado con PCBM se ve modificada por el parámetro físico de la temperatura. Por ello, el calentamiento posterior a la fabricación de la capa optimiza, en un rango de temperaturas, sus propiedades optoelectricas.

El importante estudio del tiempo de respuesta de la capa del polímero semiconductor P3HT o la del dopaje con PCBM ante la exposición de los diferentes parámetros físicos nos ayuda a determinar en qué dispositivo realizarían una buena función. Nuestro estudio consiste en situar la capa en el vacío donde su conducción es mínima y, posteriormente, en la atmósfera donde conduce adecuadamente.

2.1.2. Electrodo interdigitados

La caracterización óptica y eléctrica de las capas de polímeros conductores se realiza una vez depositadas sobre electrodos interdigitados. Cuatro electrodos en un mismo sustrato con la funcionalidad de ser un contacto metálico. Su geometría consiste en un cuadrado de 7 mm de lado con una serie de dedos paralelos entre sí como apreciamos en la Figura 7. El tamaño y separación de estos dedos es diferente en cada electrodo. La superficie metalizada influye en la corriente fotogenerada de la capa siendo ésta proporcional a la superficie. La corriente circula por la zona derecha del cuadrado, pasa a los dedos y sube a la capa resistiva del polímero cruzando la distancia de separación entre dedos. El circuito se cierra al llegar la corriente a la zona izquierda del cuadrado.

El proceso de fabricación de los electrodos interdigitados ha sido por técnicas convencionales de fotolitografía. El sustrato es una oblea de silicio de espesor 1.5 μm con una capa aislante de óxido de silicio. Para mejorar la adherencia de la capa superior de oro de espesor 100 nm se ha depositado por debajo una capa de cromo de espesor 10 nm [13]. Para el proceso se emplea un fotolito para limitar la exposición de la luz ultravioleta, siendo la transparencia opaca sobre las pistas y transparente en aquellas partes donde se deba eliminar el oro. Se insola el sustrato haciendo que la capa aislante esté preparada para ser eliminada de las zonas que no sean opacas por el revelador. El oro que queda desprotegido es eliminado mediante el ataque químico.

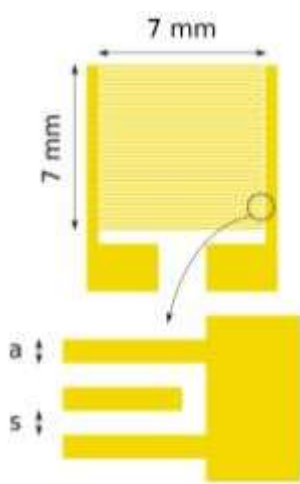


Figura 7. Esquema de los electrodos interdigitados (IDEs) [13].

Las características ópticas y eléctricas de la capa de polímero sobre los cuatro electrodos interdigitados dependen de sus diferentes geometrías. Por ello, solo hacemos uso de los dos electrodos con mayor anchura de dedos siendo de 25 μm con separaciones de 15 μm y 25 μm , ya que menores a éstas se encuentran cortocircuitados por el proceso del atacado químico.

Los electrodos interdigitados fueron fabricados en las instalaciones de la “Infraestructura Científica y Técnica Singular” laboratorio de micro y nano fabricación del “Instituto de Microelectrónica de Barcelona-Centro Nacional Microelectrónica (Centro Superior de Investigaciones Científicas) [13].



2.2. Fabricación de capas

2.2.1. Disolución

En el laboratorio químico fabricamos las capas de nuestro fotosensor orgánico con polímeros orgánicos semiconductores. El uso de diferentes polímeros semiconductores nos lleva a estudiar las distintas características de las capas y compararlas entre ellas. Otras investigaciones sobre sensores fotosensibles resaltan los buenos resultados con el polímero P3HT y el fullereno PCBM. Ésto nos lleva a un amplio estudio, centrándonos en variar las concentraciones de estos polímeros semiconductores en las capas y así estudiar la dependencia de las concentraciones para obtener mejores características ópticas y eléctricas en la capa.

En nuestra primera disolución hacemos uso del polímero orgánico semiconductor P3HT en el disolvente clorobenceno con una concentración de 12 mg/mL. En un vial situado en la balanza medimos una cantidad de 60 mg de P3HT y en una probeta medimos 5 mL de clorobenceno que se depositan en el vial.

En la segunda disolución introducimos el fullereno orgánico semiconductor PCBM. En otro vial que situamos en la balanza medimos las cantidades de 70 mg de P3HT y 70 mg de PCBM. En una probeta medimos 7 mL de clorobenceno que son introducidos en el vial.

Y, en la tercera disolución variamos la concentración de P3HT y PCBM. Introducimos en otro vial las cantidades de 105 mg de P3HT y 35 mg de PCBM teniendo una concentración del 75 % de P3HT y 25 % de PCBM. En éste añadimos con una probeta 7 mL del disolvente clorobenceno.

Es muy importante envolver el vial de cada mezcla en papel de aluminio porque las diferentes disoluciones al ser fotosensibles se pueden ver degradadas por la luz ambiental. Para obtener la mezcla totalmente disuelta que vemos en la Figura 8, deben estar todas las disoluciones 24 h en agitación, sin olvidar la ayuda de la alta solubilidad de estos polímeros en clorobenceno. Pasadas estas 24 h, filtramos nuestras disoluciones por si aún

quedara alguna partícula no disuelta, con un filtro de 1 μm de poro. Las disoluciones ahora están listas para echar las capas sobre los electrodos interdigitados.



Figura 8. Disolución de 50 % P3HT y 50 % PCBM con Clorobenceno.



2.2.2. Spin coating

Existen diferentes métodos a la hora de fabricar láminas delgadas de polímero semiconductor para recubrir los electrodos interdigitados. Spin coating, drop casting, screen printing o spray coating son varios de los métodos más utilizados por su bajo coste [14] [15]. El método drop casting en comparación con el método spin coating muestra una cristalinidad mayor de la capa, debido a una evaporación del disolvente más lenta [4]. En nuestro estudio hacemos uso del método spin coating con óptimos resultados, ya que el disolvente que usamos tiene un alto punto de ebullición haciendo que la evaporación sea más lenta.

El proceso de fabricación comienza con una limpieza completa del sustrato, para ello hacemos uso del disolvente empleado en la fabricación de la capa. El sustrato con restos de polímero se deposita en un pequeño recipiente con el disolvente y se introduce en el equipo de ultrasonidos, Figura 9. En éste el disolvente disuelve todo residuo adherente a los electrodos interdigitados.



Figura 9. Limpiador ultrasónico Elma Transsonic Digital.

Una vez terminado este proceso, situamos los IDEs con 200 μL de la disolución en el equipo donde se empleará el método spin coating, Figura 10. Esta disolución la depositamos sobre los IDEs, ya que la conductividad de la capa mejora en comparación de los IDEs sobre el polímero [16]. En la Figura 11 se puede ver la configuración de los parámetros de éste a nuestro interés. El parámetro de las revoluciones del spinner conlleva una alta influencia sobre el espesor de la capa, siendo el espesor inversamente proporcional a la velocidad de giro del spinner. Así pues, fabricamos cuatro capas con

diferentes espesores para ser estudiadas y comparadas entre ellas. El spinner hace girar el sustrato a alta velocidad y la fuerza centrífuga se encarga de estirar el polímero en el sustrato, quedando una lámina muy delgada. Por último, secamos la capa a 80 °C durante 1 h en el calefactor de la Figura 12.

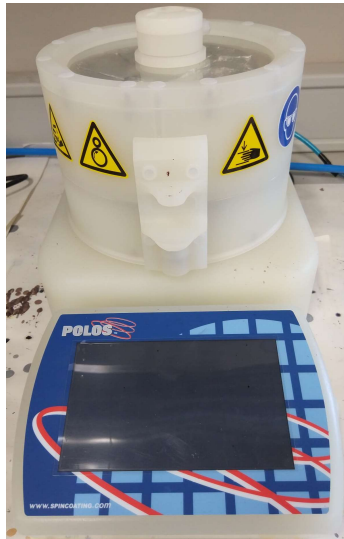


Figura 10. Spinner Polos.

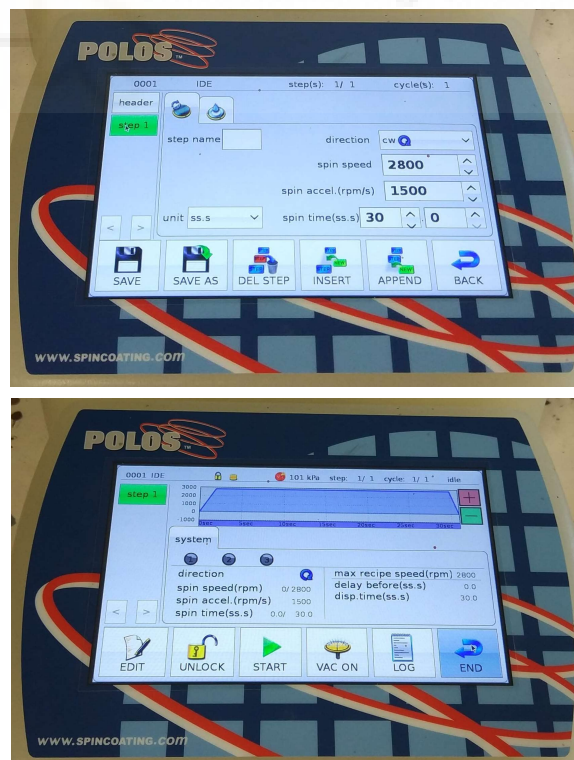


Figura 11. Configuración del Spinner Polos.

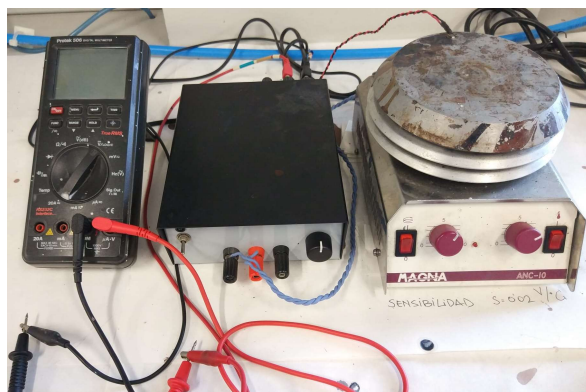


Figura 12. Calefactor Magna ANC-10 para secar la capa depositada en los IDEs.

Pasada la hora de secado la capa se encuentra en estado sólido sobre los electrodos interdigitados. Los pads de éstos recubiertos de polímero deben ser limpiados con el disolvente empleado, ya que será el lugar donde hagan contacto con los contactos eléctricos del equipo de medida. En las Figuras 13, 14 y 15 se puede visualizar como han quedado las capas de diferentes espesores con velocidades de giro de 700, 1400, 2100 y 2800 rpm para ser caracterizadas.

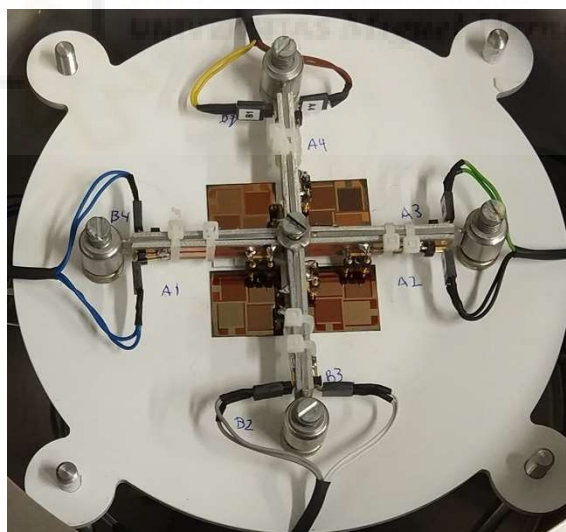


Figura 13. Capas de P3HT con espesores de revolución de espineado de 700, 1400, 2100 y 2800 rpm.

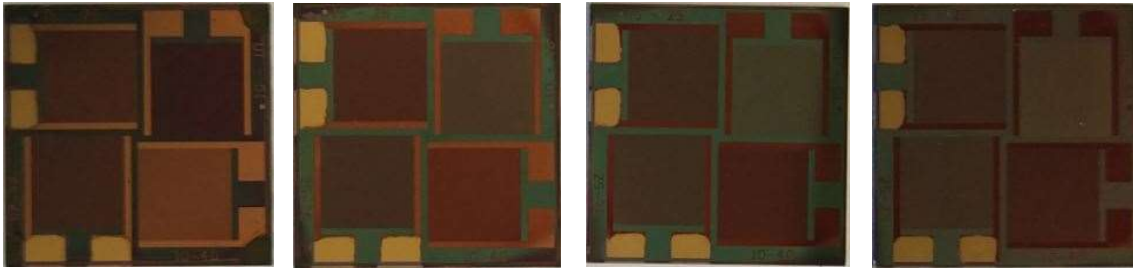


Figura 14. Capas de 50 % P3HT y 50 % PCBM con espesores de revolución de espineado de 700, 1400, 2100 y 2800 rpm.

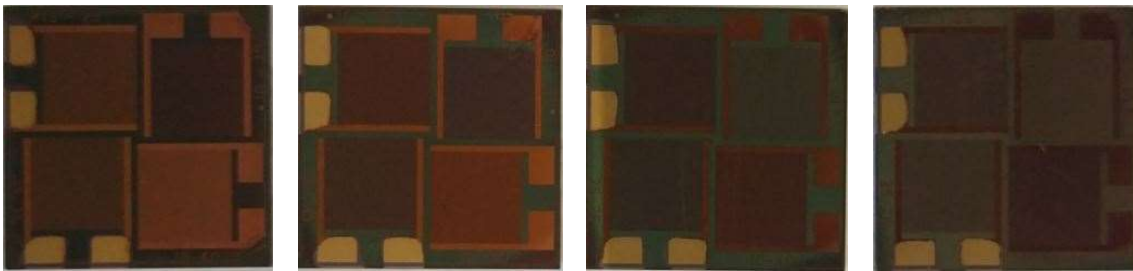
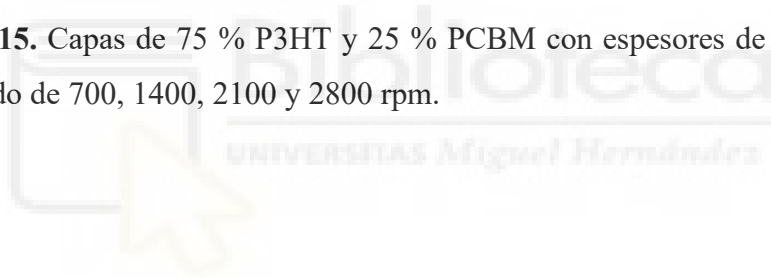


Figura 15. Capas de 75 % P3HT y 25 % PCBM con espesores de revolución de espineado de 700, 1400, 2100 y 2800 rpm.



2.3. Caracterización eléctrica

2.3.1. Equipos

Con una serie de equipos, configurados sus parámetros a nuestro interés, serán esenciales para poder realizar las diferentes medidas de la capa de polímero conductor empleado. Las características de éstos son explicados en detalle a continuación.

Después del proceso de fabricación de la capa, introducimos los electrodos interdigitados en la cámara de vacío, Figura 16 y 17. Su área dividida en cuatro hace posible medir hasta cuatro experimentos diferentes, siendo éstos las variaciones de espesor de las capas. Cada parte contiene dos pares de contactos metálicos, lugar donde se produce el contacto con los electrodos y quedan conectados. Un multiplexor selecciona el electrodo de los cuatro que queremos medir, Figura 18. La cámara está fabricada para poder introducir cualquier gas inerte de forma controlada en su interior sin producirse ninguna fuga. Además, en ella podemos hacer el vacío con la ayuda de una bomba extrayendo todo el aire del interior. Una llave de paso es la que rompería ese vacío.



Figura 16. Alzado de la cámara de vacío.

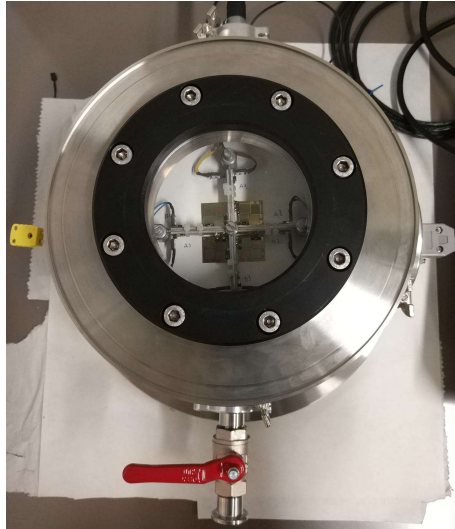


Figura 17. Planta de la cámara de vacío.

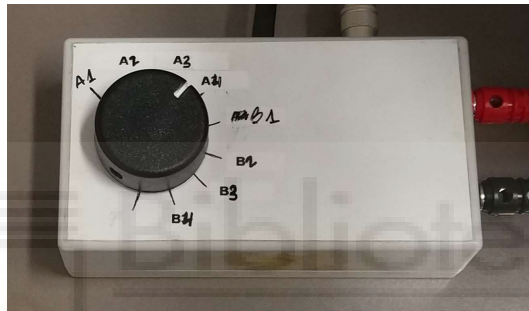


Figura 18. Multiplexor de canales.

El suministro de tensión y corriente a la cámara es realizado por el equipo controlador Keithley 2400 SourceMeter, Figura 19. Éste está conectado al multiplexor y, a su vez, el multiplexor conectado a la cámara.



Figura 19. Fuente Keithley 2400 SourceMeter.

Las medidas son recogidas y visualizadas en el software de control de LabView por un General Purpose Interface Bus (GPIB). Éste mide las características tensión-corriente de la capa y realiza medidas temporales, midiendo la corriente a tensión constante durante cierto tiempo como visualiza la Figura 20.

