



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE HIDALGO

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DEL ESTADO DE HIDALGO.**



**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.**

Síntesis y caracterización de semiconductores orgánicos de tipo oligoiminas conjugadas  
y desarrollo de la metodología para el depósito de películas delgadas por la técnica de  
centrifugado.

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE INGENIERO EN ELECTRÓNICA Y  
TELECOMUNICACIONES**

PRESENTA:

**MARIO ANTONIO QUEZADA QUEZADA**

DIRECTORES DE TESIS:

**DRA. KARINA ALEMÁN AYALA**

**DR. ARMANDO IRVIN MARTÍNEZ PÉREZ.**

**DR. VENTURA RODRÍGUEZ LUGO**

Mineral de la Reforma, Hidalgo 2015



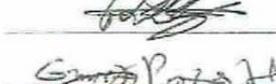
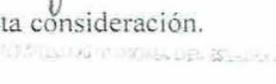
**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**  
**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**  
**ÁREA ACADÉMICA DE COMPUTACIÓN Y ELECTRÓNICA**  
 Licenciatura en Ingeniería en Electrónica y Telecomunicaciones

OFICIO EYT/397/15

**P.D.I.E.T. MARIO ANTONIO QUEZADA QUEZADA**  
**PRESENTE**

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al trabajo de titulación **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS DE TIPO OLIGOIMINAS CONJUGADAS Y DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA PARA EL DEPOSITO DE PELÍCULAS DELGADAS POR LA TÉCNICA DE CENTRIFUGADO"** y que después de revisarlo en reunión de sinodales, han decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	Ing. Emmanuel Gutiérrez Rojas	
PRIMER VOCAL:	Dra. Karina Alemán Ayala	
SEGUNDO VOCAL:	Dr. Esteban Rueda Soriano	
TERCER VOCAL:	Dr. Ventura Rodríguez Lugo	
SECRETARIO:	Dr. Raúl Villafuerte Segura	
PRIMER SUPLENTE:	Dr. Heberto Gómez Pozos	
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Obed Pérez Cortés	

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad y mi atenta consideración.

**ATENTAMENTE.**  
**"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"**  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, a 09 de Septiembre de 2015.



**Ing. Emmanuel Gutiérrez Rojas**  
 Coordinador de la Licenciatura en Ing. en Electrónica y Telecomunicaciones



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
 Área Académica de Computación y Electrónica

C.c.p. Archivo



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.  
 Carretera Pachuca - Tulancingo Km 4.5, Ciudad Universitaria,  
 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
 Tel +52 771 7172000 ext 6320  
 grojas@uaeh.edu.mx



El presente trabajo fue realizado gracias al apoyo de los siguientes proyectos de investigación.

1. Título de proyecto: Mecanosíntesis de oligofenilenvinilideniminas y estudio de sus propiedades optoelectrónicas”

Número de proyecto: 000000000157534

Fondos: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

2. Título de proyecto: “Fabricación y caracterización óptica y eléctrica de semiconductores basados en los polímeros P3HT y PCBM con aplicaciones en celdas solares”

Número de acta: 981, con vigencia de 1 de diciembre de 2014 al 30 de noviembre del 2015

Fondos: PROMEP-UAEH

3. Título del proyecto: “Creación de un centro de innovación y desarrollo tecnológico del Estado de Hidalgo (CIDT-EH)”

Número de proyecto: 000000000193180

Fondos: “Fondo mixto de fomento a la investigación científica y tecnológica CONACYT, gobierno del Estado de Hidalgo.”

## **Agradecimientos**

Éste trabajo de tesis se realizó gracias al apoyo de distintas personas que aportaron de manera significativa en él. Agradezco al Dr. Orlando Ávila Pozos Director del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UEAH, así como al jefe de Área Académica Computación y Electrónica el Dr. Hugo Romero González, a los coordinador de la carrera Ingeniería en Electrónica y Telecomunicaciones el Ing. Emmanuel Gutiérrez Rojas y al Dr. Raúl Villafuerte Segura coordinador de la Ingeniería en Electrónica. Dra. Rosa Ángeles Vázquez García y Dra. Aurora Veloz Rodríguez por el apoyo en la prestación del laboratorio de polímeros del AACTyM de la UAEH. El incondicional apoyo de equipo y material en laboratorio de la Dra. Ana María Herrera González, Dr. Juan Coreño Alonso, Dr. Oscar Coreño Alonso.

Agradezco a mis asesores de tesis la Dra. Karina Alemán Ayala, el Dr. Armando Irving Martínez Pérez y el Dr. Ventura Rodríguez Lugo, ya que sin sus conocimientos, dedicación y enseñanzas, a mis compañeros de tesis Aarón Jardines Huitrón y Alberto Gamero Muñoz gracias por todos esos momentos y experiencias vividas a lo largo de la carrera y en especial en la realización de la tesis, ustedes siempre estuvieron presentes y brindándome el apoyo necesario. Éste trabajo de tesis es un esfuerzo que he realizado gracias al apoyo de aquellas personas que siempre han estado a mi lado, especialmente a mis padres, por sus consejos, regaños y todos los sacrificios que hicieron para que pudiera terminar mi carrera; gracias por estar siempre al pendiente de mis estudios, brindarme su cariño y confiar en mí, este trabajo también es de ustedes. A mis hermanos también les agradezco todos esos aprendizajes que hemos vivido juntos y saber que siempre podré contar con ellos.

Mario A. Quezada.

