



Fabricación de dispositivos electrónicos flexibles con semiconductores derivados de antraquinonas

MARIANA GÓMEZ GÓMEZ
Ingeniería Mecatrónica

Introducción

Actualmente han surgido diferentes métodos para generar energía limpia, uno de ellos es a través de celdas solares. La forma que presentan estos dispositivos de capturar la energía del sol y convertirla en energía eléctrica ha crecido en los últimos años, y aunque tiene beneficios como el uso de energía renovable y amigable con el medio ambiente, también tiene desventajas, como la aplicación de materiales altamente contaminantes. Es por lo anterior que la electrónica molecular ha propuesto la fabricación de celdas solares usando semiconductores orgánicos, que son menos agresivos para el medio ambiente, además de que su fabricación es simple y económica.

Objetivo

Utilizar a la ftalocianina de zinc (ZnFt), macrociclo conocido por su comportamiento semiconductor, como dopante de derivados orgánicos de la antraquinona. Estos compuestos son aislantes eléctricos que al ser dopados con ZnFt, se transformaron en semiconductores orgánicos. Posteriormente, se fabricaron películas semiconductoras, mediante evaporación al alto vacío y se evaluó su comportamiento eléctrico y óptico al formar parte de los

dispositivos solares. Finalmente, para determinar su estabilidad térmica, se recoció a alta temperatura.

Metodología

Los compuestos orgánicos DAQ (1,4-diaminoantraquinona $C_{14}H_{10}N_2O_2$), AQDH (Ácido antraflávic: $C_{14}H_8O_4$) y EAQ (2-etilantraquinona: $C_{16}H_{12}O_2$) se utilizaron directamente de fuentes comerciales sin purificación previa a su empleo. El dopaje se realizó de acuerdo con la relación estequiométrica 2.5:1, se agregaron 200 mg de ZnFt a 200 mg de DAQ (compuesto Ia), DHAQ (compuesto Ib) y EAQ (compuesto Ic) respectivamente, y se disolvieron en etanol absoluto (ver Figura 1). El dopaje químico se llevó a cabo durante 25 minutos a 423 K en un reactor Monowave 50. Posteriormente, estos semiconductores se depositaron como películas, con ayuda de un sistema de evaporación a un vacío de 10⁻⁵ torr. El depósito se realizó sobre los sustratos de silicio monocristalino tipo n (c-Si), cuarzo, vidrio Corning y tereftalato de polietileno (PET) recubierto con capa conductora de óxido de indio y estaño ($In_2O_2 \cdot (SnO_3)_x$). Durante la evaporación, los semiconductores dopados se calentaron tres a 573 K para producir su cambio de fase a estado gaseoso y finalmente a só-



lido, en la forma de película delgada. Para verificar los principales grupos funcionales de los semiconductores dopados se realizó el análisis de espectroscopía infrarroja (IR). La absorbancia y la transmitancia de las películas delgadas sobre cuarzo se obtuvieron por espectroscopía UV-vis. El comportamiento eléctrico de la película delgada se evaluó utilizando el método colineal de cuatro puntas en un dispositivo simple en el que se utilizó el ITO como ánodo y plata como cátodo (ver Figura 1).

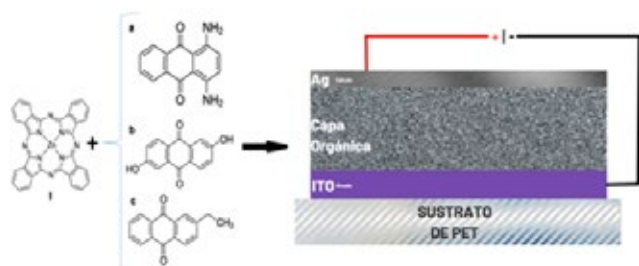


Figura 1. Representación de las estructuras investigadas y los dispositivos flexibles (PET/ITO/semiconductor dopado/Ag)

Resultados

Se usó espectroscopía IR para identificar la naturaleza cristalina de los semiconductores en pastilla de KBr (Figura 2a). La forma α de ZnFt puede caracterizarse por una banda de alrededor de 720 cm^{-1} , mientras que la forma β puede caracterizarse por una banda alrededor de 778 cm^{-1} . Se encontró que el compuesto Ib presenta ambas formas cristalinas α y β de la ftalocianina, mientras que los compuestos Ia y Ic solo muestran la forma β del mismo macrociclo. Después de depositar los semiconductores en la película de silicio, se realizó nuevamente la espectroscopía IR (Figura 2b). Se observó un cambio en la estructura cristalina de las películas Ia y Ic, ya que sus estructuras cambiaron a amorfas y la señal β desapareció. Aparentemente, se vieron afectadas por el gradiente térmico entre la temperatura de la fase gaseosa y la temperatura ambiente del sustrato, preservando su estructura química, aunque sufriendo desorden molecular. Este cambio no ocurre en la película Ib, que mantiene su estructura cristalina. Se observa una banda a 723 cm^{-1} relacionada con la fase α y una señal a 771 cm^{-1} correspondiente a la fase β .