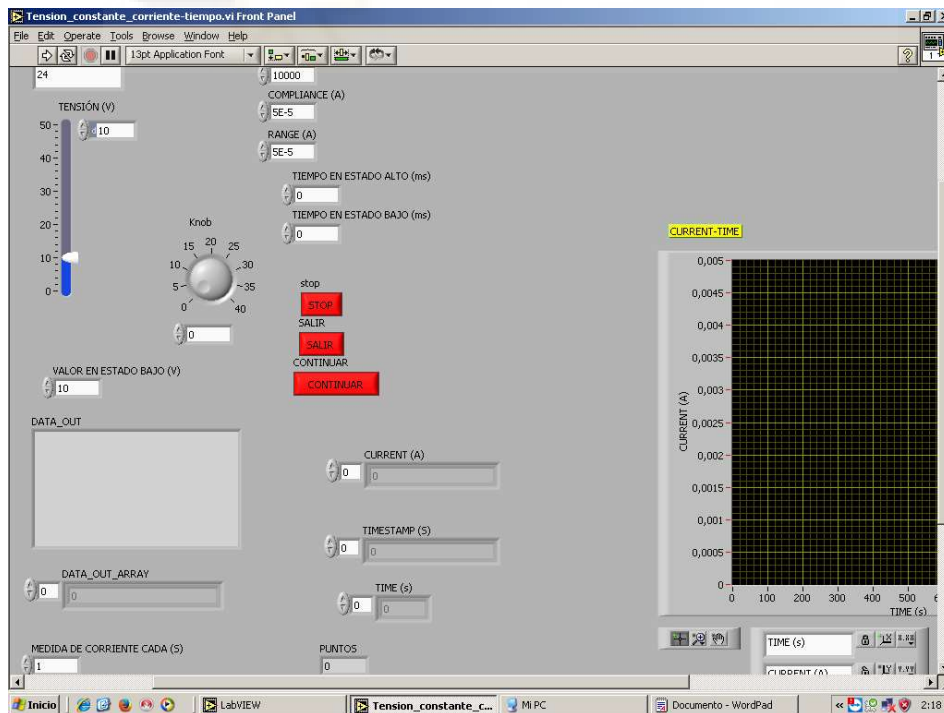
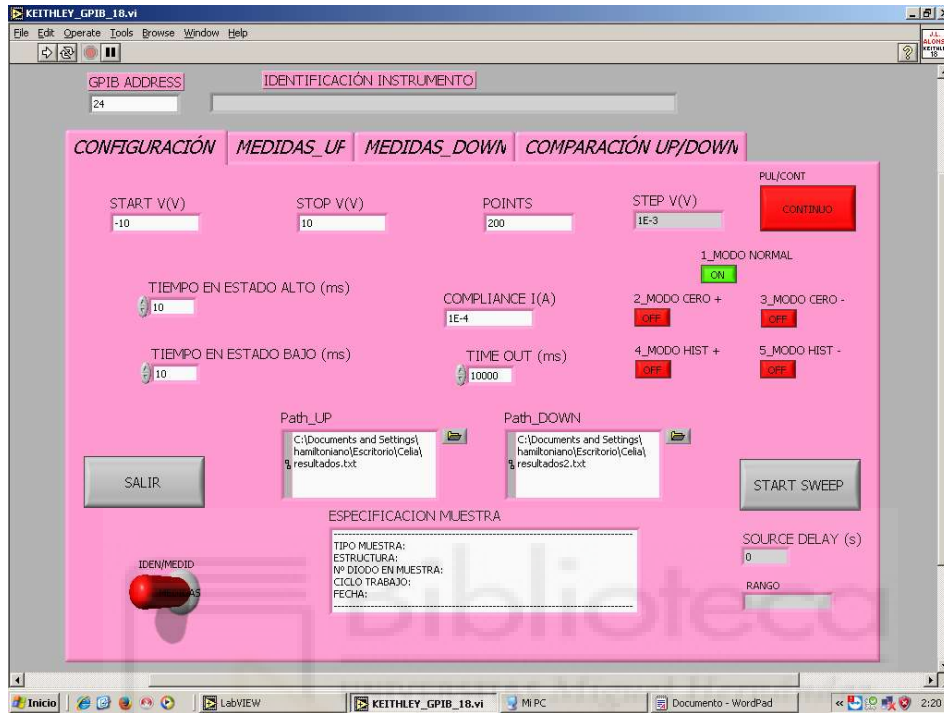


Figura 20. Software de control de Labview.

A la cámara le podemos cambiar su portasustratos por uno que está calefactado, es decir, fabricado de un material aislante que tiene una resistencia que calienta la base como vemos en la Figura 21. Con un controlador de temperatura, Figura 22, seleccionamos la temperatura en la que queremos trabajar y la resistencia calienta los sustratos hasta esa temperatura. Las medidas son realizadas desde temperatura ambiente hasta 120 °C.



Figura 21. Base calefactada.

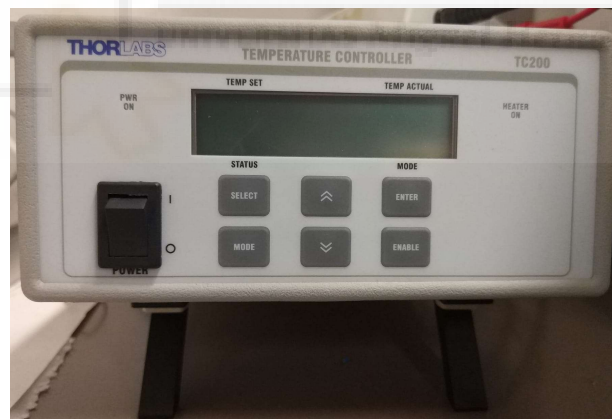


Figura 22. Controlador de temperatura ThorLabs TC200.

El polímero P3HT y el fullereno PCBM son sensibles a la luz ambiental. Para estudiar más a fondo este comportamiento, simulamos la luz solar con una lámpara de xenón de 50 W como fuente de iluminación, Figura 23.

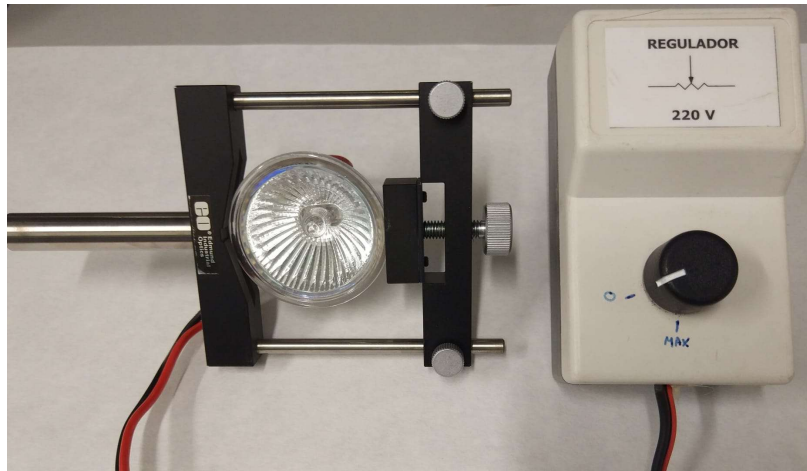


Figura 23. Fuente de iluminación Philips.

La caracterización óptica y eléctrica de las capas de polímero semiconductor P3HT y de P3HT y PCBM expuestas a distintos parámetros físicos se lleva de una forma controlada gracias a estos equipos del laboratorio.



2.3.2. Medidas

Los parámetros físicos influyen de una manera visible a la capa de polímero semiconductor. Para su estudio, realizamos una secuencia de procesos de exposición ante estos parámetros, recogiendo todas las medidas posibles. Así, posteriormente recopilamos todos los datos mostrándolos gráficamente.

Estas medidas comienzan a variar porque estamos ante dos electrodos de diferente geometría, aumentando la conductividad en aquel con más área metalizada. Elaboramos las capas de cuatro disoluciones diferentes, conociendo que el dopaje de P3HT con PCBM aumenta su eficiencia. El espesor es distinto dependiendo de las revoluciones indicadas en el spinner. Cuantas más revoluciones tenga la capa, menor es su espesor, teniendo una baja conductividad al no tener tanto producto conductor.

A la hora de realizar esas medidas ante parámetros físicos, una gran ayuda nos proporciona la cámara de vacío. De ella extraemos todo el aire de su interior mediante una bomba, creando el vacío al que exponemos las capas. Con la llave de paso de esta cámara rompemos ese vacío, entrando moléculas de oxígeno y de agua ayudamos a la conducción de la capa. La iluminación se realiza con una lámpara posándola en el cristal transparente de la tapa de la cámara. Midiendo en vacío y atmósfera, con y sin luz. El polímero al ser fotosensible, su conductividad aumenta con esa iluminación. La temperatura afecta de una manera diferente a la conducción de la capa en un rango de temperaturas. Con el uso de la base que contiene una resistencia en su interior para calentar las capas en la cámara de vacío, medimos tanto en vacío como en atmósfera a unas temperaturas marcadas por el controlador de temperatura. El tiempo de respuesta de las capas ante el cambio de vacío a atmósfera depende considerablemente del espesor de la capa, ya que la absorción de moléculas de la atmósfera se produce antes en unas que en otras.

La representación gráfica de todas estas medidas nos ayuda a visualizar el comportamiento de estas capas ante todas las variaciones posibles de su alrededor. Es fundamental la valoración de todos estos resultados para entender el funcionamiento de la capa como sensor.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Influencia del espesor de la capa

La variación del espesor de la capa fabricada de un polímero conductor es clave para variar la conductividad de la capa. La ley de Ohm indica que la resistencia es menor al aumentar la sección del elemento que conduce la corriente. Es decir, conduce más una capa fabricada con mayor cantidad de producto conductor. Ésto lo conseguimos programando el dispositivo donde expandimos la disolución de nuestro polímero con clorobenceno: el spinner.

El spinner contiene en su interior un soporte donde se sitúa el sustrato con una cantidad de disolución para fabricar la capa sobre los electrodos interdigitados. Este soporte hace el vacío para que no se mueva el sustrato, y comienza a girar a las revoluciones por minuto indicadas. Así pues, la disolución queda completamente extendida en el sustrato, deshaciéndose del sobrante. Teniendo en cuenta que el espesor de la capa es inversamente proporcional a la velocidad de giro del spinner, cuantas más revoluciones por minuto indiquemos menor será el espesor de la capa de nuestro polímero y, por tanto, menos conducirá.

En estudios anteriores, también hemos podido ver que la velocidad de giro desempeña una gran función respecto a la conductividad de la capa. Incluso comparaban diferentes concentraciones de P3HT con diferentes revoluciones por minuto, mostrando cómo una muestra de menor concentración y menos revoluciones por minuto conducía más que una de mayor concentración y más revoluciones por minuto en un transistor orgánico [17].

Una característica visual de nuestras capas es su color. Las capas tienen espesores del orden de la longitud de onda de la luz, de modo que se producen distintas reflexiones y se pueden ver de diferentes tonos de colores cada espesor debido a las interferencias que se producen dentro de la capa. Cada color tiene una longitud de onda y una frecuencia lineal, que determinan la velocidad con la que incide el haz de luz en el polímero. Esta velocidad, junto a la velocidad de la luz determinan el índice de refracción del polímero. Este índice, junto al índice de refracción del medio, y teniendo en cuenta que el ángulo

de refracción debe ser de 90° para que se produzca la reflexión, determinan el ángulo de incidencia a partir del cual el haz de luz se reflejará en el material dando como resultado la variedad de colores que podemos ver en las capas. Si a la capa de P3HT le introducimos un fullereno mostrará otra tonalidad de color, debido a que el orden del polímero P3HT se ve alterado por el fullereno. Este color es diferente al tener mayor absorción de longitudes de onda la capa de P3HT que la capa de P3HT y el fullereno [18].

Al hacer la caracterización eléctrica de la capa del polímero conductor P3HT se comprobó que, en efecto, el espesor es inversamente proporcional a la velocidad de giro. Para ello, los electrodos interdigitados con la capa de P3HT se encontraba en un ambiente en vacío, sin iluminación y a temperatura ambiente. El electrodo estudiado tiene $25\ \mu\text{m}$ de anchura de dedos y $15\ \mu\text{m}$ de separación entre dedos. Los diferentes espesores de cada capa no se han podido medir, por lo que comparamos velocidad de giro con conductividad. La Figura 24 muestra cómo una capa fabricada a 700 rpm, siendo el espesor más grueso, tiene una mayor conductividad que una capa fabricada a 2800 rpm, siendo el espesor más fino. Esto se debe a que el electrodo interdigitado tiene mayor cantidad de polímero conductor depositado sobre él, confirmando que el polímero P3HT en sí es un polímero conductor.

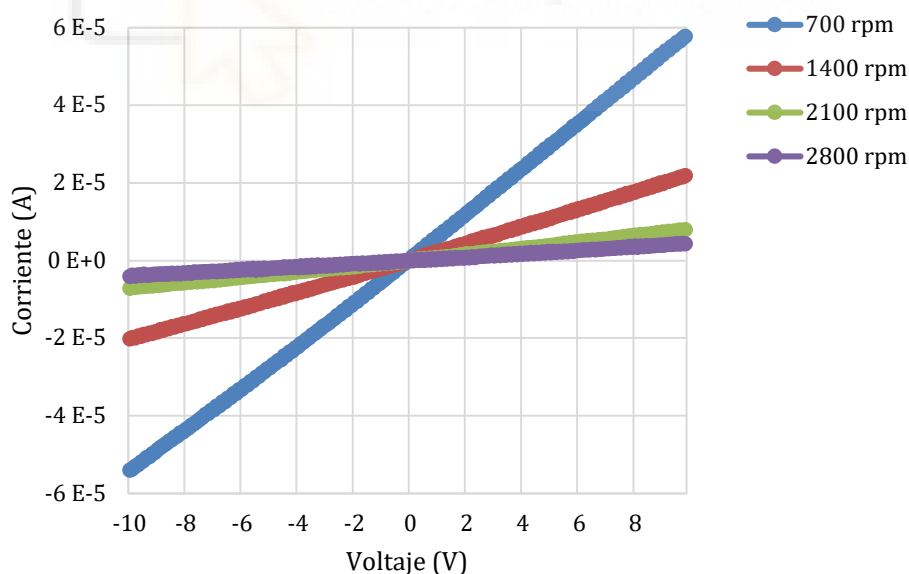


Figura 24. Influencia de las revoluciones por minuto en la conducción de la capa de P3HT en función del voltaje.

La Figura 25 representa la resistividad de la capa de P3HT en función de la velocidad de giro. Al aumentar las revoluciones por minuto, la resistividad de la capa aumenta, es decir, si la capa es más fina contiene menos polímero conductor y, por tanto, resiste más que la capa gruesa con más polímero conductor.

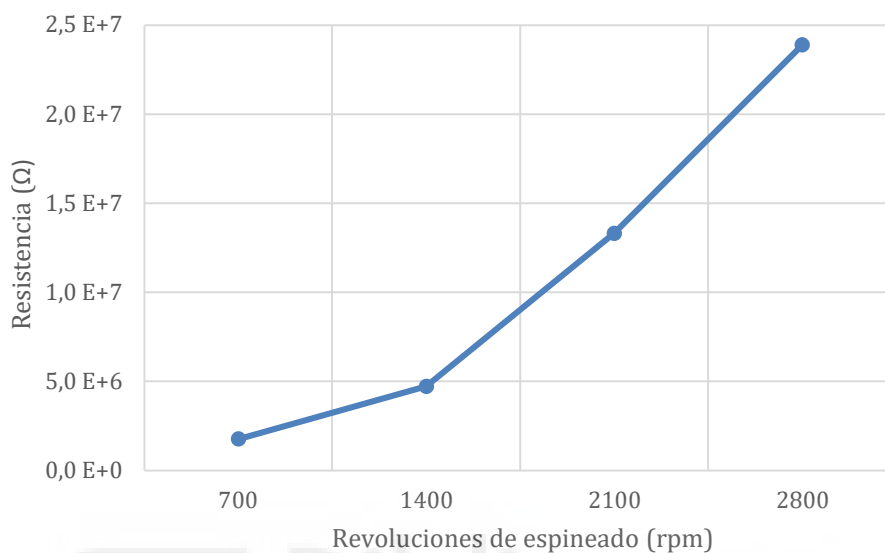


Figura 25. Resistividad de la capa de P3HT en función de las revoluciones de espineado.

El fullereno PCBM es conocido por ser dopado al polímero P3HT aumentando su eficiencia en células fotovoltaicas orgánicas. Sin embargo, nosotros estudiaremos como afecta a la conductividad de la capa variando sólo el parámetro físico del espesor. El primer ensayo lo realizamos con una concentración en la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM. En la Figura 26, queda representada cada gráfica que corresponde a los diferentes espesores de capa. En ella visualizamos que el comportamiento de las capas de P3HT con PCBM es distinto a las capas de P3HT. El espesor de la capa fabricada a 700 rpm tiene menor conductividad comparada a la capa pura de P3HT. El motivo puede ser al tratarse de una mezcla no muy homogénea por la diferencia de su viscosidad o solubilidad y resultar en irregularidades de espesor que se traducen en diferentes resistencias, reflejando en la Figura 27 una tendencia no lineal. Hubiese sido necesario reproducir estas medidas con diferentes proporciones de P3HT y PCBM varias veces para comprobar si hay problemas de reproducibilidad.

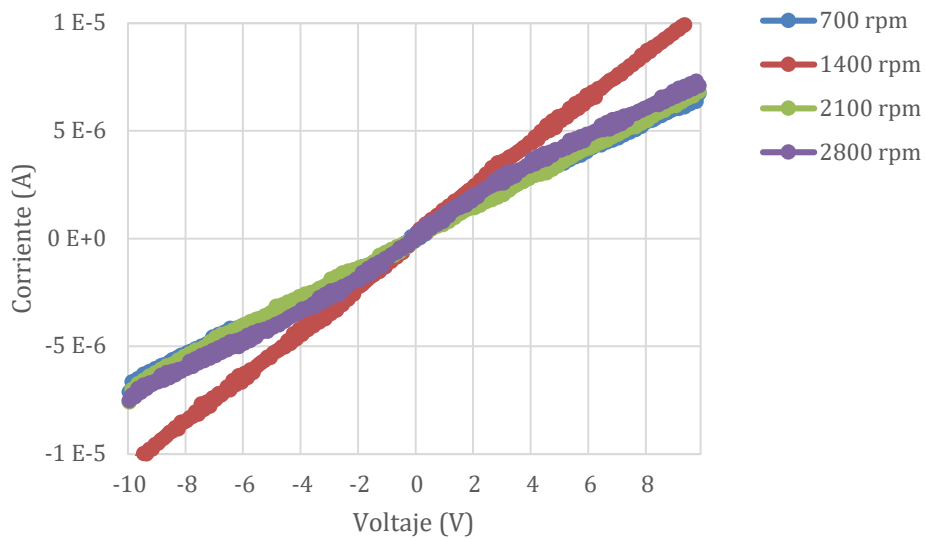


Figura 26. Influencia de las revoluciones por minuto en la conducción de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM en función del voltaje.

En la Figura 27 se puede observar, claramente, ese comportamiento peculiar al introducir PCBM a las capas de P3HT. Las capas de P3HT con PCBM tienen una resistividad mayor a las capas de P3HT. Así pues, el dopaje de PCBM no aumenta la conductividad de la capa.

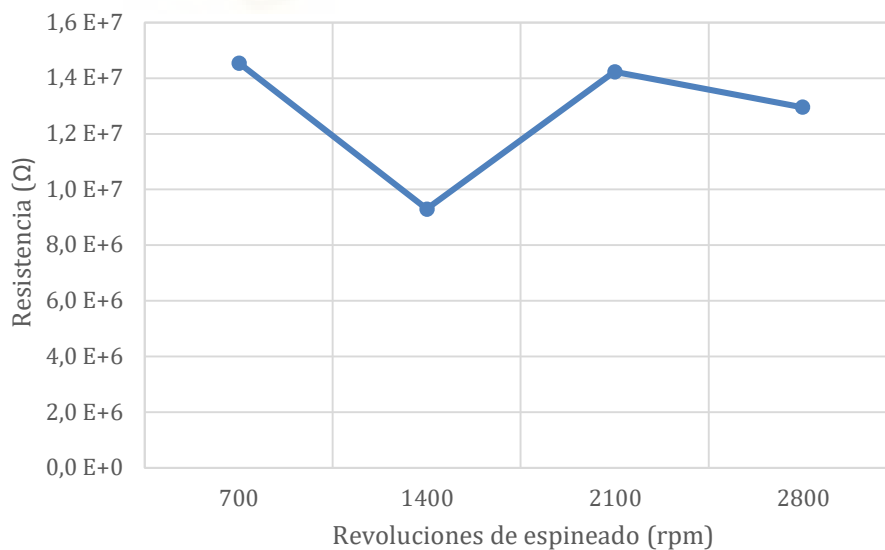


Figura 27. Resistividad de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM en función de las revoluciones de espineado.