## **Dedicatoria**

*Son muchas las personas que han estado a mi lado en distintas etapas de mi vida, sin embargo la dedicatoria principal de este trabajo de tesis es para mis padres, ellos han sido el motor y la principal motivación para nunca darme por vencido y luchar para cumplir cada uno de mis sueños y metas que me he propuesto a lo largo de mi vida.*

**Mario A. Quezada**

## Resumen

Éste trabajo de tesis está enfocado en apoyar en la generación de energía eléctrica teniendo como alternativa fuentes renovables, en particular la producción de celdas solares orgánicas. Se ha descubierto que los materiales orgánicos tienen una capacidad y propiedad para conducir electrones, lo que los hace candidatos para ser aplicados en celdas solares, a diferencia de las celdas solares comerciales que son de silicio, las celdas solares orgánicas son más baratas en su proceso de fabricación y su capacidad para adaptarse a diferentes entornos y formas las hace ideales para diferentes aplicaciones.

En el presente trabajo se diseñó y fabricó un dispositivo para el depósito de películas delgadas sobre sustratos de vidrio denominado Spin Coating, éste dispositivo funciona mediante el principio de centrifugado, se aplica una pequeña cantidad del compuesto en el centro del sustrato y se hace girar a distintas velocidades dependiendo el grosor que se requiera en de la película y de la densidad del compuesto, se presentará la comparación de sus propiedades ópticas y eléctricas en solución y en película de dos tipos de compuestos orgánicos, éstos compuestos fueron denominados OIC2MS, OIC5MS, OIC2C y OIC5C, obtenidos mediante distintas rutas de síntesis, los cuales son el método de mecanosíntesis y el método convencional. Caracterizando sus propiedades, ópticas eléctricas de cada uno de los compuestos, lo que permitió identificar cuál de los compuestos obtenidos en función del método empleado en su síntesis es el mejor candidato para la fabricación de la celda.

## ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN .....	11
1.1. Planteamiento del problema .....	12
1.2. Objetivo General .....	13
1.3. Objetivos Específicos .....	13
1.4. Hipótesis .....	14
1.5. Justificación y alcance de la investigación .....	15
Capítulo 2. POLÍMEROS CONJUGADOS: CARACTERÍSTICAS, PROPIEDADES Y APLICACIONES .....	17
2.1. Polímeros conjugados .....	18
2.2. Semiconductores orgánicos .....	20
2.3. Celdas solares orgánicas (opv) .....	21
2.4. Polímeros conjugados .....	23
2.5. Efecto fotocromico .....	24
2.6. Técnicas de depósito de películas delgadas .....	25
2.7. Técnicas de depósito de películas delgadas por la técnica de centrifugado (Spin Coating) .....	28
Capítulo 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	31
3.1. Síntesis de los compuestos conjugados de tipo imina por la ruta de mecanosíntesis .....	38
3.2. Síntesis de los compuestos OIC2C y OIC5C por la ruta convencional. ....	37
3.3. Caracterización óptica en solución para distintos disolventes y diferentes concentraciones .....	40

3.4. Depósito de películas delgadas mediante la técnica de centrifugado.....	45
3.5. Diseño y fabricación del dispositivo para el depósito de películas delgadas por la técnica de centrifugado Spin Coating.....	46
3.6. Metodología para el lavado de sustratos de vidrio para el depósito de películas delgadas.....	51
3.6.1. Pruebas de depósito de películas delgadas utilizando Spin Coating.....	52
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	53
4.1. Resultados de espectros de absorbancia, transmitancia, emisión y excitación de los compuestos OIC2MS y OIC5MS por ruta mecosíntesis .....	54
4.2. Propiedades fotocromáticas encontradas en el compuesto OIC5C con cloroformo como disolvente. ....	57
4.3. Comparación de los compuestos sintetizados por las 2 rutas.....	60
4.3.1. Comparación de los compuestos OIC2MS y OIC2C por Resonancia Magnética Nuclear.....	60
4.3.2. Comparación de los compuestos OIC5MS y OIC5C por Resonancia Magnética Nuclear.....	61
Capítulo 5. CONCLUSIONES .....	63
Glosario.....	65
Apéndice A: Código fuente PIC16F876A.....	66
Bibliografía.....	68

## Lista de figuras.

<b>Figura 2.1.</b> Hibridación $sp^3$ del átomo de carbono.....	18
<b>Figura 2.2.</b> Enlace sigma $\sigma$ debido a la unión de 2 átomos de hibridación $sp^3$ .....	18
<b>Figura 2.3.</b> Ejemplo de 2 átomos de carbono $sp^2$ formando un enlace $\pi$ y un enlace $\sigma$ .....	19
<b>Figura 2.4.</b> Estructura conjugada del poliacetileno.....	19
<b>Figura 2.5.</b> Espectro de conductividad que muestra las características de los polímeros a comparación de los aislantes y los conductores.....	20
<b>Figura 2.6.</b> Arquitectura de una celda solar orgánica.....	22
<b>Figura 2.7.</b> Estructura de 1. Polifenilbenzilidenimina, 2. Poli(p-fenilenvinillideno), 3. Poliazinas y 4. Poliacetileno.....	24
<b>Figura 2.8.</b> Efecto Fotocrómico. Orientación nueva de las moléculas al absorber radiación electromagnética.....	24
<b>Figura 2.9.</b> Etapas del depósito de películas delgadas por la técnica de centrifugado.....	29
<b>Figura 3.1.</b> Diagrama de Flujo de las etapas del trabajo.....	32
<b>Figura 3.2.</b> Molino de alta frecuencia Spex 800D.....	34
<b>Figura 3.3.</b> Extracción de los compuestos con diclorometano.....	34
<b>Figura 3.4.</b> Proceso de filtrado falta decir de filtrado del compuesto OIC2MS utilizando sulfato de sodio.....	35