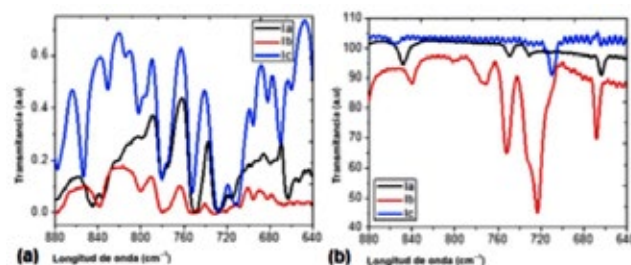


Figura 2. FTIR para ZnFt dopada (a) en pastilla y (b) formas de película delgada

Se evaluó la corriente eléctrica en función de la temperatura (Figura 3) y a partir de esto se obtuvo la conductividad eléctrica en los dispositivos, considerando las dimensiones de las películas. Como se observa en las gráficas de la Figura 3, a medida que aumenta la temperatura, el semiconductor muestra un aumento en su actividad eléctrica. Se observó que después de 310 K para 1 V y 335 K para 0.5 V, la conductividad eléctrica cae; esto puede deberse al aumento de la energía térmica y al desorden en la película. Sin embargo, en la película 1b a temperatura ambiente, se observa una disminución en la conductividad eléctrica y alrededor de 305 K la conductividad eléctrica aumenta. Finalmente, la película 1c es un conductor eléctrico, esto es porque su conductividad eléctrica disminuye al aumentar la temperatura.

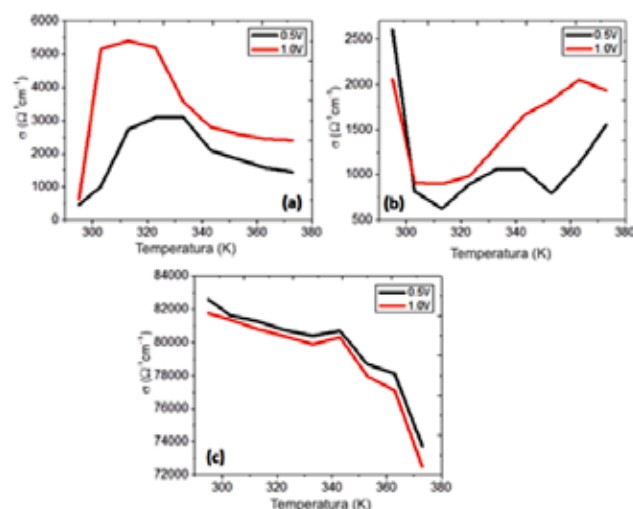


Figura 3. Gráficos de σ -T obtenidos para los dispositivos flexibles (PET/ITO/semiconductor dopado/Ag) con (a) Ia, (b) Ib y (c) Ic como capa activa.



La energía de activación óptica (E_g), controla la eficiencia de la absorción de luz en las células solares orgánicas. El E_g asociado a las películas semiconductoras se determina mediante una extrapolación de la tendencia lineal observada en la dependencia espectral de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en un rango limitado de energías de fotones ($h\nu$). El coeficiente de absorción (α) y la frecuencia (ν) se obtienen experimentalmente del espectro UV-vis, así como también el grosor de la película, mientras que h es la constante de Planck. Para semiconductores orgánicos considerados en dispositivos fotovoltaicos se debe presentar valores entre 1.5 y 4.0 eV. Los valores determinados para las películas en este trabajo caen dentro de este rango (Tabla 1). Finalmente, para determinar su estabilidad térmica en condiciones de servicio, las películas se recocieron durante 4 horas a 473 K y se verificó el comportamiento óptico de estas. Se observa que los valores de la energía de activación disminuyen, especialmente, en la película la. Esta disminución facilita el transporte de carga a lo largo del material y mejora su comportamiento semiconductor. En este caso, ninguna de las películas sufrió degradación química.

Muestra	E_g (eV)	E_g (eV) recocido
la	2.51	1.88
lb	1.4	1.38
lc	1.53	1.4

Tabla 1. Energías de activación óptica de películas de antraquinona dopadas g).

Conclusiones

Se obtuvieron semiconductores orgánicos con valores de banda prohibidos cercanos a los del silicio, que pueden usarse como películas en la fabricación de dispositivos solares flexibles. Los semiconductores con DAQ y DHAQ (la y lb) muestran un aumento considerable en la conductividad al ser dopados, alcanzando valores de alrededor de 1000 a 3100 y de 2000 a 5400 Ω -1cm para 0.5 y 1.0V, respectivamente. Después del recocido, las películas no sufrieron degradación química y su naturaleza estructural no cambió, aunque su energía de activación óptica disminuyó. Los resultados obtenidos muestran que las películas semiconductoras a base de antraquinona se pueden usar en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos como los dispositivos fotovoltaicos.

Referencias

- Fouriaux, S., Armand, F., Araspin, O., Ruau-del-Teixier, A., Maya, E., Vazquez, P., y Torres, T. Effect of the Metal on the Organization of Tetraamidometallophthalocyanines in Langmuir–Blodgett Films. (1996). *J. Phys. Chem.*, 100(42), 16984-16988. <https://doi.org/10.1021/jp961225s>
- Alamri, S.N., Joraid, A.A., y Al-Raqa, S.Y. Structural and optical properties of thermally evaporated 1,4,8,11,15,18,22,25 octahexylphthalocyanine thin films. (2006). *Thin Solid Films*, 510, 265-270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.303>
- El-Nahass, M.M., Abd-El-Rahman, K.F., Al-Ghamdi, A.A., y Asiri, A.M. Optical properties of thermally evaporated tin-phthalocyanine dichloride thin films, SnPc-Cl₂. (2004). *Phys. B.*, 344, 398-406. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2003.10.019>
- Seoudi, R., El-Bahy, G.S., y El Sayed, Z.A. FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes. (2005). *J. Mol. Struct.*, 753(1), 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.06.003>