El segundo ensayo lo realizamos con una concentración en la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM. El comportamiento de estas capas es similar a las de P3HT, pero con menor conductividad. La influencia del espesor, con los demás parámetros físicos constantes, en la conductividad de la capa sigue el mismo orden que con las capas de P3HT. En la Figura 28 podemos ver cómo una capa fabricada a 700 rpm tiene una mayor conductividad que una capa fabricada a 2800 rpm, es decir, a medida que se va aumentando el espesor de la capa la conductividad de la capa aumenta. Debido a la cantidad de polímero conductor que contiene el electrodo interdigitado.

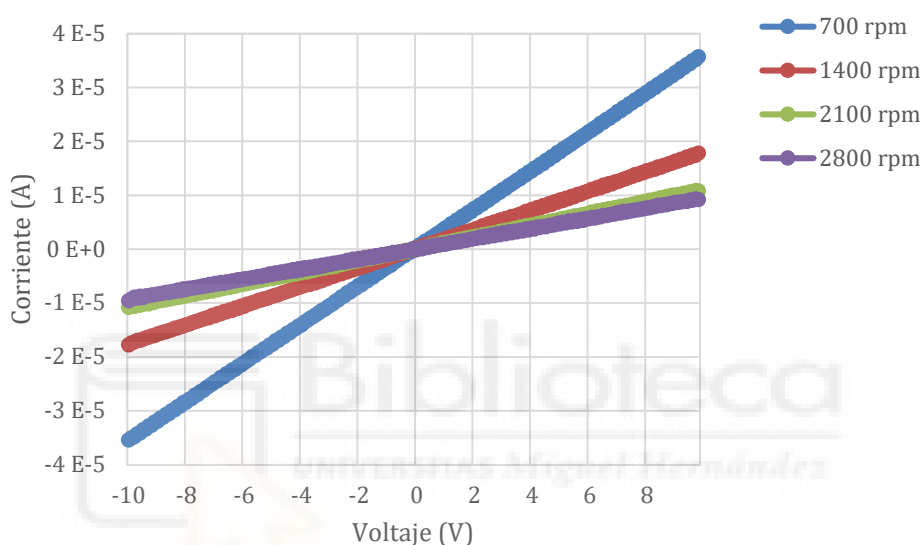


Figura 28. Influencia de las revoluciones por minuto en la conducción de la capa de 75 % P3HT y 50 % PCBM en función del voltaje.

La Figura 29 representa la resistividad de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM en función de las revoluciones por minuto empleadas en la fabricación de las capas. Al aumentar las revoluciones por minuto la resistividad de la capa aumenta. Sin embargo, esta resistividad es mayor a la resistividad de las capas de P3HT, pero menor a la resistividad de las capas de 50 % P3HT y 50 % PCBM. Por tanto, la disminución de concentración de PCBM en la capa afecta a la conductividad, aumentándola.

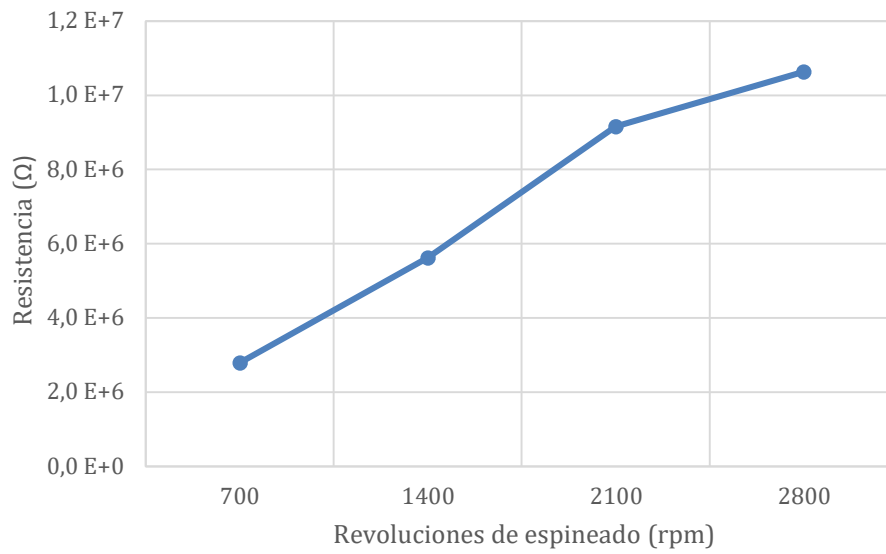


Figura 29. Resistividad de la capa de 75 % P3HT y 50 % PCBM en función de las revoluciones de espineado.



3.2. Influencia de la geometría del electrodo

La geometría de los electrodos interdigitados (IDEs) tiene una gran importancia en la conducción de la capa del polímero conductor depositada en ellos. Su superficie metalizada es proporcional a la corriente fotogenerada de la capa, de manera que, a medida que el área de conducción sea mayor, mayor será la conductividad de la capa. El empleo de IDEs es fundamental para aumentar la sensibilidad y el rendimiento del sensor orgánico [29]. Asimismo, ayuda a reducir la alta resistividad de la capa [5].

Disponemos de cuatro electrodos interdigitados con sus contactos eléctricos para la medición, creados por técnicas de fotolitografía. Cada uno con geometría diferente. La conductividad depende de su separación y anchura de dedos metalizados. Si estamos ante un electrodo con mayor separación que anchura de dedos conducirá menos que uno con menor separación que anchura de dedos, al ser la superficie metalizada menor. Un parámetro significativo es la distancia serpenteante entre los dedos del electrodo interdigitado. Éste se calcula, aproximadamente, con la suma de los recorridos de los dedos despreciando las curvas. Si la distancia serpenteante es mayor quiere decir que el electrodo tiene mayor número de dedos y, por tanto, mayor área metalizada. Por lo que, la capa dispondrá de una alta conductividad [13].

La anchura de los dedos de los electrodos interdigitados es microscópica. Por ello, a la hora de su fabricación es posible que se cortocircuiten en el proceso del atacado químico. Por lo tanto, en la caracterización óptica y eléctrica de nuestra capa de polímero orgánico hacemos uso de los electrodos con anchura de 25 μm , ya que menores a ésta se encuentran cortocircuitados. Con ello, estudiaremos la influencia que tiene la separación de los dedos en la conductividad de la capa del polímero conductor.

En el estudio de la influencia de la geometría de los electrodos interdigitados en la conductividad de la capa, ésta se encontraba en un entorno en vacío, sin iluminación y a temperatura ambiente. Utilizamos la capa fabricada a una velocidad de giro de 700 rpm, ya que, anteriormente estudiada, es aquella con el espesor más conductor. En la Figura 30 se representa la conductividad de la capa de P3HT depositada en los IDEs con separación de dedos de 15 μm y 25 μm en función del voltaje. Donde podemos ver cómo

la capa sobre una separación de dedos menor tiene una mayor conductividad que en una separación de dedos mayor. Ésto se debe a una mayor área metalizada del IDE que ayuda a la conductividad de la capa. Por ello, en la Figura 31, observamos una menor resistividad en la capa de P3HT depositada sobre el IDE con una separación de dedos de 15 μm .

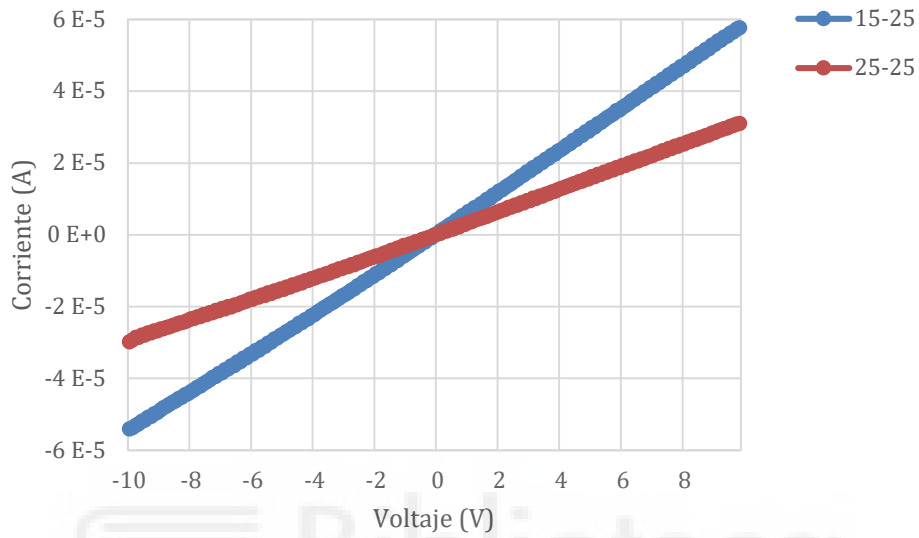


Figura 30. Influencia de la separación de los dedos de los IDEs en la conducción de la capa de P3HT en función del voltaje.

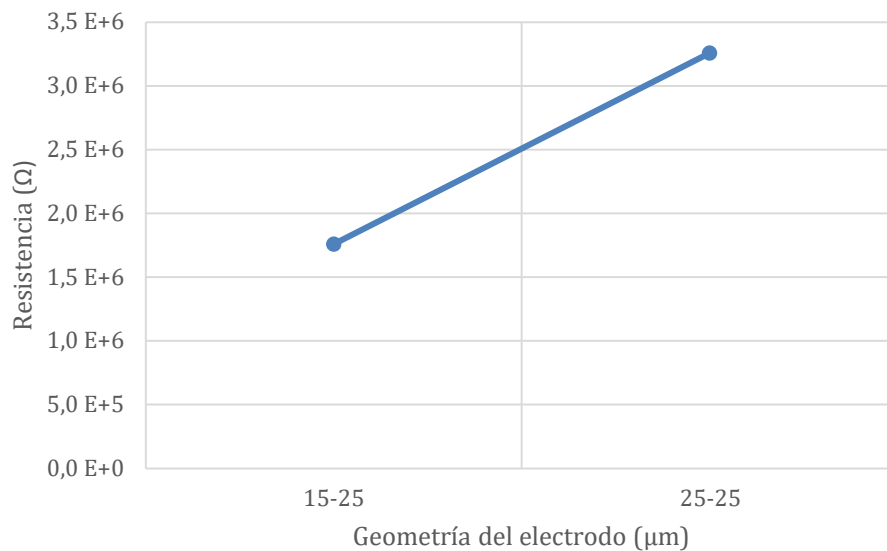


Figura 31. Resistividad de la capa de P3HT en función de la geometría del IDE.

En los siguientes estudios visualizamos los diferentes valores que obtenemos al dopar el polímero P3HT y el fullereno PCBM. La capa se encuentra con los parámetros físicos constantes de su alrededor. Así pues, estudiamos la influencia de la geometría del electrodo y la introducción del fullereno PCBM en la conductividad de la capa. La primera composición de P3HT y PCBM es una concentración de 50 % de ambos. En la Figura 32 visualizamos que el comportamiento de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM es similar a la capa de P3HT. Los cambios de conductividad se deben a la diferente separación entre dedos y a la longitud del serpentín de los IDEs. Al disminuir la separación aumenta la conductividad por ser menor la longitud del elemento resistivo (ley de Ohm). Lo mismo pasa con la longitud del serpentín, si es mayor, aumenta la sección y la conductividad. Por lo contrario, el dopaje de este polímero y este fullereno produce que la capa sea menos conductora que la capa de P3HT, debido a que el PCBM no es un material orgánico buen conductor. Por lo tanto, en la Figura 33, se destaca esa mayor resistividad de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM. Respecto a la influencia de la geometría de los electrodos interdigitados en la conductividad de la capa sucede exactamente lo mismo que en la capa de P3HT: cuanto menor sea la superficie metalizada del electrodo interdigitado, mayor es la resistividad de la capa orgánica.

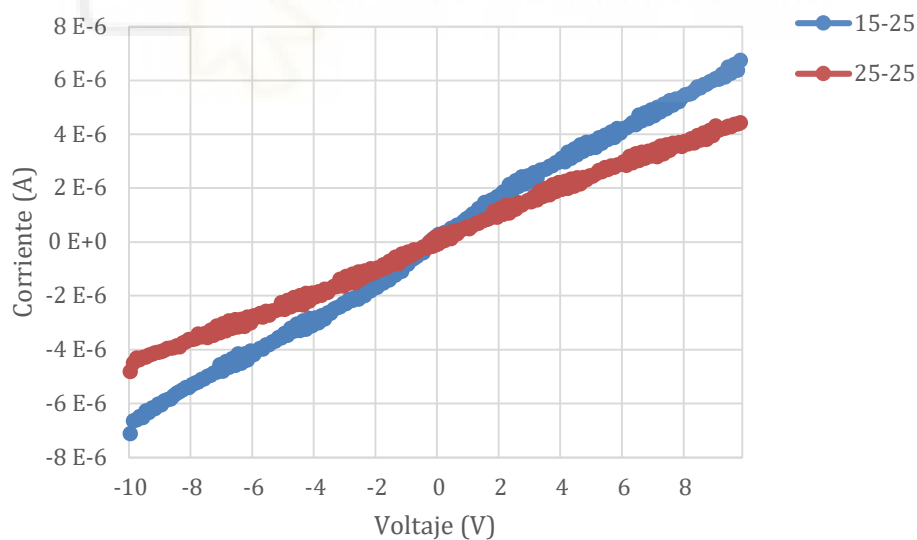


Figura 32. Influencia de la separación de los dedos de los IDEs en la conducción de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM en función del voltaje.

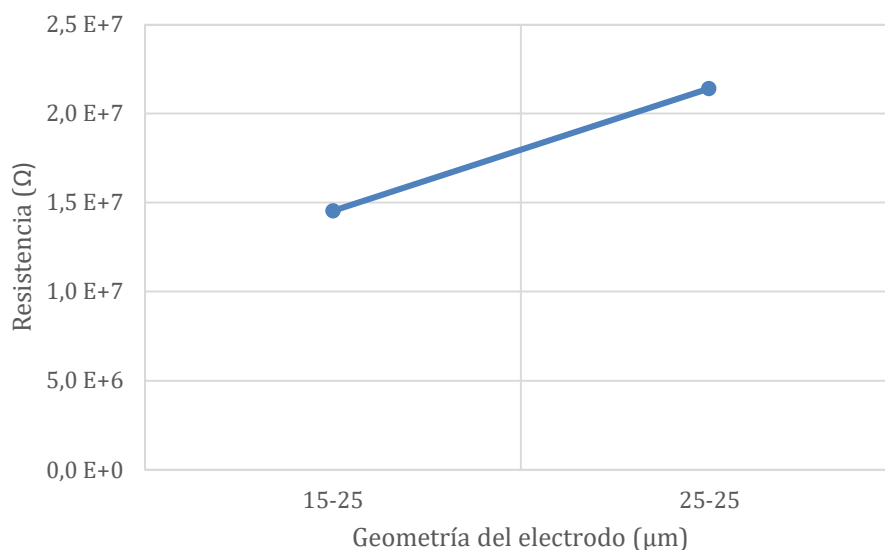


Figura 33. Resistividad de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM en función de la geometría del IDE.

Del mismo modo, mantenemos los parámetros físicos estudiados constantes como en la caracterización eléctrica de la capa de P3HT y así, investigamos la influencia de la geometría del electrodo y la introducción de una menor cantidad de fullereno PCBM en la conductividad de la capa. La segunda composición de P3HT y PCBM es de una concentración del 75 % de P3HT y 25 % de PCBM en la capa orgánica. En la Figura 34 observamos cómo la capa sobre un IDE con separación de dedos menor conduce más que uno con separación de dedos mayor. Ésto ha ocurrido en las tres capas de diferente composición, afirmando por la ley de Ohm que la conductividad de la capa aumenta cuando es menor la longitud del elemento resistivo. A su vez, el dopaje de los compuestos orgánicos produce que la capa sea menos conductora que la capa de P3HT, pero más conductora que la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM. Por lo tanto, a medida que se reduce la concentración de PCBM, la capa tiene mayor conductividad. En la Figura 35, el estudio de la resistividad de la capa muestra que, en efecto, a una mayor separación entre dedos, mayor resistividad tiene la capa. Esta resistividad es menor que la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM por aumentar la concentración del polímero conductor P3HT.

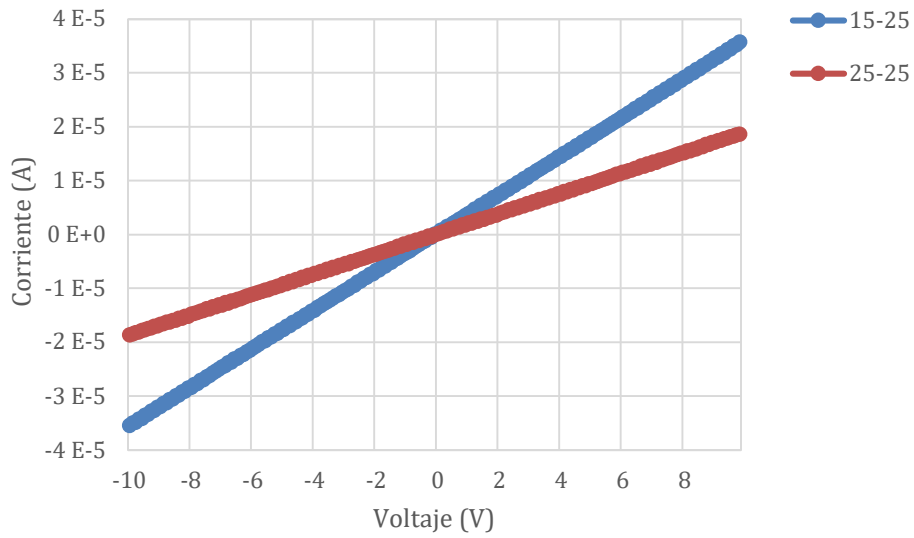


Figura 34. Influencia de la separación de los dedos de los IDEs en la conducción de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM en función del voltaje.

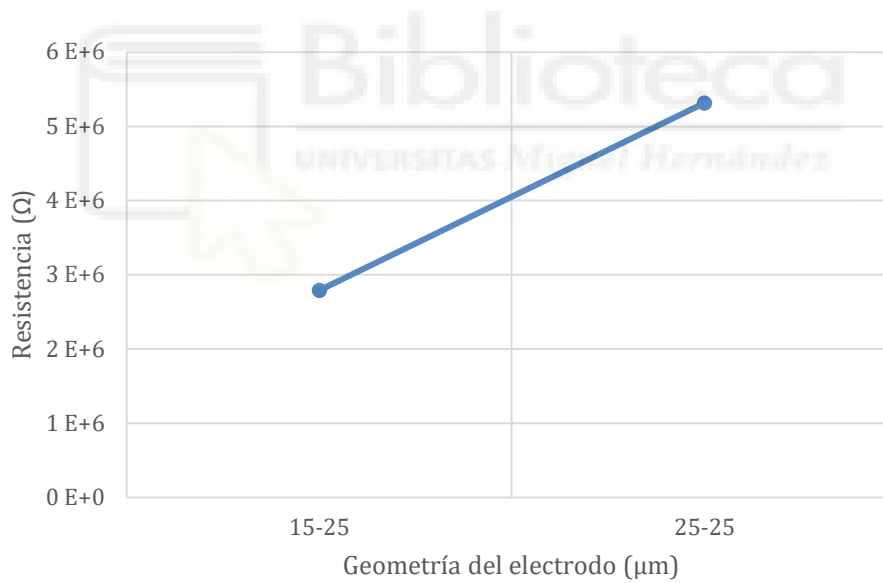


Figura 35. Resistividad de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM en función de la geometría del IDE.