<b>Figura 3.5.</b> Rotavapor para retirar el disolvente del compuesto OIC2MS utilizando diclorometano como disolvente.....	35
<b>Figura 3.6.</b> Precipitación del compuesto con hexano.....	36
<b>Figura 3.7.</b> Máquina de centrifugado para separar el hexano del compuesto.....	36
<b>Figura 3.8.</b> Extracción de hexano con baño María y bomba de vacío.....	37
<b>Figura 3.9.</b> Llenado de globo con argón para ambiente inerte.....	38
<b>Figura 3.10.</b> Reacción a reflujo de los compuestos sintetizados por ruta convencional.....	38
<b>Figura 3.11.</b> Rotavapor para la extracción del disolvente tolueno del compuesto OIC5C.....	39
<b>Figura 3.12.</b> Extracción de hexano utilizando bomba de vacío del compuesto OIC5C.....	40
<b>Figura 3.13.</b> Matraz aforado con disolvente a una cantidad de 25ml.....	41
<b>Figura 3.14.</b> Diales con solución de diferentes disolventes.....	41
<b>Figura 3.15.</b> Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda XLS.....	42
<b>Figura 3.16.</b> Celdas de cuarzo que se utilizan como referencia.....	43
<b>Figura 3.17.</b> Espectro de transmitancia del compuesto OIC2MS con metanol como disolvente a una concentración de 1mg/25ml.....	43
<b>Figura 3.18.</b> Espectro de transmitancia del compuesto OIC2MS con metanol.....	44
<b>Figura 3.19.</b> Espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS 55.....	45

<b>Figura 3.20.</b> Sistema de control de spin coating.....	47
<b>Figura 3.21.</b> Fuente de alimentación.....	47
<b>Figura 3.22.</b> Estructura de depósito con ventilador de computadora.....	48
<b>Figura 3.23.</b> Simulación en Proteus del Pic16f876A para las rpm de giro del spin coating.....	48
<b>Figura 3.24.</b> Equipo de ultrasonido para el lavado de sustratos.....	49
<b>Figura 3.25.</b> Depósito de compuesto en Spin Coating.....	50
<b>Figura 3.26.</b> Depósito de películas con diferentes disolventes.....	51
<b>Figura 4.1.</b> Espectro de absorción del compuesto OIC2MS con una misma concentración pero diferentes disolventes (a) cloroformo, (b) diclorometano, (c) metanol, (d) THF, (e) tolueno.....	54
<b>Figura 4.2.</b> Espectro de emisión del compuesto OIC2MS con una misma concentración pero diferentes disolventes (a) cloroformo, (b) diclorometano, (c) metanol, (d) THF, (e) tolueno.....	55
<b>Figura 4.3.</b> Espectro de excitación del compuesto OIC2MS con una misma concentración pero diferentes disolventes (a) cloroformo, (b) diclorometano, (c) metanol, (d) THF, (e) tolueno.....	56
<b>Figura 4.4.</b> Absorción espectros de: a) OIC1MS, y b) OIC2MS en diferentes disolventes con concentración de (0,004 mg / mL).....	57
<b>Figura 4.5.</b> Cambio de color de para OIC2MS en cloroformo sobre la exposición a la luz del sol. a) Pálida solución de color amarillo, b) Pálida solución violeta bajo la exposición a la luz del sol durante 2 minutos a temperatura ambiente.....	58

**Figura 4.6.** Espectro de absorción de OIC2MS bajo condiciones de oscuridad sin irradiación foto (línea roja-abierta) y el efecto fotocromático de OIC2MS en cloroformo a irradiación de luz solar (línea de color negro sólido) a temperatura ambiente.....59

**Figura 4.7.** 7 Espectro de RMN de los compuestos OIC2MS y OIC2C.....61

**Figura 4.8.** 7 Espectro de RMN de los compuestos OIC5MS y OIC5C.....62

#### **Lista de tablas.**

**Tabla 2.1.** Métodos físicos para el depósito de películas delgadas.....26

**Tabla 2.2.** Métodos físico- químicos para el depósito de películas delgadas.....27

**Tabla 2.3.** Métodos químicos en fase gaseosa para el depósito de películas delgadas.....28

**Tabla 3.1.** Disolventes utilizados en el proceso de compuestos conjugados.....34

**Tabla 3.2.** Lista de Materiales del sistema de centrifugado.....46

**Tabla 3.3.** Comparación de velocidades para el depósito de películas delgadas.....52

## **CAPITULO I. INTRODUCCIÓN**

La generación de energía es uno de los temas principales en la vida cotidiana de cada una de las personas debido a que los avances tecnológicos dependen en su totalidad del consumo de energía eléctrica, ejemplo de éstas son: teléfonos celulares, radio, televisión y muchos más artículos electrónicos utilizan energía eléctrica para su funcionamiento, sin embargo la forma en que se genera energía en la actualidad es a través de energías no renovables como la proveniente del petróleo y gas natural, entre otras.

El gran problema que surge al generar energía con éste tipo de recursos es que presentan una cantidad importante de elementos contaminantes al medio ambiente, por este motivo se han desarrollado otras formas limpias para generar energía como son: la eólica, solar, para así contribuir en el cuidado del planeta.

La calidad de vida en países industrializados los cuales son los mayores consumistas de energía, hace que los países en vías de desarrollo presenten modelos similares en su producción de energía, ya que representa una vida de mayor confort. El abastecimiento de materia prima surge principalmente del petróleo y gas natural; y lo que implica un gran problema, por lo que es necesario buscar nuevas fuentes que permitan sustituirlas para poder satisfacer la demanda de la población mundial. Por otro lado la sobre explotación de éstos recursos generan un alto índice de contaminación en el planeta como consecuencia de la generación de los gases de efecto invernadero que son emitidos a la atmosfera debido a la quema de combustibles fósiles y gas natural. Se han tomado medidas para combatir éste problema y una de las principales es la generación de energías limpias y renovables como son la energía eólica, solar, hidráulica,

biocombustibles, que ayuden a disminuir los índices de contaminación pero también que tomen un rol importante, que permita sustituir las fuentes no renovables y ayuden a satisfacer la demanda mundial. Se está tomando como punto de partida analizar las fuentes renovables de energía, mejorar los equipos y la forma en que se genera ya que actualmente representa un costo mayor y la eficiencia aún es baja, sin embargo las ventajas que presentan éste tipo de energías son: el bajo índice de contaminación, los costos serán menores en la producción y el factor principal es que la fuente de energía es ilimitada.