3.3. Influencia del ambiente

En la investigación, el ambiente en donde se sitúa la capa del polímero conductor influye en la caracterización óptica y eléctrica de ésta. El ambiente en el que estudiamos la capa del polímero es en vacío y en atmósfera. El vacío lo creamos con la ayuda de la cámara, donde se extrae toda molécula de agua y oxígeno que caracteriza a la atmósfera. Estas moléculas son las que provocarían un aumento en la conductividad de la capa al ser captadas e integradas en el polímero.

La atmósfera contiene moléculas de agua y oxígeno, pero si la cantidad de moléculas de agua varía, es decir, la humedad del medio donde se sitúa el polímero conductor cambia, su conductividad también se verá afectada. En la superficie de la capa, estas moléculas compiten para ser absorbidas por el polímero. El oxígeno es el principal agente oxidante, por tanto, a mayor humedad, menor absorción de oxígeno se produce en la capa y menor es su conductividad. Su conductividad aumentará a medida que trascorra el tiempo, debido a la lenta difusión de las moléculas de oxígeno en toda la capa de polímero [19].

Una capa de polímero conductor P3HT en atmósfera y expuesta a las moléculas de oxígeno de ésta hace que se degrade con el paso del tiempo. La oxidación que se produce en la capa deteriora las cadenas del polímero. El P3HT expuesto a la luz y a un aumento de temperatura en atmósfera sufre una mayor degradación que en vacío por el oxígeno principalmente. Por ello, muchos dispositivos orgánicos tienen una vida útil reducida [20]. Los fullerenos, como el PCBM, mejoran la estabilidad del P3HT, pero no detienen la degradación del polímero. La mejora de esta degradación de la capa a factores ambientales es posible con la mezcla de apropiados aditivos estabilizadores o haciendo uso de capas de P3HT con menor ordenamiento estructural [21].

La caracterización eléctrica de nuestra capa de polímero conductor P3HT es realizada sin ser iluminada y a temperatura ambiente. Utilizamos el electrodo interdigitado con una separación de dedos de 15 μm y sobre él la capa de P3HT fabricada a 700 rpm, siendo la capa con más conductividad. En el estudio no tenemos en cuenta las variaciones de humedad en la atmósfera. Por tanto, en la Figura 36, queda representada esa influencia del medio en donde se sitúa la capa. Ésta es más conductiva en la atmósfera que en vacío.

La difusión de las moléculas de oxígeno en el polímero provoca ese aumento de conductividad, pero con el paso del tiempo se verá más deteriorado. En la Figura 37, visualizamos los valores que alcanza la resistividad de la capa en el vacío, siendo mayores que en la atmósfera, y sin una acelerada degradación de capa.

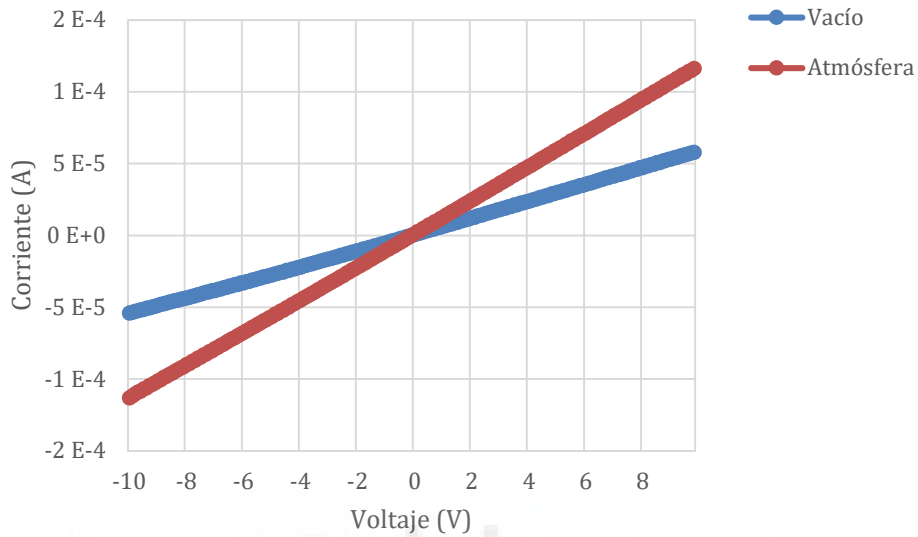


Figura 36. Influencia del ambiente en la conducción de la capa de P3HT en función del voltaje.

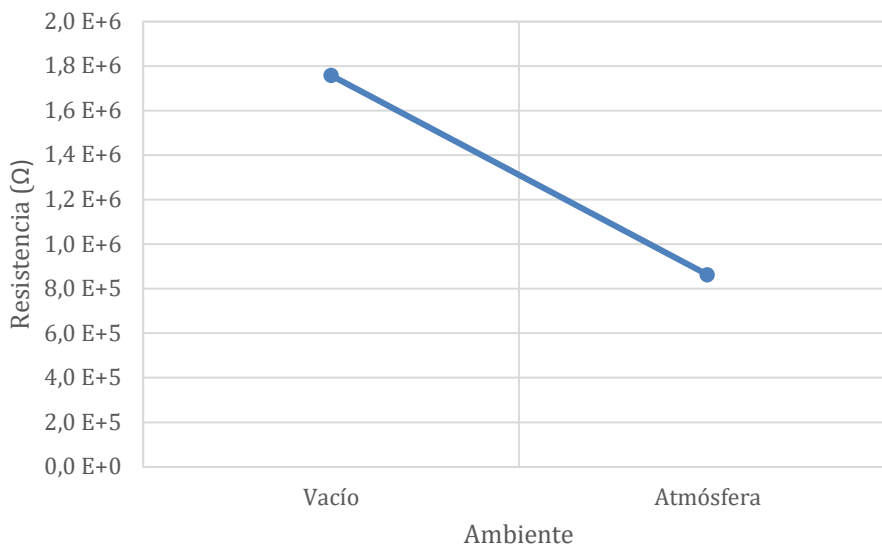


Figura 37. Resistividad de la capa de P3HT en función del ambiente.

El polímero P3HT se ha dopado con el fullereno PCBM en concentraciones iguales. Esta capa es fabricada para investigar si el hecho de introducir un fullereno al P3HT influiría a la conductividad de la capa en los diferentes medios que se encuentra dicha capa. Como en el estudio de la capa de P3HT, todos los parámetros físicos dichos, excepto el ambiente, no varían para observar específicamente el efecto del ambiente. La Figura 38, reproduce ese comportamiento visto en la capa de P3HT. La capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM situada en la atmósfera, cargada de moléculas de oxígeno, aumenta su conductividad respecto a la situada en el vacío. Las moléculas de oxígeno toman contacto con la superficie de la capa y ésta las va absorbiendo en el tiempo. El oxígeno al ser un agente oxidante excita el movimiento de los portadores de carga, dando como resultado una mayor conductividad en la capa. Respecto con la capa de P3HT observamos que no existe tanta diferencia entre los valores de conductividad en la capa estando en vacío o en atmósfera. Ésto puede deberse a la influencia del PCBM sobre el P3HT. La Figura 39, muestra como la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM situada en el vacío tiene una mayor resistividad al no inferir ninguna partícula externa en el compuesto. Los resultados de la resistividad de la capa son mayores a los de la capa de P3HT, debido a que, en este ensayo, el compuesto conductor P3HT está reducido a la mitad.

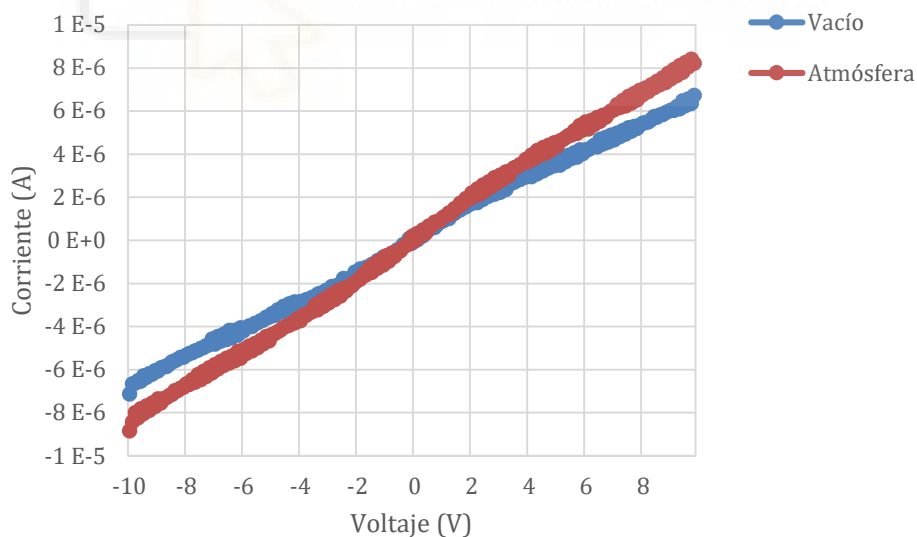


Figura 38. Influencia del ambiente en la conducción de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM en función del voltaje.

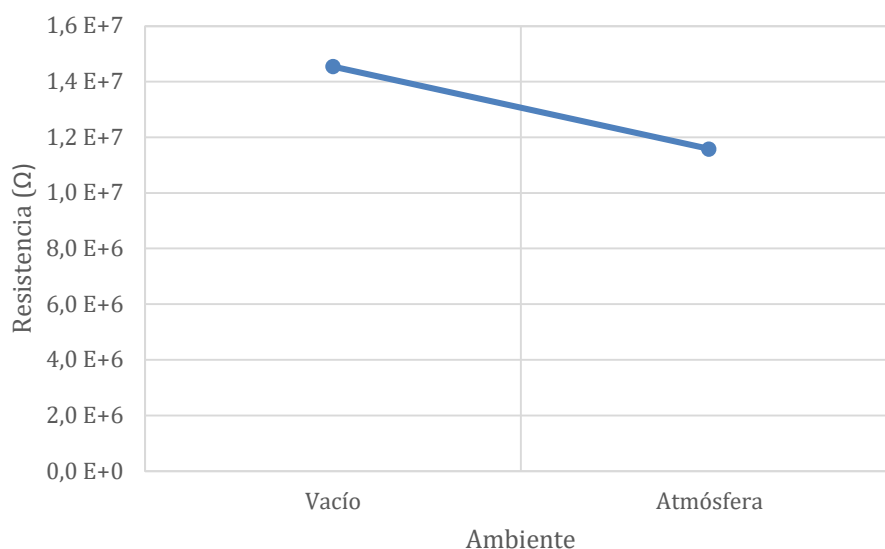


Figura 39. Resistividad de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM en función del ambiente.

Ahora, el polímero P3HT se ha dopado con el fullereno PCBM en concentraciones diferentes. El P3HT tiene un 75 % de concentración en la capa y el PCBM, el 25 %. Así pues, un aumento del compuesto conductor se ve reflejado en los resultados de la conductividad de la capa. Los resultados son obtenidos, al igual que con las otras capas, tanto en vacío como en atmósfera, con el resto de parámetros físicos sin variar. En la Figura 40, visualizamos como la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM situada en vacío, sin ninguna partícula que pueda absorber la capa modificando sus propiedades, conduce a un determinado valor mientras se aumenta el voltaje. En el momento que se rompe el vacío, la capa comienza a absorber toda molécula de oxígeno y agua de la atmósfera, produciendo un aumento de la conductividad en la capa por la excitación de sus portadores de carga al estar en contacto con las moléculas de oxígeno. La conductividad de la capa ha aumentado comparada con la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM, al aumentar la concentración del polímero conductor P3HT. La resistividad de la capa, en la Figura 41, muestra cómo aumenta en vacío por no afectarle esas partículas externas a ella, disminuyendo, además, su tiempo de degradación.

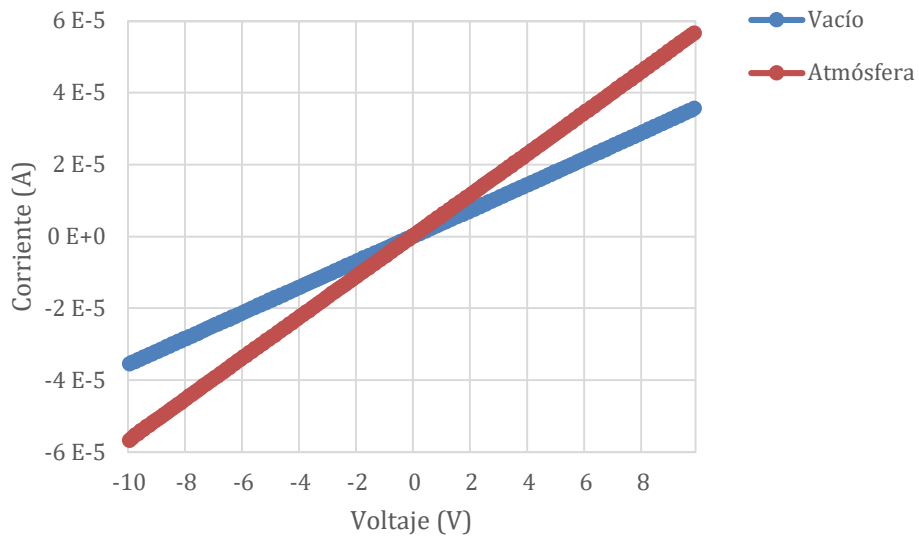


Figura 40. Influencia del ambiente en la conducción de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM en función del voltaje.

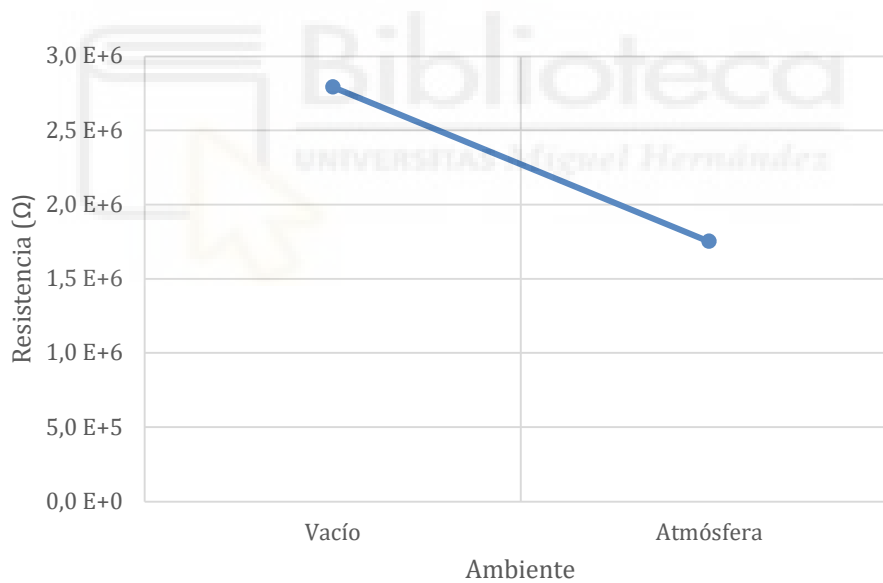


Figura 41. Resistividad de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM en función del ambiente.

3.4. Influencia de la iluminación

La iluminación es un parámetro físico con gran importancia ante polímeros fotosensibles como el P3HT. Al iluminar una capa de polímero P3HT su conductividad se ve influenciada por esta iluminación, aumentándola. Ésto, principalmente, es debido al efecto de los fotones en el polímero fotosensible.

Las capas de P3HT se caracterizan por tener una buena ordenación estructural resultando una gran movilidad de sus electrones en la banda de conducción. Al incidir un haz de luz sobre el polímero, éste lo absorbe provocando una excitación en los pares de electrón hueco, y produciendo el aumento de la fotocorriente en la capa de P3HT. Por lo cual, al ser iluminado el fotosensor orgánico las cargas fotoinducidas se transfieren al polímero provocando una mayor movilidad de sus portadores de carga y disminuyendo así, la resistividad de la capa de P3HT. Los electrones saltan de la banda de valencia a la banda de conducción para rellenar sus huecos. Ese movimiento excitado por los fotones provoca una mayor conductividad del P3HT [22].

Al dopar el polímero P3HT con un fullereno como el PCBM, las excitaciones de los portadores de carga del P3HT se difunden a través de la capa hasta llegar al fullereno, donde se disocian los portadores de carga al ser un aceptador de electrones. Su rendimiento aumenta considerablemente en la fotogeneración de cargas, debido al fuerte acoplamiento entre el polímero y el fullereno [22]. La presencia de interacciones entre los portadores de carga fotogenerados en el polímero P3HT siendo mezclado con otro compuesto o con el fullereno PCBM muestran una estabilidad eléctrica por su repetibilidad y su rápido tiempo de respuesta [23].

La multitud de investigaciones del polímero fotosensible P3HT nos lleva a la representación gráficamente de su conductividad influenciada por la iluminación. Las medidas se obtienen en vacío, donde la conductividad de la capa de P3HT no puede ser alterada por ninguna partícula de la atmósfera, y a temperatura ambiente. La capa, fabricada a 700 rpm, es depositada en el electrodo interdigitado con separación de dedos de 15 μm , siendo la capa que mejor conducía. En la Figura 42 queda representada la conductividad cuando se realizan las medidas a la capa de P3HT sin ser iluminada

tomando una serie de valores lineales al aumentar el voltaje. Al incidir una fuente de iluminación sobre la capa, los fotones excitan el movimiento de los electrones para ocupar los huecos de la banda de conducción. Esta excitación conlleva el aumento de conductividad en la capa. Por lo tanto, en la Figura 43 se observa que la capa sin ser ilumina presenta una resistividad mayor que al ser iluminada.

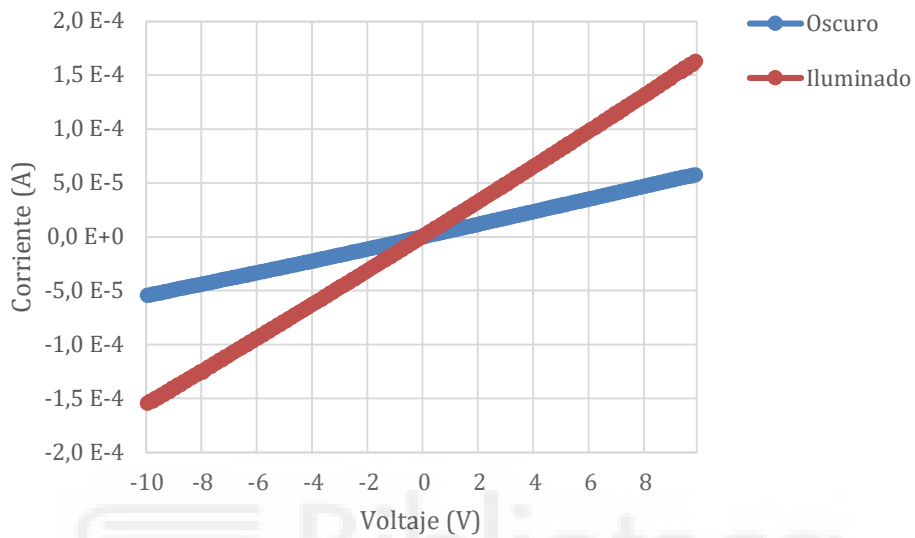


Figura 42. Influencia de la iluminación en la conducción de la capa de P3HT en función del voltaje.

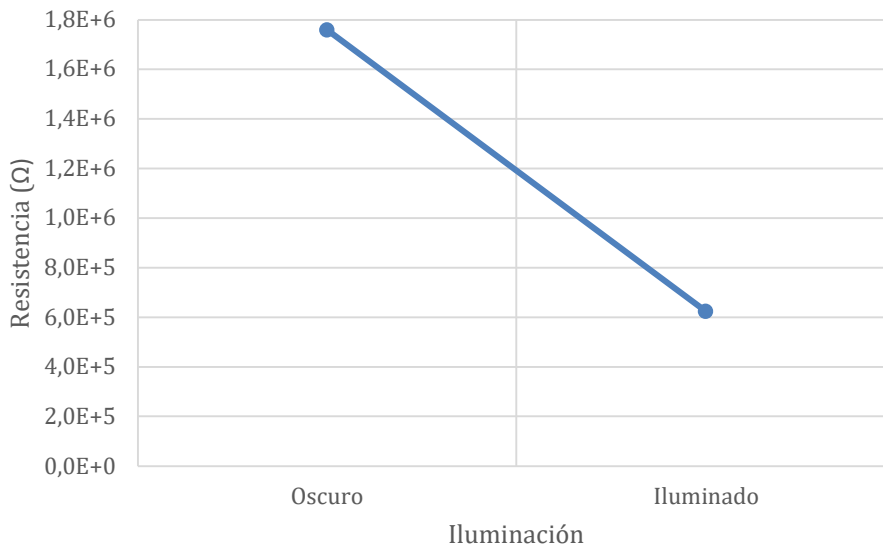


Figura 43. Resistividad de la capa de P3HT en función de la iluminación.

El fullereno PCBM no le proporciona mayor conductividad en la capa de P3HT dopada con PCBM, al ser un compuesto no conductor. En cambio, gracias a él las capas de P3HT y PCBM mejoran su rendimiento proporcionándole una estabilidad eléctrica. Incluso, al ser iluminada esta capa, el PCBM ayuda a mejorar el espectro de absorción. El P3HT dopado con el fullereno PCBM sigue siendo un gran semiconductor debido a que el P3HT es un donador de electrones y el PCBM es un aceptor de electrones. La capa estudiada se compone del 50 % del polímero P3HT y el resto del fullereno PCBM. Los parámetros físicos se encuentran en el mismo estado que se estudia la capa sin PCBM. La Figura 44 presenta el comportamiento de la capa sin iluminar y una vez iluminada. El aumento de la conductividad es notable cuando se ha iluminado debido a la absorción de la luz en la capa aumentando la movilidad de los portadores de carga de ésta. La conductividad es menor a la capa de P3HT por disminuir la concentración de este polímero conductor. En la Figura 45, destaca la alta resistividad de la capa en la oscuridad al no ser alterados sus portadores de carga por los portadores de energía, al incidir la fuente de iluminación sobre la capa. La resistividad de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM es mayor a la de P3HT tanto en oscuridad como con iluminación.

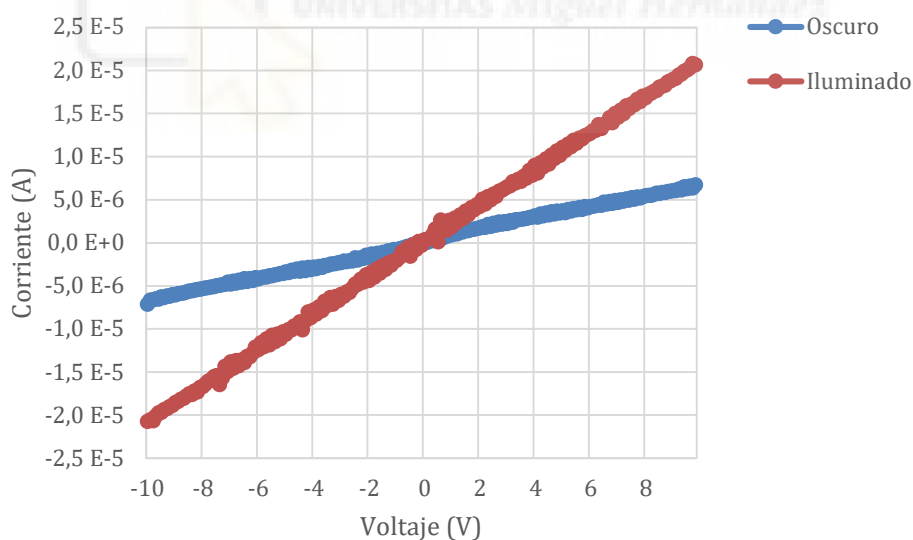


Figura 44. Influencia de la iluminación en la conducción de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM en función del voltaje.

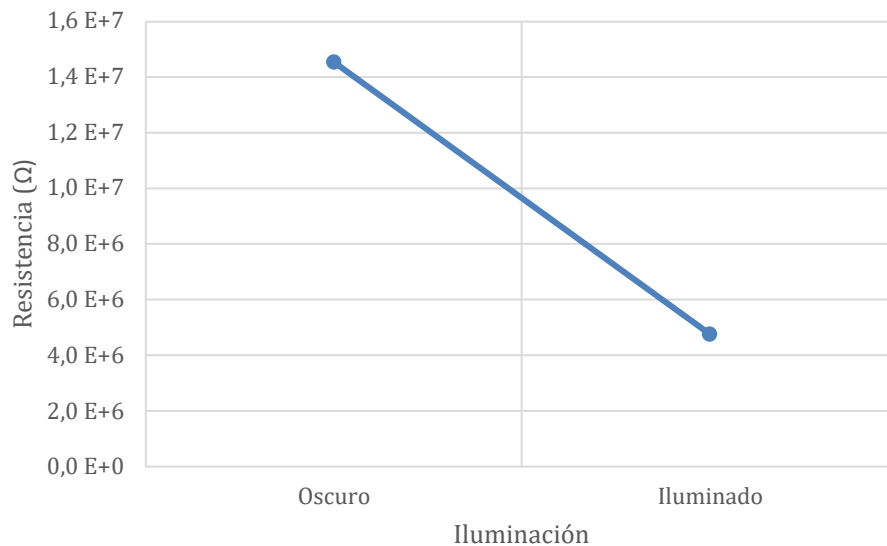


Figura 45. Resistividad de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM en función de la iluminación.

La Figura 46 representa gráficamente la conductividad de la capa con una concentración del 75 % de P3HT y 25 % de PCBM en función del voltaje. Las medidas de la capa se realizan con los mismos parámetros constantes que en las medidas de la capa P3HT y la capa de 50 % P3HT. Se muestra que la capa es conductora sin ser iluminada debido al movimiento de sus electrones que saltan a la banda de conducción para ocupar sus huecos. Situar la capa bajo una fuente de iluminación provoca que la capa absorba la energía de la luz y, con ello, los fotones excitan el movimiento de los electrones de la capa. Por lo tanto, ese mayor movimiento incita a aumentar la conductividad de la capa cuando es iluminada. La Figura 47 muestra la alta resistividad de la capa de 75 % de P3HT y 25 % PCBM sin ser iluminada en comparación a la iluminada. Sin iluminación la capa no absorbe ninguna carga de energía externa a ella que la altere. La resistividad de la capa, tanto si es iluminada como no, alcanza valores menores a la capa de concentración del 50 % de P3HT por ese aumento en la concentración del polímero conductor. En comparación a la capa de P3HT, la capa con concentración del 75 % de P3HT y 25 % de PCBM tiene una mayor resistividad al introducir el fullereno no conductor.

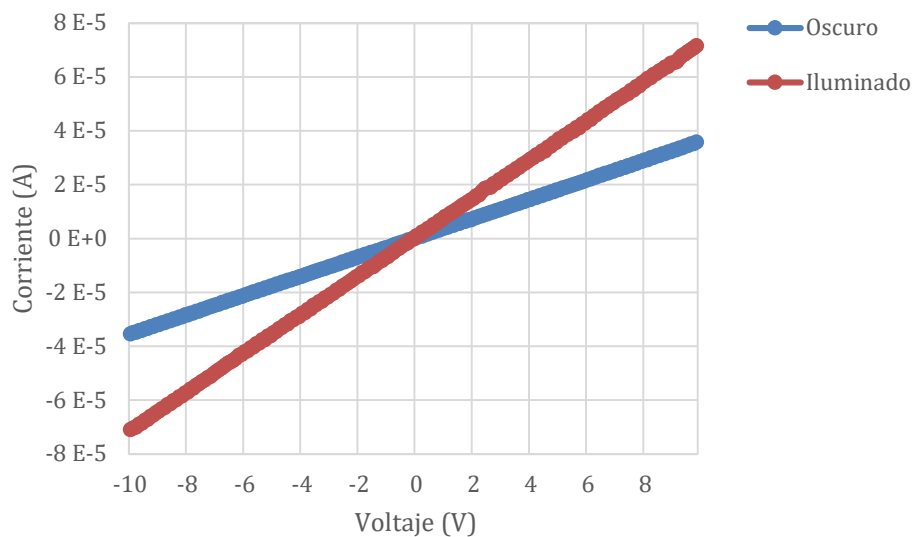


Figura 46. Influencia de la iluminación en la conducción de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM en función del voltaje.

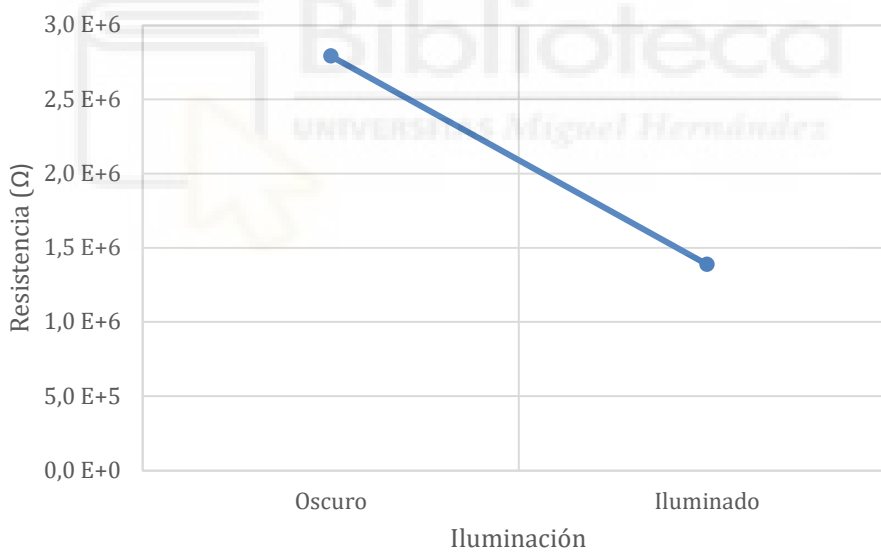


Figura 47. Resistividad de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM en función de la iluminación.

3.5. Influencia de la temperatura

El polímero semiconductor P3HT dopado con PCBM es calentado en un rango de temperaturas siendo investigada la influencia de la temperatura en las características eléctricas de la capa de este compuesto. Con este hecho, observamos cómo evoluciona su estabilidad eléctrica a lo largo de la temperatura y a qué temperatura la capa desempeña una adecuada función.

Una de las características eléctrica más notable de los polímeros conductores en comparación a un metal clásico es el aumento de la conductividad al aumentar la temperatura. Estos polímeros dopados con otros compuestos tienen un coeficiente de temperatura positivo en la conductividad eléctrica [24].

El comportamiento del polímero semiconductor P3HT a partir de una cierta temperatura es complicado de entender. Su conductividad aumenta a medida que aumenta la temperatura, pero a una temperatura que ronda los 70-80 °C su conductividad comienza a disminuir. Investigaciones realizadas anteriormente lo interpretan como una competencia entre el desorden y la presencia de interacciones electrón-electrón [24]. Después de esta temperatura crítica, los portadores de carga disminuyen su movimiento al producirse la fusión entre las cadenas cristalizadas y, con ello, un aumento de la perturbación [25]. Por tanto, la influencia de la temperatura en la capa de polímero cambia, considerablemente, el ordenamiento estructural del polímero no mejorando su grado de cristalinidad a partir de la temperatura crítica. Por ello, el reordenamiento estructural es irreversible, es decir, la capa de polímero no vuelve a su estado inicial [26].

Esta caracterización eléctrica es similar al dopar el polímero P3HT con el fullereno PCBM. Sin embargo, los portadores de cargas de la capa compuesta se mueven tanto por las cadenas del polímero como por los enlaces del fullereno haciendo que la temperatura crítica en la capa con mayor concentración de PCBM sea mayor a la de la capa de menor concentración de PCBM. Además, en esta última, se produce una menor atenuación en el cambio de conductividad [25].

Nuestro estudio para la caracterización eléctrica del polímero P3HT consta de dos ensayos. Uno, el polímero P3HT es dopado con PCBM en concentraciones de 50 % ambas, y otro, el polímero P3HT tendrá una concentración del 75 % y el resto de PCBM. Las medidas se realizarán en la capa del compuesto fabricada a una velocidad de giro de 700 rpm sobre el electrodo con separación de dedos de 15 μm y estando la capa en vacío sin iluminación. La Figura 48 muestra la conductividad en la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM lineal en función del voltaje. En esta gráfica ya se puede apreciar como la conductividad alcanza el valor más alto a 87 °C, pero al aumentar la temperatura su conductividad baja hasta que llega a conducir como lo hacía a temperatura ambiente.

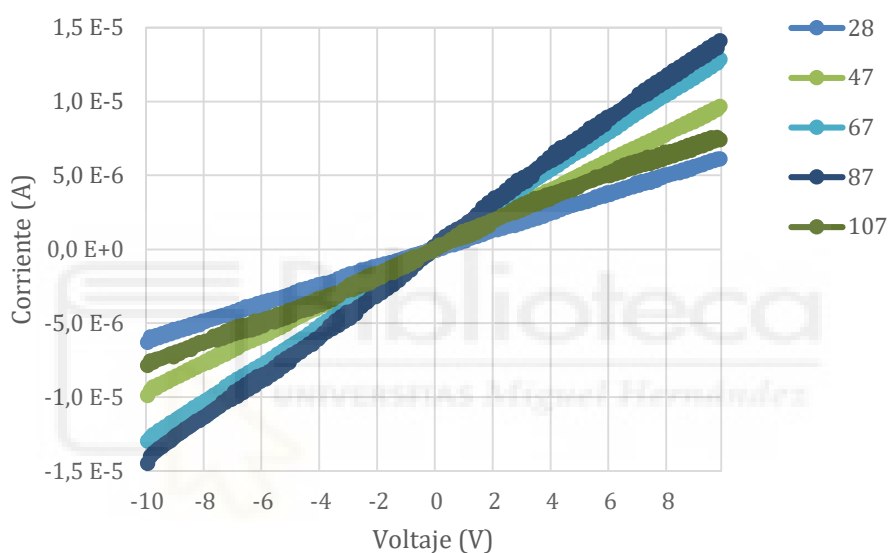


Figura 48. Influencia de la temperatura en la conducción de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM en función del voltaje.

En la figura 49, se aprecia mejor este comportamiento de la conductividad en la capa al calentarse. Las medidas comienzan a 28 °C y la resistividad de la capa comienza a disminuir hasta una temperatura de 87 °C. Esto se debe al cambio de la estructura molecular del compuesto orgánico y, con ello, la excitación del movimiento de sus electrones para ocupar los huecos en la banda de conducción. A partir de la temperatura crítica, la capa comienza a aumentar su resistividad, y ahí se producen las interacciones electrón-electrón disminuyendo la conductividad de la capa.

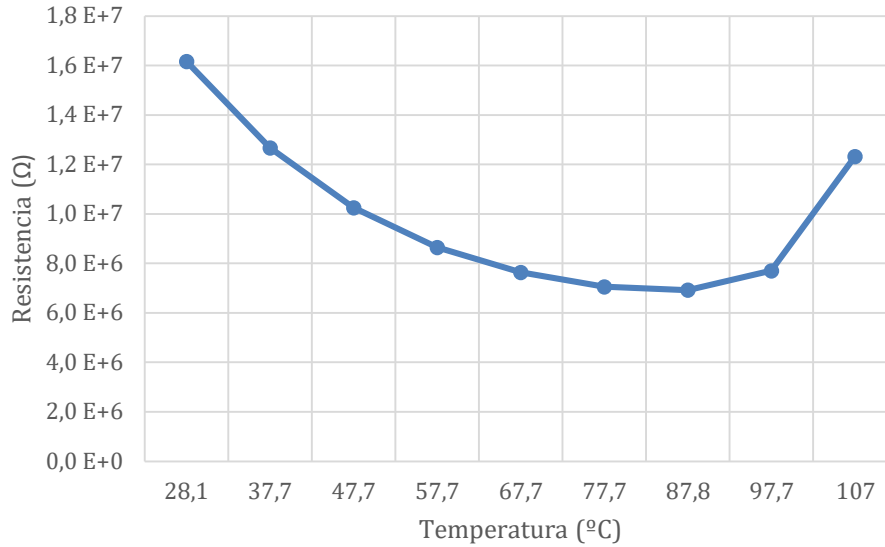


Figura 49. Resistividad de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM en función de la temperatura.

La Figura 50 representa la conductividad eléctrica en la capa de un 25 % de PCBM influenciada por la temperatura. Su comportamiento es similar a la capa de un 50 % de PCBM, pero al disminuir la concentración de PCBM, el cambio en la resistividad antes y después de la temperatura crítica se ve menos atenuada. Esto se debe a que los portadores de carga se desplazan por menos enlaces de PCBM.

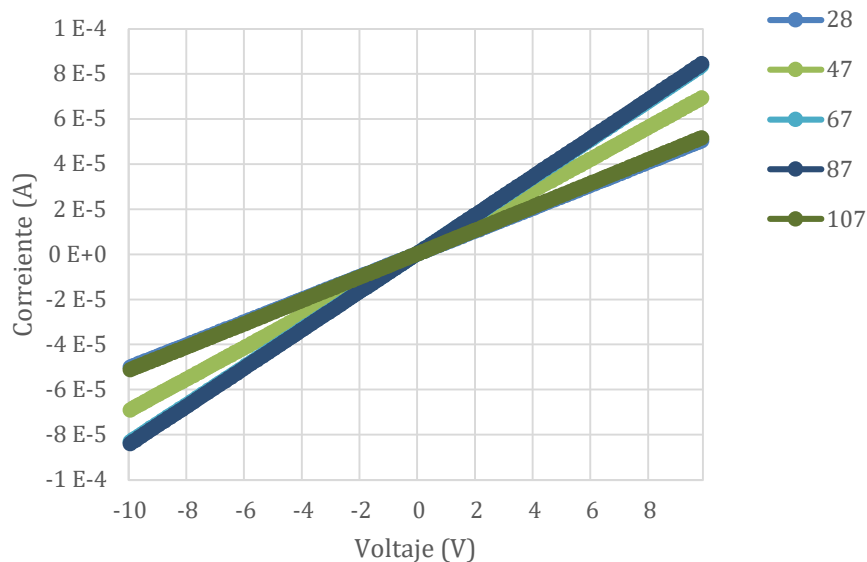


Figura 50. Influencia de la temperatura en la conducción de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM en función del voltaje.

La característica eléctrica de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM se puede apreciar de una mejor forma en la Figura 51 con la representación de la resistividad en función de la temperatura. De una temperatura de 28 °C hasta una temperatura de 77 °C la resistividad de la capa disminuye, y a partir de esta última temperatura, la resistividad aumenta debido a los cambios estructurales que se producen en la capa.