El objetivo general de éste trabajo de tesis está enfocado en apoyar este tipo de generación de energía en específico a las celdas solares orgánicas, lo cual representa una opción atractiva para los países que investigan al respecto de éste tema, las celdas solares orgánicas son una alternativa atractiva para disminuir costos de fabricación, de producción masiva y una mínima generación de residuos contaminantes. Se ha descubierto que los materiales orgánicos tienen una capacidad y propiedad para conducir electrones, lo que los hace candidatos para ser aplicados en celdas solares, a diferencia de las celdas solares comerciales que son de silicio, las celdas solares orgánicas son más baratas en su proceso de fabricación y su capacidad para adaptarse a diferentes entornos y formas las hace ideales para diferentes aplicaciones. Sin embargo su porcentaje de eficiencia aún es muy bajo, en otras palabras, la energía que reciben del sol y que es convertida en energía eléctrica aún es muy poca comparada con el costo de producción

### **1.1.Planteamiento del problema**

En la actualidad la generación de energía solar ha tenido un impacto importante en los países desarrollados y en vías de desarrollo ya que pretenden adquirir una fuente extra para abastecer las demandas de su población y contribuir a la disminución de contaminantes, sin embargo la mayor cantidad de energía eléctrica generada es a través de celdas solares inorgánicas; ésta tecnología consiste en la transformación de la radiación solar en energía eléctrica a través de las denominadas células fotovoltaicas.

Utilizando el efecto fotoeléctrico y las propiedades de los materiales generan una corriente eléctrica continua al incidir en ellas la luz del sol. Las celdas inorgánicas son costosas en su fabricación y se necesita de equipo especializado para su manufactura. Una alternativa que está surgiendo para reemplazar a las celdas inorgánicas son el estudio de nuevos materiales orgánicos ya que se encontró que presentan condiciones de conductividad y con ello se pueden generar celdas solares orgánicas, la ventaja de este tipo de material es que el costo de fabricación es mucho menor en comparación con las celdas solares inorgánicas, existen una gama enorme de materiales nuevos que se pueden sintetizar en laboratorios sin la necesidad de equipos especializados y en condiciones favorables. Las celdas solares orgánicas son flexibles lo cual representa una ventaja en el momento de buscar en donde se aplican.

## **1.2. Objetivo General:**

Comparar mediante estudios de propiedades ópticas de tipo oligoiminas conjugadas, obtenidos por dos rutas de síntesis diferentes para el estudio de sus propiedades ópticas en solución y desarrollar la metodología para el depósito de películas delgadas por la técnica de centrifugado.

## **1.3. Objetivos Específicos:**

- Comparación de 2 rutas, método convencional y mecano-síntesis los compuestos de tipo oligoiminas conjugadas
- Estudio de las propiedades ópticas de los compuestos OIC2MS, OIC5MS, OIC2C y OIC5C en solución para diferentes disolventes y distintas concentraciones de compuesto

- Fabricar un dispositivo para el depósito de películas delgadas sobre sustratos de vidrio que utilice la técnica de centrifugado
- Estudio de la metodología de depósito de películas delgadas de semiconductores orgánicos a distintas velocidades de giro del dispositivo de centrifugado.
- Estudio de la metodología para la caracterización óptica de películas delgadas sobre sustratos de vidrio.
- Estudio de la metodología para la caracterización óptica de los compuestos que presenten el efecto fotocromico.

#### **1.4. Hipótesis:**

La hipótesis planteada en este trabajo de tesis es que Existen diferentes compuestos orgánicos los cuales presentan propiedades, físicas, ópticas y eléctricas características que dependen de su estructura molecular. Se realizará un estudio de las propiedades de dos compuestos obtenidos por las rutas de mecanosíntesis y síntesis convencional de compuestos depositados en película mediante un sistema fabricado que permite hacer el depósito mediante la técnica de centrifugado. Los compuestos conjugados evaluados que presenten una mayor absorción en el rango visible del espectro, como resultado de la caracterización óptica podrán ser utilizados para fabricar una celda solar.

## **1.5. Justificación y alcance de la investigación:**

El propósito o alcance del proyecto es encontrar las condiciones de arquitectura y estructura química que mejoren la eficiencia de las celdas solares, apoyados en compuestos orgánicos, analizando sus propiedades fisicoquímicas para determinar al mejor candidato para la fabricación de la celda ya que este tipo de energías limpias son el futuro para los países desarrollados y en pleno desarrollo, estimando que en un futuro se pueda producir la suficiente demanda de energía a través de estos tipos de energías limpias y ya no depender tanto de los recursos no renovables

Para poder cumplir con los alcances del presente trabajo se realizara la síntesis y caracterización de compuestos de tipo oligoiminas conjugadas, obtenidos por dos rutas de síntesis diferentes para el estudio de sus propiedades ópticas en solución y desarrollar la metodología para el depósito de películas delgadas por la técnica de centrifugado, abordando las siguientes etapas: se llevara a cabo la síntesis por 2 rutas, método convencional y mecanosíntesis los compuestos de tipo oligoiminas conjugadas, Caracterización química de los compuestos mediante Resonancia Magnética Nuclear de protón, desarrollo de la metodología para la caracterización óptica de los compuestos en solución para diferentes disolventes y distintas concentraciones de compuesto, desarrollo de un sistema de centrifugado para el depósito de películas delgadas sobre sustratos de vidrio, desarrollo de la metodología de depósito de películas delgadas de semiconductores orgánicos a distintas velocidades de giro del sistema, desarrollo de la metodología para la caracterización óptica de películas delgadas sobre sustratos de vidrio, desarrollo de la metodología para la caracterización óptica de los compuestos que presenten el efecto fotocromico.

A continuación se presenta el contenido de los capítulos, explicando los temas y trabajos realizados en cada uno de ellos.

En el capítulo 1, se incluye la información fundamental acerca de los conceptos utilizados a lo largo de la investigación lo cual permite contar con la información relativa a los polímeros conjugados, sus características, propiedades y sus aplicaciones.

En el capítulo 2 se presentan los antecedentes se mostrarán investigaciones, trabajos previos realizados acerca de los conceptos.

En el capítulo 3 se presenta la metodología utilizada para la síntesis de los compuestos mediante dos rutas, así como la metodología de depósito de películas, así como el diseño y fabricación del spin coating utilizado, el lavado de sustratos y las mediciones ópticas.

El capítulo 4, se presentan los resultados obtenidos de los espectros de absorbancia y transmitancia, excitación y emisión de los compuestos sintetizados tanto en solución como en película y la metodología seguida para el depósito de las películas semiconductoras.

Finalmente en el capítulo 5 se presentan las conclusiones obtenidas.

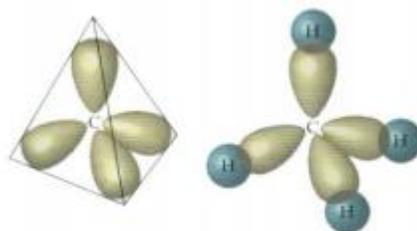
## **CAPÍTULO II: Polímeros conjugados: Características, Propiedades y Aplicaciones.**

En éste capítulo se muestran los conceptos básicos empleados para la comprensión de todos los temas a tratar. Se inicia con la definición y características de un polímero conjugado, su estructura, las investigaciones que se han realizado, aplicaciones en que se utilizan los polímeros conjugados, ejemplo de ello son los semiconductores orgánicos, principio de funcionamiento, estructura y elementos básicos de una celda solar orgánica, el efecto fotocromico que está presente en algunos semiconductores orgánicos, así como las técnicas de depósito de películas delgadas para aplicaciones en celdas solares orgánicas. El dispositivo utilizado en el método de depósito para películas delgadas Spin Coating, su funcionamiento, estructura básica, componentes y condiciones ideales de depósito.

## 2.1. Polímeros conjugados

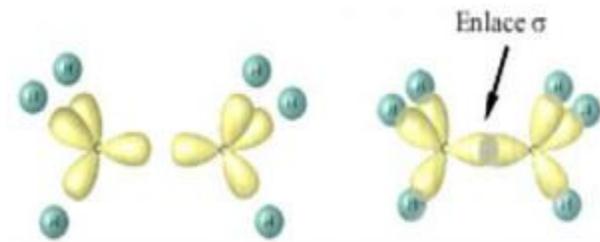
Los polímeros tienen origen de las palabras griegas *poly* y *meros* que significan muchos y partes respectivamente, la característica de estas moléculas es que presentan altos pesos moleculares y unidades estructurales que se repiten llamados monómeros. Los polímeros son conocidos como macromoléculas debido a su gran tamaño (quantum, 2012).

Algunos polímeros se forman de la configuración electrónica  $sp^3$ , la hibridación  $sp^3$  del átomo de carbono tiene la forma de una pirámide tetragonal como se muestra en la figura 2.1



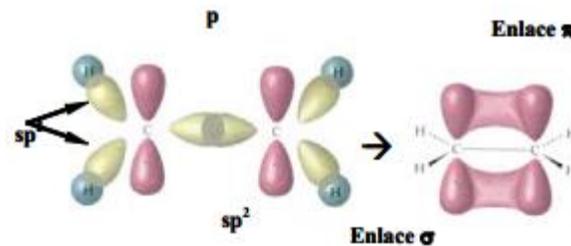
**Figura 2.1** Hibridación  $sp^3$  del átomo de carbono. (Cabriales, 2011).

Al realizarse una combinación entre 2 átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  se genera un enlace sigma  $\sigma$  como se muestra en la figura 2.2.



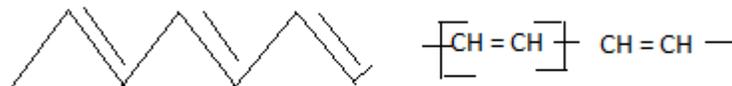
**Figura 2.2.** Enlace sigma  $\sigma$  debido a la unión de 2 átomos de hibridación  $sp^3$ . (Cabriales, 2011).

Existe otra forma del carbono donde el átomo presenta una forma trivalente plana, es llamada hibridación  $sp^2$  cuando el orbital p de la hibridación  $sp^2$  está suficientemente cerca del otro orbital de carbono, los electrones se unen y forman un enlace covalente adicional al cual llaman enlace  $\pi$ , al tener presente un enlace  $\pi$  y un enlace  $\sigma$  se forma un enlace doble como se muestra en la figura 2.3.



**Figura 2.3.** Ejemplo de 2 átomos de carbono  $sp^2$  formando un enlace  $\pi$  y un enlace  $\sigma$  (Martínez A. , 2012).