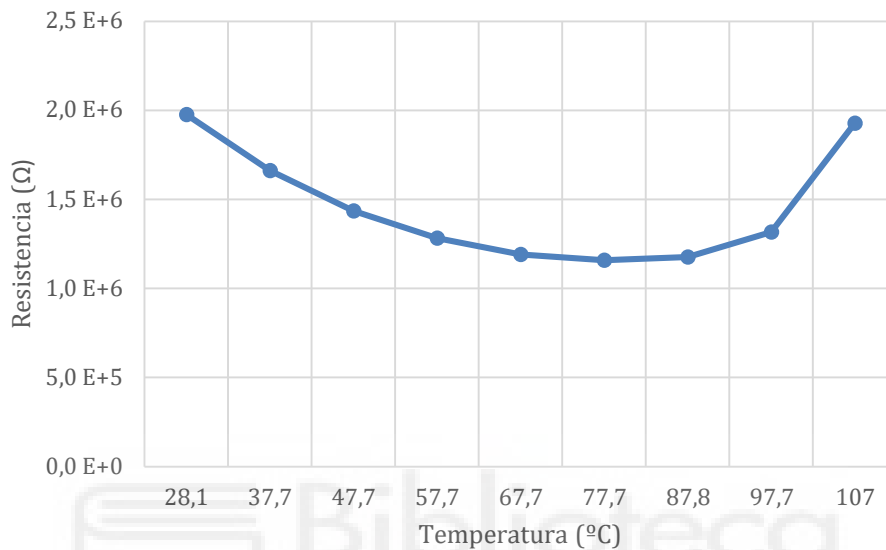


Figura 51. Resistividad de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM en función de la temperatura.

3.6 Resumen de medidas

Una de las propiedades más características del polímero P3HT es el ser un compuesto orgánico semiconductor. Por ello, se realiza esta caracterización eléctrica de capas de P3HT influenciada la capa por una serie de parámetros físicos. En la Figura 52 y la Figura 53 se representan las medidas tomadas en vacío. La Figura 52 muestra la gráfica que tiende el IDE con menor separación de dedos produciéndose una disminución de la resistividad de la capa en comparación a la Figura 53 con mayor separación de dedos por disponer de menor área metalizada. En las Figuras 54 y 55 las medidas son realizadas en atmósfera y tienen el mismo comportamiento. Respecto a la influencia del ambiente en las cuatro gráficas se demuestra que las medidas de la resistividad son mayores en atmósfera que en vacío por el proceso de absorción de oxígeno en la capa y al ser el P3HT donador de electrones y el oxígeno aceptador de electrones se produce esta transferencia de cargas produciendo la conductividad eléctrica. Asimismo, a medida que el espesor de la capa es menor, su resistividad es mayor por la menor cantidad de producto conductor y, con ello, menores interacciones de portadores de cargas. La concentración de PCBM en la capa aumenta la resistividad de la capa proporcionalmente al poder ser una mezcla no homogénea y esas diferencias en cada espesor quedan representadas como esas variaciones no lineales.

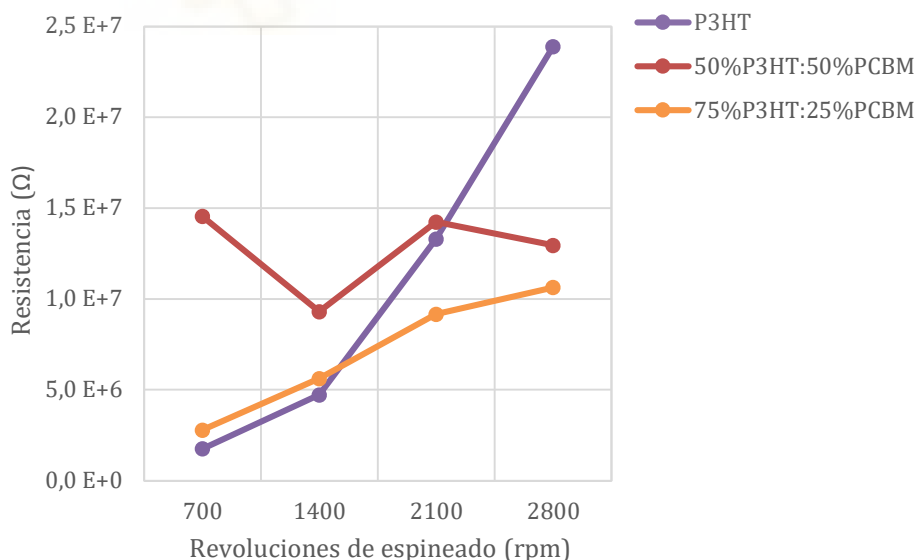


Figura 52. Medidas en vacío de la influencia de la concentración de PCBM en la resistividad de la capa depositada en el IDE con 15 μm de separación de dedos en función de las revoluciones de espineado.

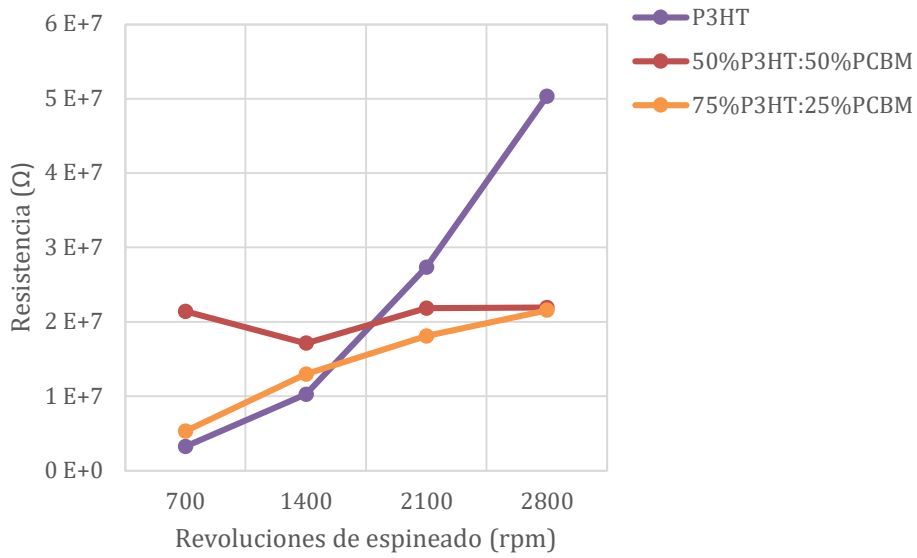


Figura 53. Medidas en vacío de la influencia de la concentración de PCBM en la resistividad de la capa depositada en el IDE con 25 μm de separación de dedos en función de las revoluciones de espineado.

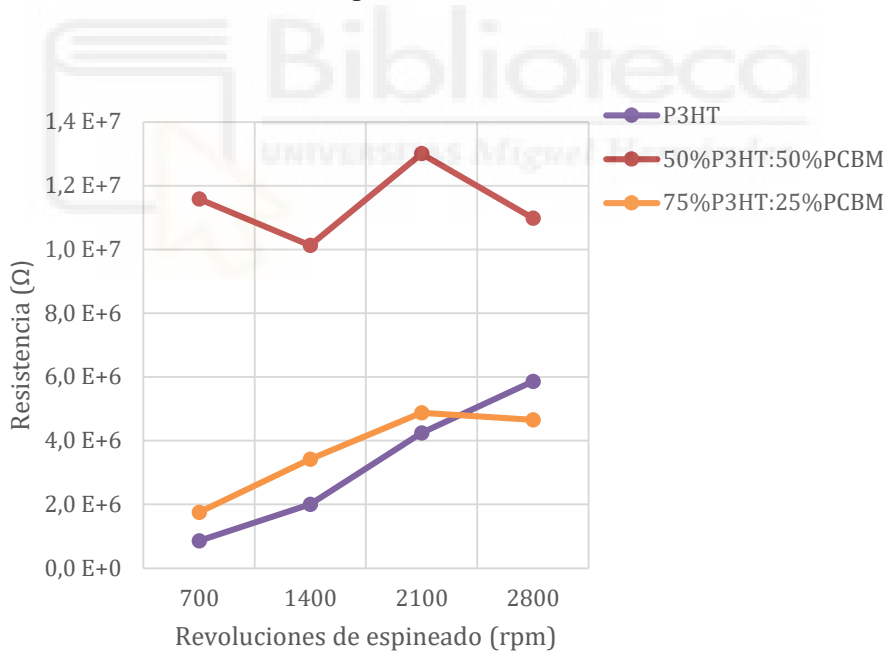


Figura 54. Medidas en atmósfera de la influencia de la concentración de PCBM en la resistividad de la capa depositada en el IDE con 15 μm de separación de dedos en función de las revoluciones de espineado.

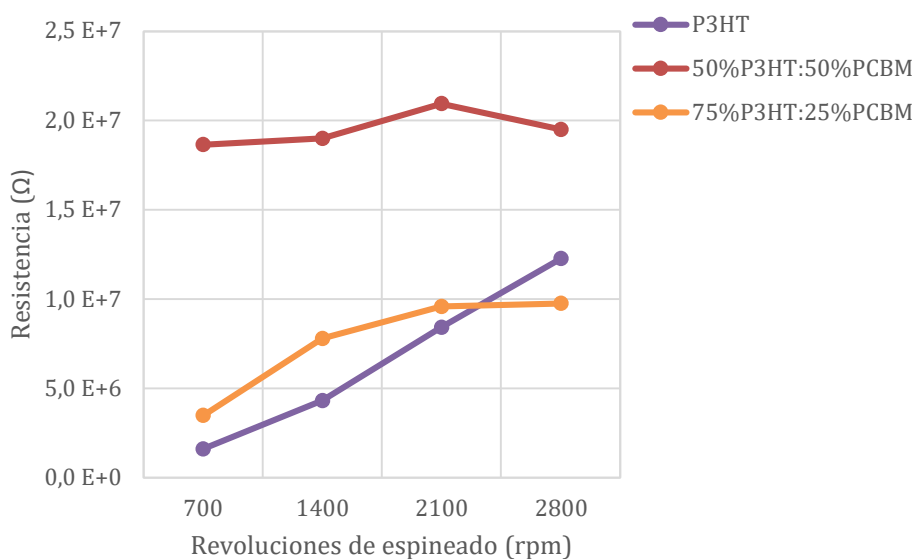


Figura 55. Medidas en atmósfera de la influencia de la concentración de PCBM en la resistividad de la capa depositada en el IDE con 25 μm de separación de dedos en función de las revoluciones de espineado.

Otra de las propiedades más características del polímero P3HT es el ser un compuesto orgánico sensible a la iluminación. Por ello, se realiza esta caracterización óptica y eléctrica de capas de P3HT ante una serie de influyentes parámetros físicos. Al incidir una fuente de iluminación sobre la capa, su conductividad aumenta considerablemente con respecto a su estado inicial sin iluminación. Este suceso queda representado en las Figuras 56, 57, 58 y 59, ya que el comportamiento ante la iluminación se repite tanto en vacío como en atmósfera e independientemente de la geometría del IDE. La explicación a este aumento de conductividad se debe a que la iluminación es portadora de cargas de energía, fotones, que son absorbidos por la capa y al interaccionar con los portadores de carga del polímero, electrones, se produce una excitación en el movimiento de estos últimos produciendo mayor conductividad eléctrica. Las gráficas presentan una ascendente tendencia de la resistividad de la capa a medida que el espesor es menor, debido a la sucesión de menores interacciones de partículas con respecto al espesor mayor. Con la inclusión del fullereno en P3HT se produce un estrechamiento de la banda prohibida, mejorando su rendimiento, pero no aumentando su conductividad [18].

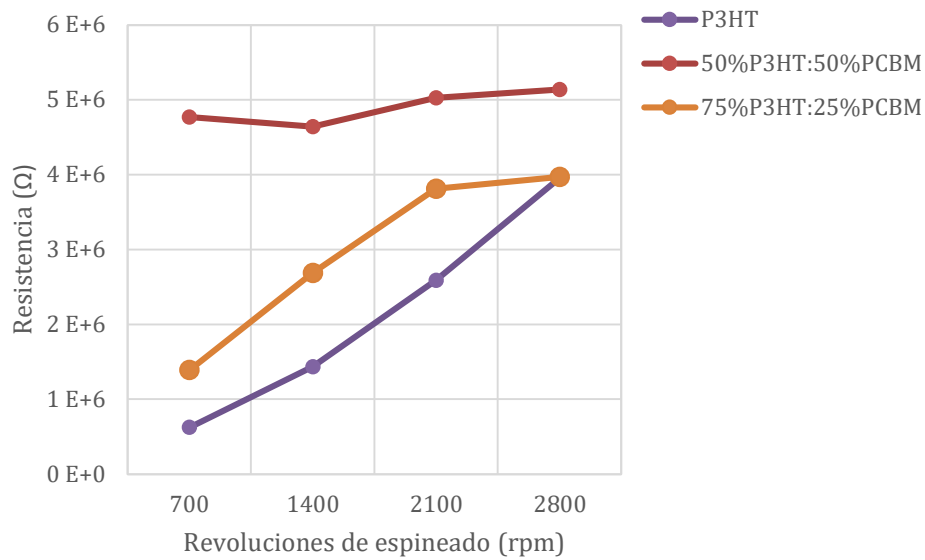


Figura 56. Medidas en vacío de la influencia de la concentración de PCBM en la resistividad de la capa iluminada y depositada en el IDE con 15 μm de separación de dedos en función de las revoluciones de espineado.

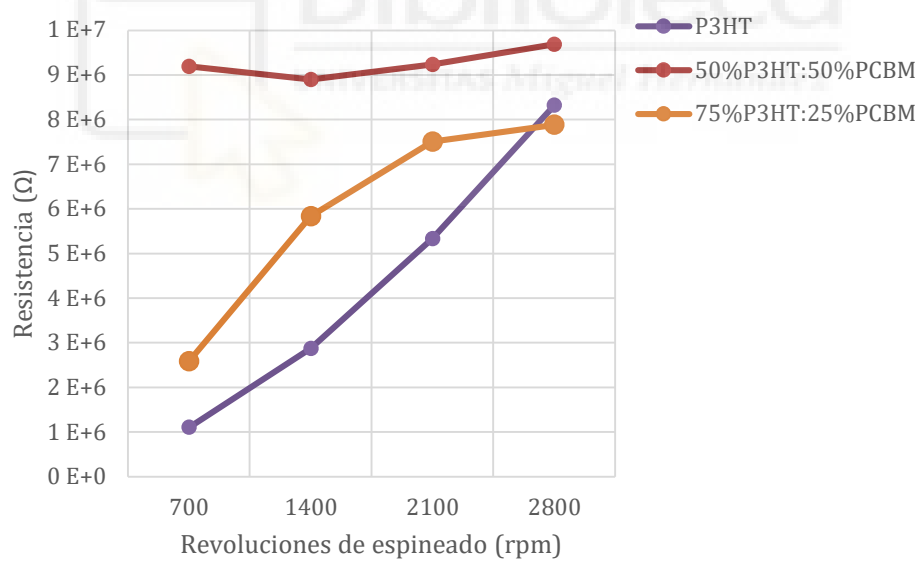


Figura 57. Medidas en vacío de la influencia de la concentración de PCBM en la resistividad de la capa iluminada y depositada en el IDE con 25 μm de separación de dedos en función de las revoluciones de espineado.

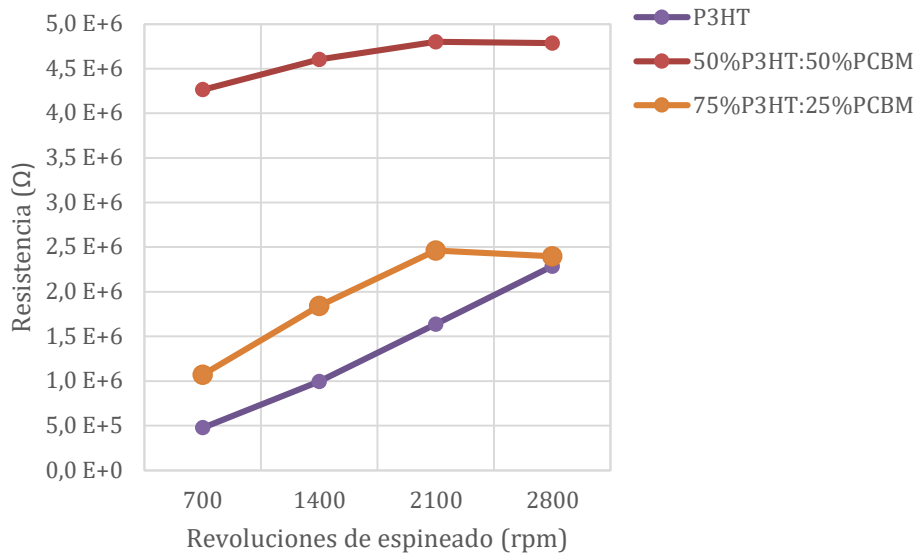


Figura 58. Medidas en atmósfera de la influencia de la concentración de PCBM en la resistividad de la capa iluminada y depositada en el IDE con 15 μm de separación de dedos en función de las revoluciones de espineado.

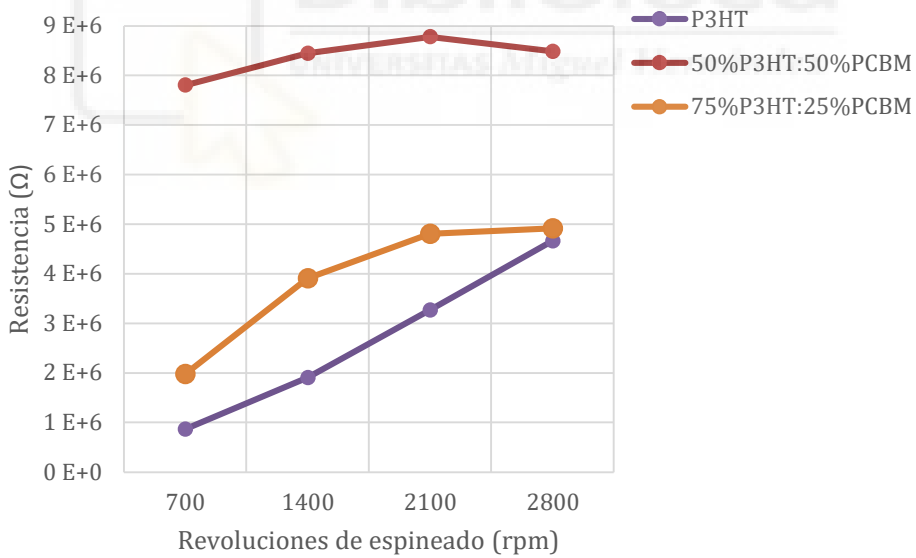


Figura 59. Medidas en atmósfera de la influencia de la concentración de PCBM en la resistividad de la capa iluminada y depositada en el IDE con 25 μm de separación de dedos en función de las revoluciones de espineado.