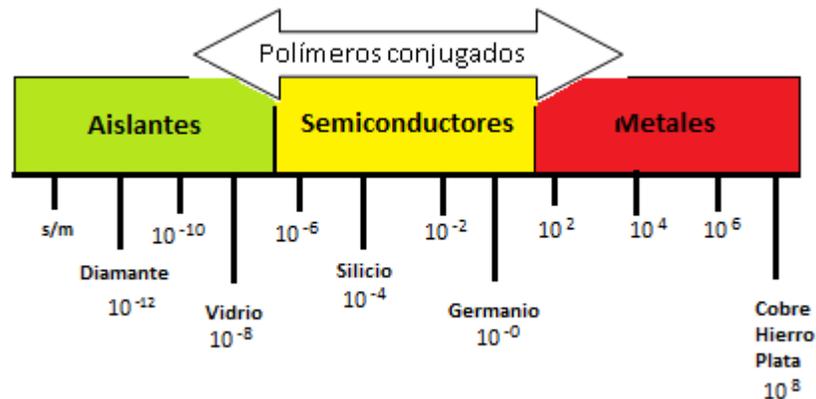
Los polímeros conjugados son largas cadenas de carbono que presentan en su estructura vertebral enlaces simples y dobles (Fig. 2.4).



**Figura 2.4.** Estructura conjugada del poliacetileno.

Una característica sobresaliente de los polímeros conjugados es que pueden comportarse como semiconductores eléctricos cuando son dopados químicamente. El descubrimiento de estas propiedades les valió el premio Nobel de Química del año 2000 a los investigadores Hegger y Shirakawa (Martínez A. , 2012). Podemos observar en la

figura 2.5 una escala que abarca desde los aislantes hasta los conductores, también se observa el comportamiento de los polímeros conjugados.



**Figura 2.5.** Espectro de conductividad que muestra las características de los polímeros a comparación de los aislantes y los conductores.

## 2.2. Semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos se caracterizan por estar constituidos por un esqueleto de átomos de carbono enlazados por enlaces simples y dobles. Cuando el esqueleto de carbono está formado por muchas unidades moleculares o monómeras de simples y dobles enlaces alternados, el compuesto se denomina polímero conjugado. Y entre ellos se encuentran los semiconductores orgánicos, en el cual los orbitales electrónicos de cada átomo tienden a solaparse y dan lugar a la formación de bandas de energía. Sin embargo, en contraste con los semiconductores inorgánicos, como el silicio (Si) y otros los semiconductores orgánicos se estructuran por enlaces intermoleculares demasiado débiles para formar redes cristalinas tridimensionales, lo que ocasiona que en los semiconductores orgánicos las bandas de energía que se forman son estrechas. (Ponce, 2013).

Desde que Alan Heeger, Alan McDiarmid y Hideki Shirikawa iniciaron las investigaciones acerca de las propiedades semiconductoras de los polímeros, se ha dado una gran diversidad de materiales que presentan muchas características, comportamientos electroquímicos, propiedades mecánicas y conductividad eléctrica lo cual ha propiciado a que la obtención de éstos tipos de materiales vaya creciendo de manera exponencial y por consecuencia a que su eficiencia vaya en aumento (Barbero, 2005).

Las aportaciones de los científicos acerca de las propiedades de semiconducción en polímeros han propiciado que se sinteticen un gran número de materiales de este tipo. Se pueden obtener éstos polímeros con un solo monómero o con muchos y emplear agentes dopantes mediante un polielectrolito o mediante la electrodeposición del polímero conductor sobre matrices inertes, de forma que se consiguen propiedades distintas y, por tanto, posibles aplicaciones en el mundo de la tecnología. (Peralta, 2009)

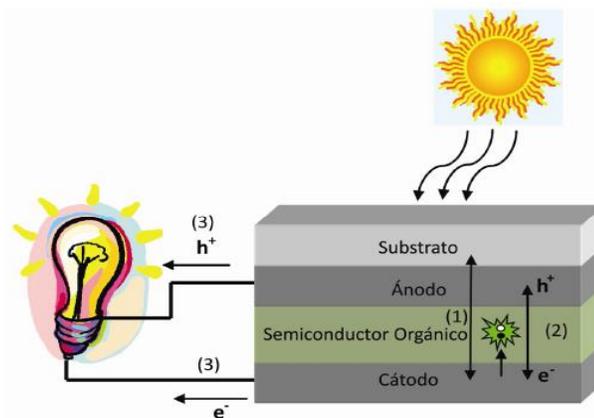
Los polímeros por lo general son aislantes, sin embargo desde hace varias décadas se ha demostrado que presentan propiedades eléctricas, los polímeros eléctricos descubiertos en 1974 han despertado el interés y el rápido crecimiento en distintos campos de la ciencia como la electrónica, ciencia de los materiales, óptica, el éxito se basa en las propiedades eléctricas, gran flexibilidad y baja densidad de los plásticos (Barbero, 2005).

### **2.3. Celdas solares orgánicas (opv)**

Las celdas solares fotovoltaicas en general, son dispositivos electrónicos capaces de transformar energía solar en energía eléctrica y el principio de funcionamiento de las celdas se basa en el efecto fotovoltaico que es la propiedad que presentan algunos materiales para absorber fotones de luz y generar electrones libres. Éste efecto ocurre cuando los rayos solares (fotones de luz) inciden sobre la superficie del arreglo

fotovoltaico el cual está formado por 2 películas delgadas del tipo  $p$  y  $n$  separados del material semiconductor. Al entrar en contacto los fotones de luz con la capa tipo  $p$  se produce una reacción (liberación de electrones que pasan por el semiconductor hasta la capa tipo  $n$ ) dando una diferencia de potencial hasta la capa  $n$  y produciendo una corriente eléctrica directa.

El principio de funcionamiento de una celda solar orgánica simple está conformado de 4 elementos: Un semiconductor orgánico que actúa como capa activa sobre los electrodos metálicos el cual contiene al material tipo  $p$  y tipo  $n$  en una mezcla nanodispersa, el primer electrodo es un ánodo que regularmente es de óxido de indio-estaño (ITO), y un cátodo metálico que puede ser de aluminio (Al), oro (Au) entre otros metales y un sustrato transparente generalmente vidrio que material sirve como protección a la celda, como se ilustra en la Figura 2.6. (Vallejo, 2011).



**Figura 2.6.** Arquitectura de una celda solar orgánica. (Pérez, 2013)

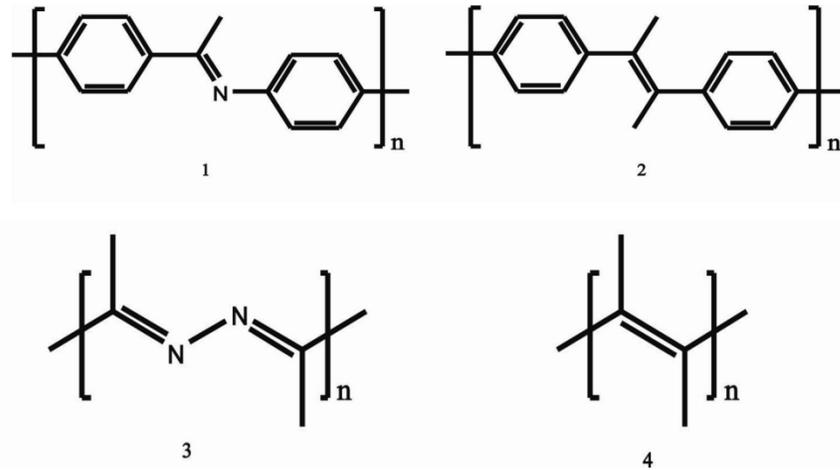
El proceso básico de obtención de energía en celdas solares orgánicas está dividido en 5 pasos: 1) Excitación, 2) Formación del excitón, 3) Difusión del excitón, 4) Disociación del excitón, 5) Colección de cargas. El material orgánico se encuentra en medio de los electrodos lo cual forma un escalonamiento de bandas de energía, esto genera la disociación de los excitones y se separan las cargas generadas. (Vallejo, 2011)

## 2.4. Poliminas conjugadas

Una familia de polímeros conjugados menos estudiada es la de poliminas conjugadas, las cuales son también conocidas como polímeros de tipo bases de Schiff (Martínez A. , 2012). Estos polímeros se obtienen por la policondensación de una diamina aromática o hidracina con un dialdehído o dicetona aromáticos.

Los primeros polímeros de esta clase fueron sintetizados en 1923 por Adams, por reacción de policondensación entre el tereftaldehído y las diaminas aromáticas bencidina y *o*-anisidina. Posteriormente, en 1938 W. Steinkopf hizo reaccionar hidracina con los dialdehídos aromáticos tereftaldehído e isoftaldehído en estado fundido, aislando un producto polimérico insoluble e infusible. En 1950 se intentaron sintetizar poliiminas conjugadas por policondensación de dialdehídos aromáticos con la diamina aromática *o*fenilendiamina e hidracina obteniendo productos de bajo peso molecular debido a su insolubilidad en el medio de reacción. A pesar de la dificultad de la formación de las poliiminas, estas empezaron a ser tema de una investigación sistemática a partir de los trabajos de D' Alelio, quien fue el primero en investigar polímeros térmicamente estables para aplicaciones en aeronáutica tales como en la transmisión de señales ópticas (Martínez A. , 2012).

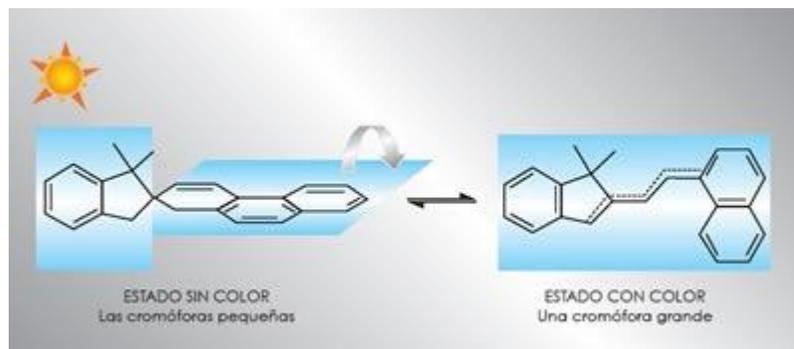
En esta clase de polímeros ha sido renovado en los últimos años debido a que las poliiminas aromáticas (Figura 2.7,1) son isoelectrónicas, cuando átomos diferentes poseen la misma configuración electrónica en la capa de valencia, aunque posean distinta carga formal, al igual que el poli (*p*-fenilenvinilideno) (Figura 2.7, 2), el cual fue el primer polímero electroluminiscente reportado. Por su parte, las poliazinas (Figura 2.1.7, 3) sintetizadas con glioxal e hidracina presentan una estructura química, con un heteroátomo de nitrógeno, semejante a la estructura química del poliacetileno (Figura 2.1.7, 4), el cual es el polímero orgánico conductor más conocido; la diferencia es que el poliacetileno es inestable en el ambiente, mientras que las poliazinas no se oxidan en presencia de aire y son térmicamente estables.



**Figura 2.7.** Estructura de 1. Polifenilbenzilidenimina, 2. Poli(p-fenilenvinillideno), 3. Poliazinas y 4. Poliacetileno.