La característica eléctrica más singular del polímero P3HT es su aumento en la conductividad de la capa al aumentar la temperatura. Este polímero es un buen conductor, pero en un metal clásico, su conductividad disminuye al ser calentando hasta llegar a ser un mal conductor. En las Figuras 60, 61, 62 y 63, cada una representando un espesor diferente, se estudia la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM donde se observa como su resistividad comienza a disminuir hasta que llega a una temperatura crítica produciéndose a partir de ésta el aumento de la resistividad. Otros estudios explicaron este suceso como una alteración en la estructura molecular de la capa, ya que a partir de esa temperatura crítica su cristalinidad empeoraba y así, su conductividad [26]. Las Figuras 64, 65, 66 y 67, cada una representando un espesor diferente, muestran un aumento en la concentración de PCBM, aumentando la resistividad de la capa. Esto puede ser por estar ante una mezcla no homogénea produciendo estas irregularidades, aunque se deberían realizar más repeticiones de las medidas para saber si tendría un mismo comportamiento. Las gráficas muestran que en vacío se consigue alcanzar una mayor temperatura que en atmósfera. La capa, al encontrarse en la atmosfera, disipa calor en forma de convección, por ello, no alcanza la máxima temperatura que la del vacío. En cambio, cuando la capa se encuentra en vacío, la única forma que tiene la capa de perder calor es por radiación y, por lo tanto, se pierde menos calor.

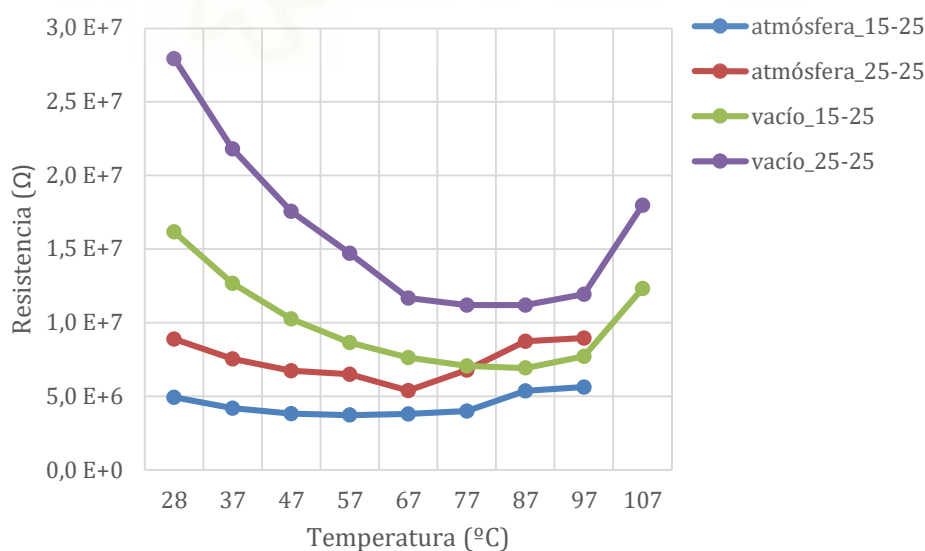


Figura 60. Medidas de la influencia del ambiente y de la geometría del electrodo en la resistividad de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM y extendida a 700 rpm en función de la temperatura.

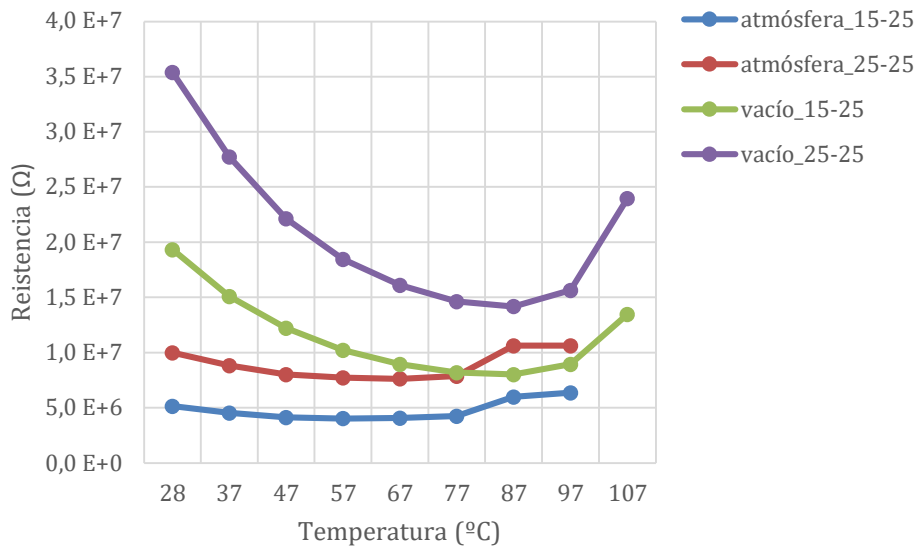


Figura 61. Medidas de la influencia del ambiente y de la geometría del electrodo en la resistividad de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM y extendida a 1400 rpm en función de la temperatura.

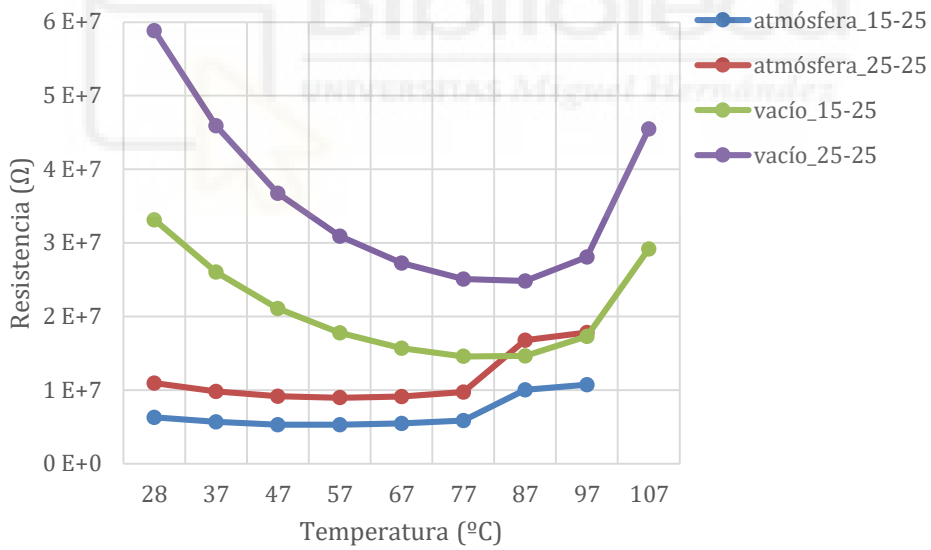


Figura 62. Medidas de la influencia del ambiente y de la geometría del electrodo en la resistividad de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM y extendida a 2100 rpm en función de la temperatura.

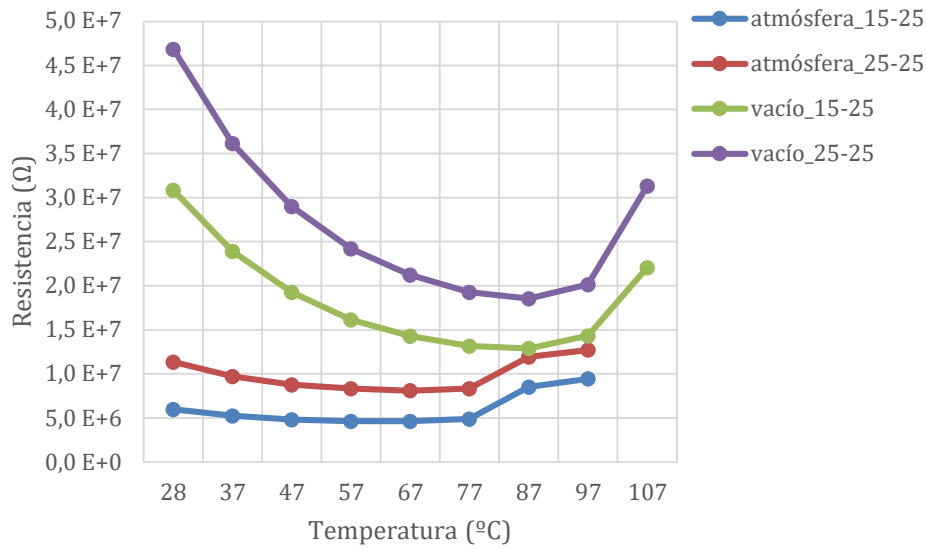


Figura 63. Medidas de la influencia del ambiente y de la geometría del electrodo en la resistividad de la capa de 50 % P3HT y 50 % PCBM y extendida a 2800 rpm en función de la temperatura

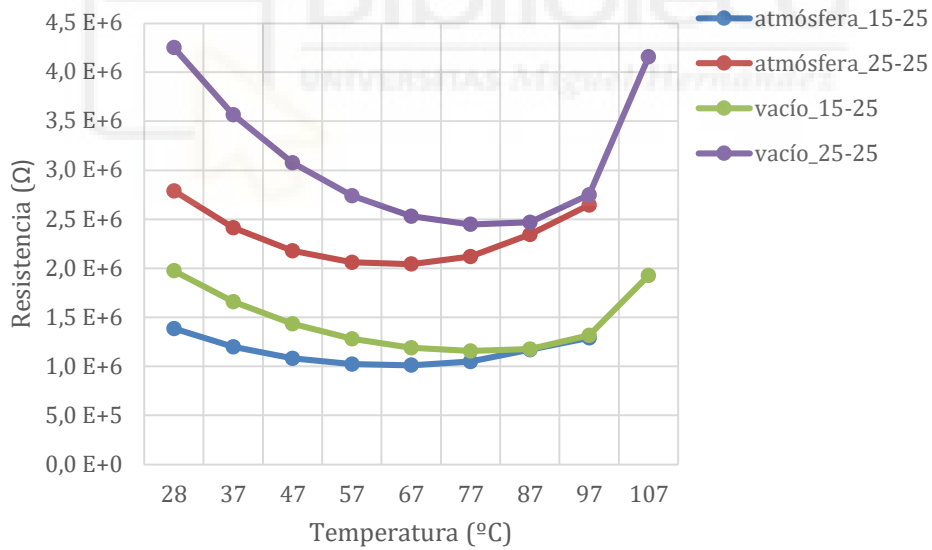


Figura 64. Medidas de la influencia del ambiente y de la geometría del electrodo en la resistividad de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM y extendida a 700 rpm en función de la temperatura.

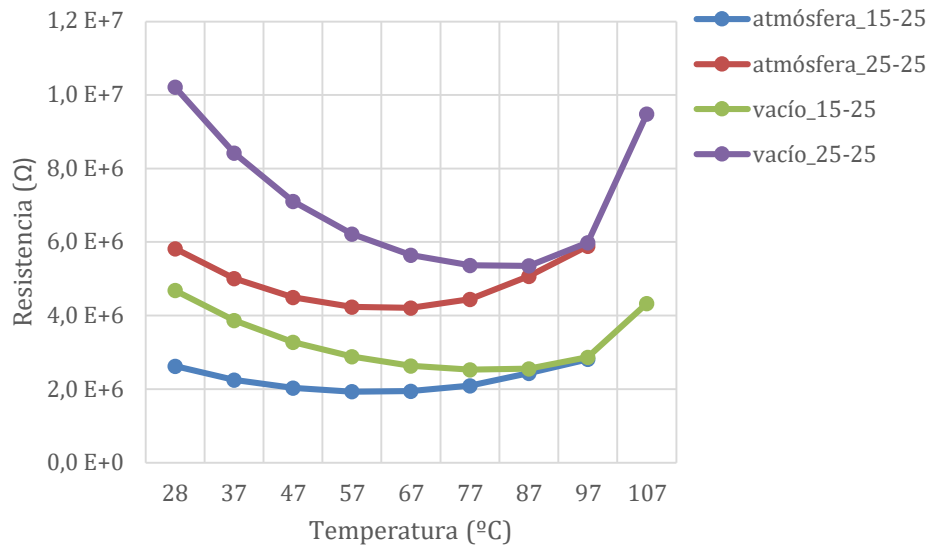


Figura 65. Medidas de la influencia del ambiente y de la geometría del electrodo en la resistividad de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM y extendida a 1400 rpm en función de la temperatura.

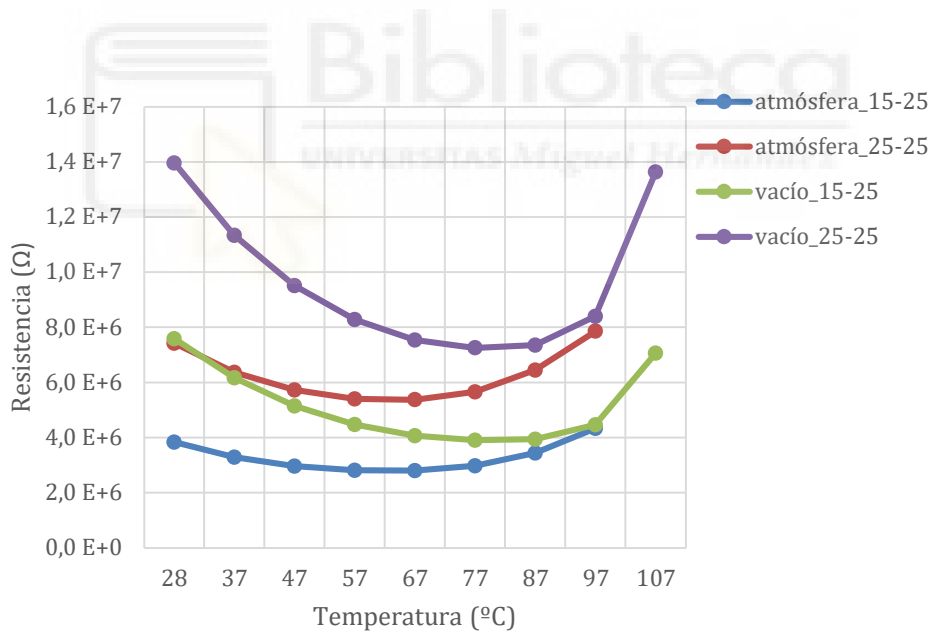


Figura 66. Medidas de la influencia del ambiente y de la geometría del electrodo en la resistividad de la capa de 75 % P3HT y 25 % PCBM y extendida a 2100 rpm en función de la temperatura.

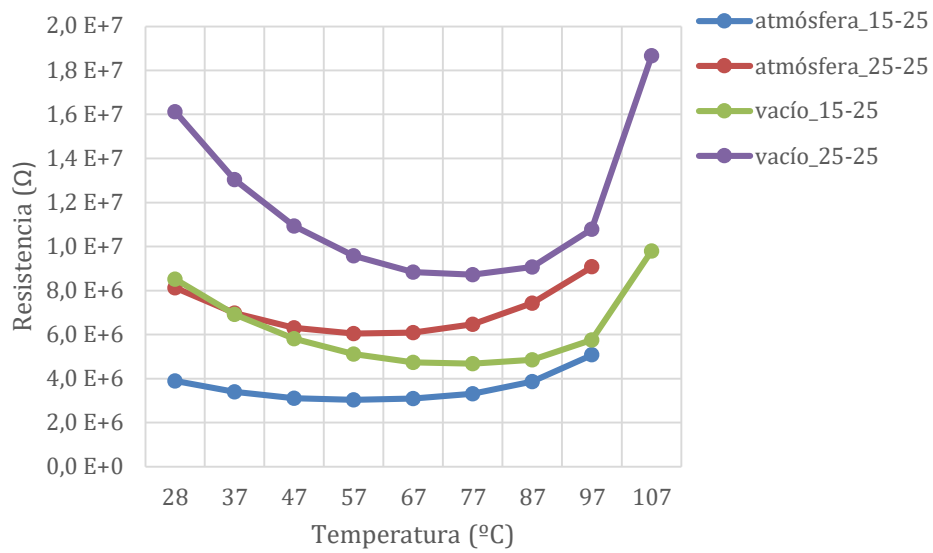


Figura 67. Medidas de la influencia del ambiente y de la geometría del electrodo en la resistividad de la capa de 75% P3HT:25% PCBM y extendida a 2800 rpm en función de la temperatura.



3.7. Otras influencias

3.7.1. Nanopartículas

Las nanopartículas, como su nombre indica, son partículas semiconductoras de tamaño nanométrico o puntos cuánticos. Éstas se incluyen en capas de polímeros para mejorar las propiedades ópticas y eléctricas de estos. La idea es combinar las propiedades de los polímeros conductores con las de los semiconductores inorgánicos. Generando un alto movimiento de pares de electrón-hueco o extendidas bandas de absorción óptica [27].

En el proceso de elaboración de la capa, Figura 68, las nanopartículas tienen el fin de ser integradas en el compuesto orgánico siendo comúnmente sintetizadas por procesos químicos que resultan disoluciones de nanocristales coloidales [27]. El semiconductor inorgánico tiene que estar en forma de nanopartícula recubierta de un radical orgánico para que sea soluble en el mismo disolvente que empleamos para el polímero.

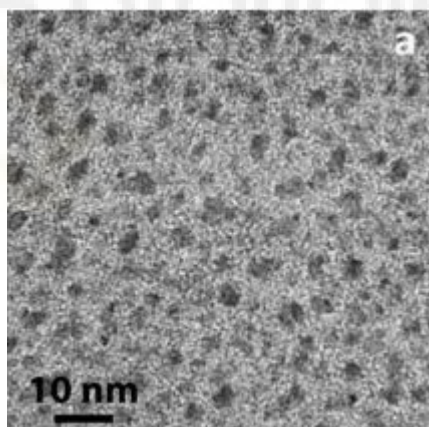


Figura 68. Tamaño y distribución homogénea de las nanopartículas [27].

En los últimos tiempos, dos de las aplicaciones más destacadas de la introducción de nanopartículas en dispositivos orgánicos son las siguientes: las famosas TVs QLED de la marca Samsung con la inclusión de nanopartículas luminiscentes [10] en un LED de polímero conductor, o en las de células fotovoltaicas de los paneles solares, donde las nanopartículas desempeñan una función esencial por tener un rango de absorción óptica extendido en P3HT y PCBM.

El objetivo de nuestro trabajo, finalmente imposibilitada su realización, consistía en simplificar los importantes problemas de integración de las inorgánicas nanopartículas semiconductoras en la capa de polímero conductor que presentaban, dando lugar a una reproducibilidad muy pobre. Estos problemas de integración podrían ser mejorados con la fabricación de las capas sobre IDEs, ya que es una estructura más simple que la de una célula fotovoltaica. Y, realizar una serie de mediciones experimentalmente para observar si es posible la solución de esos problemas de integración. En una de las investigaciones realizadas años atrás, se comparaba células fotovoltaicas de P3HT y PCBM con otras que incluyen nanopartículas de PbS, consiguiendo mejorar ligeramente la eficiencia, pero los problemas de reproducibilidad persistían [27].

En otras investigaciones, el estudio de las propiedades optoelectricas de capas de polímero conductor con la integración de nanopartículas en ellas tiene un grado de interés elevado. Las nanopartículas destinadas a ser utilizadas en dispositivos optoelectronicos, como los LEDs orgánicos, tienen una serie de deficiencias en sus características eléctricas, debido a la alineación de la banda y a la longitud de los ligandos, que afectan, consideradamente, a la transferencia de carga entre las nanopartículas y el polímero conductor [27]. Para mejorar el rendimiento de estos dispositivos se estudió diferentes tratamientos químicos para los ligandos de la capa variando los niveles de energía de las nanopartículas de PbS [28].

3.7.2. Medida temporal

El tiempo de respuesta de cualquier dispositivo electrónico es esencial determinarlo para conocer en qué momento exacto comienza su funcionamiento óptimo. Nuestro fotosensor orgánico ante diferentes parámetros físicos influyentes en su funcionalidad tendrá distintos tiempos de respuesta. El compuesto orgánico puede ser dopado con otro compuesto para disminuir su tiempo de respuesta ante un específico parámetro físico [23].

El fotosensor es la capa de polímero semiconductor P3HT. Este compuesto orgánico es un buen conductor por tener en sus átomos la banda de valencia cercana a la banda de conducción pudiendo los electrones saltar a la banda de conducción ocupando sus huecos. Este movimiento produce la conducción de la corriente eléctrica. El P3HT, además, se considera un polímero fotosensible. Al ser iluminado, el polímero absorbe los fotones y estos excitan el movimiento de los electrones en la banda de conducción, provocando un aumento de la conducción eléctrica [22]. La capa queda extendida en un electrodo interdigitado logrando un rápido tiempo de respuesta al ser iluminado [5].

El P3HT pertenece a la familia de tiofenos, siendo sus propiedades ópticas y eléctricas sensibles a las moléculas de oxígeno de la atmósfera. Al estar en contacto el P3HT con el oxígeno atmosférico, se produce la unión de una molécula de bajo potencial de ionización con una molécula de alta afinidad electrónica, es decir, el P3HT dona sus electrones y el oxígeno acepta esos electrones produciéndose una compleja transferencia de cargas y, con ello, nuevas propiedades eléctricas [13].

El espesor de la capa es un parámetro físico clave para disminuir el tiempo de respuesta. Depende de la velocidad de giro indicada en el spinner, éste fabricará la capa con un determinado espesor. A mayor velocidad de giro, su espesor será más fino, ya que, el espesor es inversamente proporcional a la velocidad de giro. Cuanto menor sea el espesor de la capa, menor será su tiempo de respuesta al producirse antes la difusión de oxígeno en toda la capa de polímero [19].

A continuación, la Figura 69 representa la gráfica de la conductividad en la capa P3HT en función del tiempo. En el estado inicial, la capa se encontraba en el vacío. Éste se

rompe y la capa comienza a absorber toda molécula de oxígeno de la atmósfera. La caracterización eléctrica es realizada a la capa fabricada a 2800 rpm, siendo la más fina y, según las investigaciones anteriores, la más rápida en responder. La conductividad aumenta durante tres horas y media hasta que a partir de esa hora se estabiliza. En la estabilización se producen algunos descensos debido a los cambios de humedad impidiendo la absorción del oxígeno atmosférico en la superficie de la capa [19]. Asimismo, la capa al ser introducida de nuevo en el vacío, comienza a disminuir su conductividad hasta que se estabiliza en un determinado tiempo por la desorción del oxígeno disuelto en la capa y la reducción de la transferencia de cargas en ella [13].

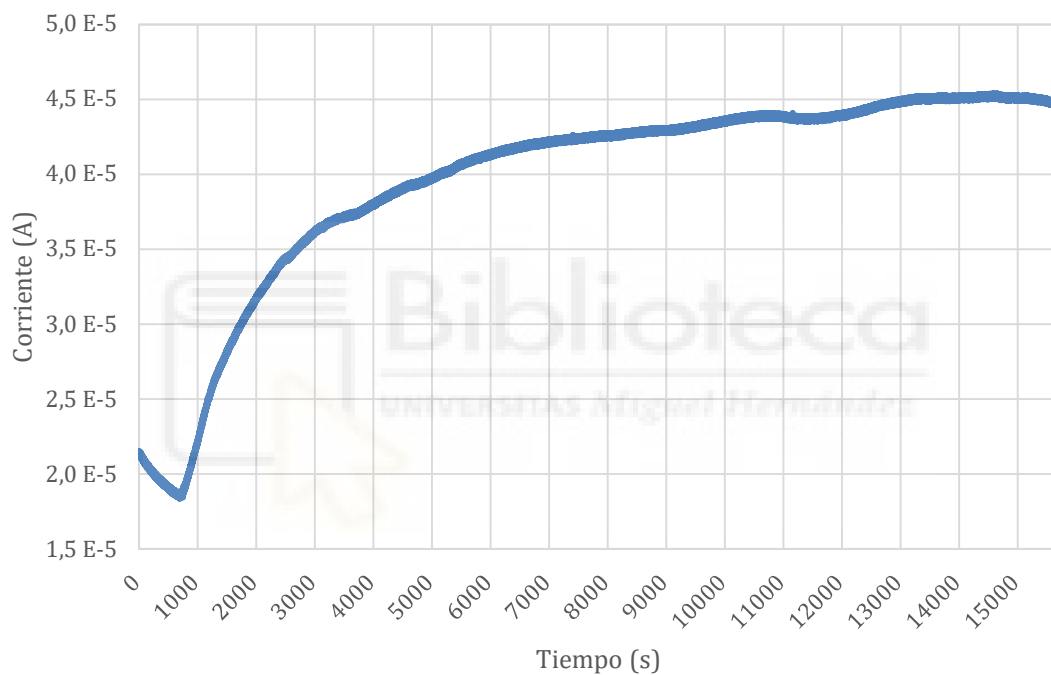


Figura 69. Conductividad de la capa de P3HT, fabricada a 2800 rpm y depositada en el IDE con 15 μm de separación de dedos, en función del tiempo.

3.7.3. Comportamiento dinámico

El comportamiento dinámico de la capa de P3HT depositada en un electrodo interdigitado, siendo un fotosensor, tiene unas características específicas que muestran el comportamiento de sus portadores de carga ante ciclos de ser iluminada y no iluminada. Durante la última década, estas características del compuesto orgánico han sido investigaciones de alto grado de interés.

En el año 2014, se realizó un estudio donde se aplicaba a un fotodetector cambios bruscos de iluminación observando que se producía una lenta respuesta en la corriente fotogenerada. Esto sucede por el proceso que lleva las partículas de energía alterar las transferencias de carga que se producen en el polímero P3HT al ser iluminado. Además, se observó que después de varios ciclos de iluminación y oscuridad, la conductividad de la capa era mayor a la del estado inicial, debido al lento proceso de desorción de la energía absorbida llegando a ser hasta irreversible [13].

En el año 2015, otro estudio perfeccionó el rendimiento del polímero P3HT al doparlo con el fullereno PCBM. Fueron iluminados y no iluminados durante periodos de tiempo donde se observó la disminución de su resistividad al ser iluminado y al volver a estar sin iluminación el incremento de la resistividad no consiguió ser el mismo que el del estado inicial. Este incremento de la conductividad es debido a las cargas fotoinducidas aumentando la movilidad de los portadores de carga del compuesto orgánico. La capacidad de respuesta y el cambio de la corriente relativa fue mayor en el P3HT que al introducir el fullereno [22].

En el año 2017, se investigó el comportamiento del polímero P3HT al ser dopado con un compuesto inorgánico. Al ser repetidamente iluminado y no iluminado, el tiempo de respuesta y el tiempo de caída se reduce considerablemente en comparación al P3HT puro. Esto es resultado de las interacciones de las cargas de P3HT con las del compuesto inorgánico. Este estudio demostró que los dispositivos basados en este dopaje tienen una fotosensibilidad mayor para ser utilizados en viables aplicaciones de fotosensores [23].

En el año 2018, volvió a ser tema de investigación el dopaje del polímero P3HT con el fullereno PCBM, pero en una nueva aplicación. Se realizó una caracterización óptica de la capa en función de un rango de longitudes de onda. Se representó la resistividad de la capa en función del tiempo para cada fuente de luz. En las iteraciones de ser iluminada y no iluminada, la capa mostraba una respuesta periódica y estable. El dopaje mostró diferentes tiempos de respuesta según la longitud de onda teniendo el menor tiempo de respuesta el color verde, confirmando que este fotosensor es útil para aplicaciones de detección del color [18].

El análisis exhaustivo del comportamiento dinámico como del tiempo de repuesta del polímero P3HT o del P3HT dopado con otro compuesto nos lleva a determinar en qué aplicaciones su funcionalidad sería potente.



4. CONCLUSIONES

4.1. Datos obtenidos

A pesar de la imposibilidad de acceder a los laboratorios, se ha podido recopilar datos suficientes para realizar la caracterización óptica y eléctrica de capas de polímero conductor P3HT con IDEs.

Las capas depositadas sobre electrodos interdigitados por el proceso spin coating permitió el posterior estudio de la conductividad del polímero. Así pues, la conductividad del polímero varía ante una serie de parámetros físicos: el espesor de la capa, la geometría del electrodo, el ambiente, la iluminación y la temperatura. Esta influencia que sufre la capa fue la causa del estudio íntegro de los parámetros.

El espesor de la capa es inversamente proporcional a su velocidad de giro. Por ello, cuando disminuimos la velocidad, el espesor aumenta y se produce una mayor conductividad al disponer de más compuesto conductor. La geometría del electrodo con mayor área metalizada produce un aumento de la conductividad en la capa. Las moléculas de oxígeno de la atmósfera provocan un proceso de absorción en la capa y, con ello, un aumento de la conductividad de ésta. La absorción de los fotones de la iluminación causa una excitación en la transferencia de los portadores de cargas aumentando aún más la conductividad del polímero. Por último, al calentar la capa se refleja una tendencia no lineal en su conductividad en función de la temperatura. La conductividad de la capa aumenta hasta una temperatura crítica y, a partir de ella, su conductividad disminuye por el hecho de empeorar el ordenamiento estructural del polímero a altas temperaturas.

Se intentó mejorar el rendimiento del polímero P3HT al doparlo con el fullereno PCBM, pero se obtuvo una mala conductividad. Esto puede ser incitado por la distinta viscosidad y solubilidad que presenta cada compuesto. Hubiese sido necesario repetir estas medidas por si verifica tener un mismo comportamiento; al igual que hubo una imposibilidad de poder realizar más medidas del tiempo de respuesta del polímero y de su comportamiento dinámico, completándolas con investigaciones bibliográficas.

4.2. Trabajos futuros

Ante la situación de este periodo de tiempo, ha resultado imposible la realización de varios estudios experimentales previstos en el trabajo, complementándolos con una recopilación bibliográfica de investigaciones anteriores.

Uno de los atractivos estudios experimentales es la introducción de nanopartículas en nuestras capas de P3HT depositadas sobre electrodos interdigitados. Las investigaciones anteriores mostraban que las nanopartículas tenían problemas de integración en el polímero P3HT, dando resultados de una peor caracterización eléctrica. Esta integración se utilizaba en aplicaciones de células fotovoltaicas. Por ello, es interesante para un futuro, comprobar el comportamiento de esta nueva capa sobre IDEs, una estructura más simple, que podría solucionar esos problemas de conductividad.

Nuestro estudio tiene la necesidad de la reproducibilidad de varias medidas con respecto al mal comportamiento que obtiene la capa siendo dopada con PCBM, que no han podido ser realizadas. En el futuro sería interesante indagar más en estas irregularidades presentadas en la capa de la mezcla de compuestos orgánicos, probablemente por la diferencia de propiedades en ellos. Ésto simplemente es una hipótesis que estudiar más detenidamente.

Por otro lado, tanto las capas de polímero P3HT como las dopadas con el fullereno PCBM tienen la característica de producir una conductividad en la capa con valores de intensidades muy bajas. Esta intensidad tan baja incita a la aparición de ruido en la señal, tal y como se ve reflejado en algunas gráficas. En un futuro se podría mejorar el orden de la magnitud de la conductividad y así, el ruido de la señal.

Además, sería interesante medir mediante un microscopio electrónico los diferentes espesores de las capas, elaboradas a distintas revoluciones de espineado, para el estudio posterior de la conductividad de la capa en función del espesor.

BIBLIOGRAFÍA

1. Yasutani, Y.; Saeki, A.; Fukumatsu, T.; Koizumi, Y.; Seki, S. Unprecedented high local charge-carrier mobility in P3HT revealed by direct and alternating current methods. *Chemistry Letters*. **2013**, 42, 19-21.
2. Irwin, M.D.; Buchholz, D.B.; Hains, A.W.; Chang, R.P.H.; Marks, T.J. p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *PNAS*. **2008**, 105, 2783-2787.
3. Zhang, R.; Iovu, M. C.; Jeffries-El, M.; Sauve, G.; J. Cooper; Jia, S.; Tristram-Nagle, S.; Smilgies, D.M.; Lambeth, D.N.; McCullough, R.D.; Kowalewski, T. Nanostructured dependence on field-effect mobility of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin film field effect transistors. *J. Amer. Chem. Soc. Commun.* **2006**, 128, 3480–3481.
4. Weerakoon, K.A.; Auad, M.; Horikawa, S.; Chin, B.A. Effect of active layer morphology on poly3-Hexylthiophene phytochemical chemiresistor sensor performance. *IEEE Sensors Journal*. **2012**, 12, 3062-3068.
5. Jeong, J.W.; Huh, J.W.; Lee, J.I.; Chu, H.Y.; Pak, J.J.; Ju, B.K. Interdigitated electrode geometry effects on the performance of organic photoconductors for optical sensor applications. *Thin Solid Films*. **2010**, 518, 6343–6347.
6. Barbero, C.A. Polímeros conductores y semiconductores. De la biología a la nanotecnología. *SAM*. **2005**, 2.
7. Matsuo, Y. Design concept for high-LUMO-level fullerene electron-acceptors for organic solar cells. *Chemistry Letters*. **2012**, 41, 754-759.
8. Chaki Roy, S.; Kundu, T.; Rao, V.R. Illumination effect on electrical characteristics of pristine PVA based broadband photodetector. *IEEE-NANO*. **2015**.
9. Raj Mohan, S.; Joshi, M.P.; Shalu, C.; Ghosh, C.; Mukharjee, C.; Kukreja, L.M. Charge transport properties of MDMO PPV thin films cast in different solvents. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **2015**, 53, 1431-1439.
10. Salcedo Reyes, J.C.; Vázquez, J.; Jiménez, L.C.; Méndez Pinzón, H. Enhancing light extraction efficiency in MDMO-PPV based OLEDs by incorporating SiO₂-250 nm colloidal crystals. *Proceedings of the SPIE*. **2017**, 10101.
11. Zhang, H.; Zhang, F.; Sun, J.; Zhang, M.; Hu, Y.; Lou, Z.; Hou, Y.; Teng, F. Solution-processed organic field-effect transistors with cross-linked poly(4-

- vinylphenol)/polyvinyl alcohol bilayer dielectrics. *Applied Surface Science*. **2019**, *478*, 699-707.
12. Urrego, S.; Otálora, C.A.; Chamorro, W.; Duarte, J.; Rodríguez, O.; Romero, E.; Gordillo, G. Annealing effect on properties of P3HT, PCBM, and (P3HT:PCBM) blend thin films used as active layer in organic solar cells. *RCF*. **2013**, *45*, 224-228.
 13. Ferrer, J.C.; Alonso, J.L.; Fernández de Ávila, S. Electrical characterization of photodetectors based on poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) layers. *Sensors*. **2014**, *14*, 4484-4494.
 14. Hoth, C.N.; Schilinsky P.; Choulis S.A.; Brabec C.J. Printing highly efficient organic solar cells. *Nano Lett*. **2008**, *8*, 2806-2813.
 15. Tedde, S.F.; Kern J.; Sterzl, T.; Furst, J.; Lugli, P.; Hayden, O. Fully spray coated organic photodiodes. *Nano Lett*. **2009**, *9*, 980-983.
 16. Sharma, S.; Das S.; Khosla R.; Shrimali, H.; Sharma, S.K. Highly UV sensitive Sn nanoparticles blended with polyaniline onto micro-interdigitated electrode array for UV-C detection applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2019**, *30*, 7534-7542.
 17. De Longchamp, D.M.; Vogel, B.M.; Jung, Y.; Gurau, M.C.; Richter, C.A.; Kirillov, O.A.; Obrzut, J.; Fischer, D.A.; Sambasivan, S.; Richter, L.J.; Lin, E.K. Variations in Semiconducting Polymer Microstructure and Hole Mobility with Spin-Coating Speed. *Chemistry of Materials*. **2005**, *17*, 5610-5612.
 18. Aruna, P.; Joseph, C.M. Spectral Sensitivity of Fullerene Doped P3HT Thin Films for Color Sensing Applications. *Materials Today: Proceedings*. **2018**, *5*, 2412-2418.
 19. Woo, T.G.; Seo, H.O.; Kim, I.H.; Han, S.W.; Cha, B.J.; Kim, Y.D. Unveiling the Complexity of the Degradation Mechanism of Semiconducting Organic Polymers: Visible-Light-Induced Oxidation of P3HT Films on ZnO/ITO under Atmospheric Conditions. *Journal of Physical Chemistry C*. **2017**, *121*, 18692-18701.
 20. The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered. Matthieu Manceau^a, Agnès Rivatona, Jean Luc Gardette^a, Stéphane Guillerez^b, Noëlla Lemaître^b. *Polymer Degradation and Stability*. Volume 94, Issue 6, June 2009, Pages 898-907.
 21. Hintz H.; Egelhaaf, H.J.; Lüer, L.; Hauch, J.; Peisert, H.; Chassé, T. Photodegradation of P3HT—A Systematic Study of Environmental Factors. *Chemistry of Materials*. **2011**, *23*, 145-154.

22. Aruna, P.; Joseph, C.M. Photoelectrical Properties of Fullerene Doped P3HT Blends for Photo Sensing Applications. *Materials Today: Proceedings*. **2015**, *2*, 1309-1315.
23. Gou, G.; Dai, G.; Wang, X.; Chen, Y.; Qian, C.; Kong, L.; Sun, J.; Yang, J. High-performance and flexible photodetectors based on P3HT/CdS/CdS:SnS₂ superlattice nanowires hybrid films. *Applied Physics A*. **2017**, *123*, 731.
24. Aruna, P.; Joseph, C.M. Annealing effects on the electrical properties of spin coated poly (3-hexylthiophene) (P3HT) thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2017**, *61*, 39-44.
25. Girtan, M. On the stability of the electrical and photoelectrical properties of P3HT and P3HT:PCBM blends thin films. *Organic Electronics*. **2013**, *14*, 200-205.
26. An, L.; Duan, Y.; Yuan, Y.; Zhou, L.; Zhang, J. Effect of thermal annealing on the microstructure of P3HT thin film investigated by RAIR spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*. **2013**, *68*, 40-44.
27. Alonso, J.L.; Ferrer, J.C.; Rodríguez-Mas, F.; Fernández de Ávila, S. Improved P3HT:PCBM photovoltaic cells with two-fold stabilized PbS nanoparticles. *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*. **2016**, *10*, 634-639.
28. Brown, P.R.; Kim, D.; Lunt, R.R.; Zhao, N.; Bawendi, M.G.; Grossman, J.C.; Bulović, V. Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films Through Ligand Exchange. *ACS Nano*. **2014**, *8*, 5863-5872.
29. Zhu, X.; Ahn, C.H. pH Sensor using Nano Electrodes in Organic Semiconductor. *IEE EMBS*. **2004**, 1968-1971.
30. van Hal, P.A.; Wienk, M.M.; Kroon, J.M.; Verhees, W.J.H.; Slooff, L.H.; van Gennip, W.J.H.; Jonkheijm, P.; Janssen, R.A.J. Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Response of a MDMO-PPV:TiO₂ Bulk-Heterojunction. *Advanced Materials*. **2003**, *15*, 118-121.
31. Odaci, D.; Gacal, B.N.; Gacal, B.; Timur, S.; Yagci, Y. Fluorescence Sensing of Glucose Using Glucose Oxidase Modified by PVA-Pyrene Prepared via "Click" Chemistry. *Biomacromolecules*. **2009**, *10*, 2928-2934