### 2.5. Efecto fotocromático.

El termino fotocromismo puede ser definido como la transformación reversible que presenta un compuesto químico, dicho cambio puede ser inducido por radiación electromagnética, la cual puede ser ultravioleta (UV), Infrarroja (IR) o visible. Ésta radiación ocasiona cambios estructurales que lleva consigo cambios en el espectro de absorción de la molécula, como se muestra en la Figura 2.8 (Piedras, 2010)



**Figura 2.8.** Efecto Fotocromático. Orientación nueva de las moléculas al absorber radiación electromagnética. (Blogtometría, 2013).

En el fotocromismo un grupo de moléculas presentan una transformación reversible de color, inducida en una o ambas direcciones por una radiación electromagnética la cual puede ser: ultravioleta, infrarroja o visible. El cambio producido en la estructura del material le permite absorber en su estado excitado (color) en otra región del espectro, generalmente en la región del visible, regresando a su estado basal (incoloro) en presencia de una segunda radiación, generalmente en el espectro visible o mediante vía térmica. (García, 2004).

La propiedad coloración – decoloración de éste tipo de materiales orgánicos resulta una aplicación novedosa para el diseño y manufactura de dispositivos electrónicos o materiales ópticos de transmisión variable. Éste fenómeno se presenta en uno de los semiconductores orgánicos que se sintetizaron en este trabajo de tesis y se describe a detalle el comportamiento de este fenómeno en el capítulo 4.

## **2.6. Técnicas de depósito de películas delgadas.**

El avance en tecnologías para el depósito de películas delgadas de semiconductores ha sido significativo en los últimos años, la principal razón se debe a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos que sean aplicados a la industria óptica y electrónica. El avance en los dispositivos electrónicos en estado sólido no hubiese tenido lugar si no existiera un avance exponencial en la fabricación de láminas o películas delgadas y de alta calidad que son componentes esenciales de los dispositivos electrónicos (Nieto, 1994). Otras técnicas de fabricación importante de dispositivos semiconductores es mediante la formación de películas en estado sólido, mediante un proceso de depósito en fase gaseosa, fase sólida, líquida o vapor (Tesisuson, 2014).

El rango de espesor se obtiene dependiendo de la técnica a utilizar, por ello el criterio de película delgada es aquella cuyos valores se consideran menores o igual a  $1\mu\text{m}$  y este valor va disminuyendo conforme avanza la tecnología. Básicamente las tecnologías de

depósito son puramente físicas o puramente químicas, sin embargo existe una gran gama de procesos basados en descargas luminiscentes “sputtering” proceso que no puede ser considerado puramente físico o químico, en éste proceso están presentes fenómenos físicos y químicos lo que da lugar a una técnica de deposición físico-química (Tesisuson, 2014).

En las Tablas 2.1, 2.2 y 2.3 se presenta la clasificación de las diferentes técnicas de deposición de películas delgadas para diferentes dispositivos optoelectrónicos, principios, características, aplicaciones y avances introducidos en cada una de ellas.

<b>Tabla 2.1. Métodos físicos para el depósito de películas delgadas (Nieto, 1994)</b>		
<b>NOMBRE DE LA TÉCNICA</b>	<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>APLICACIONES</b>
Evaporación	El proceso consiste en generar un vapor por ebullición o sublimación de un material que actúa como fuente, por ejemplo SnO <sub>2</sub> , el vapor generado es transportado desde la fuente hasta la superficie del sustrato formando la capa delgada.	Obtención de semiconductores
Evaporación Reactiva	Éste método consisten en hacer una reacción química entre los constituyentes evaporados y el gas de la atmósfera de la cámara (gas reativo) depositándose a bajas velocidades.	Obtención de semiconductores
Epitaxia por haces moleculares (MBE)	Consiste en la deposición sobre un sustrato monocristalino mantenido a una temperatura dada, átomos y moléculas provenientes de la sublimación o evaporación de una fuente sólida o líquida	Obtención de semiconductores del grupo III-V y II-VI, estos dispositivos están destinados para aplicaciones de microondas y optoelectricas.

**Tabla 2.2. Métodos físico- químicos para el depósito de películas delgadas (Nieto, 1994)**

NOMBRE DE LA TÉCNICA	CARACTERÍSTICAS	APLICACIONES
Sputtering	Se tiene un sólido o líquido a cualquier temperatura y es bombardeado con partículas atómicas altamente energéticas se puede generar una superficie vía colisiones	Recubrimientos sobre plásticos, lentes antirreflexivos, películas de semiconductores transparentes
Electrodeposición iónica (ion plating)	Se emplean moléculas activas de alta energía las cuales son utilizadas para bombardear la superficie provocando una reacción en la superficie	Recubrimientos sobre plásticos, lentes antirreflexivos, películas de semiconductores transparentes
Sputtering Reactivo	Depende de la velocidad de deposición y del gas reactivo utilizado	Recubrimientos sobre plásticos, lentes antirreflexivos, películas de semiconductores transparentes
Procesos de plasma	Se basan en algunas reacciones químicas por parte del bombardeo de iones energéticos reactivos a una temperatura dada, se asemeja a una combinación de un proceso de descarga luminiscente y una deposición química	Dispositivos ferroeléctricos en lámina delgada de alta calidad.

<b>Tabla 2.3. Métodos químicos en fase gaseosa para el depósito de películas delgadas (Nieto, 1994)</b>		
<b>Nombre de la técnica</b>	<b>Características</b>	<b>Aplicaciones</b>
Deposición química en fase vapor (CVD, Chemical Vapour Deposition)	Se basa en el desplazamiento de un equilibrio químico entre la fase gaseosa y una fuente sólida, unos constituyentes en fase de vapor reaccionan químicamente cerca de la superficie para formar la película	Formación de semiconductores
Epitaxia en fase vapor (VPE)	Las características son que se presenta un mayor control en el espesor de las películas, así como los perfiles de los dopantes	Por su precisión son idóneas para la fabricación de dispositivos micro y optoelectrónicos

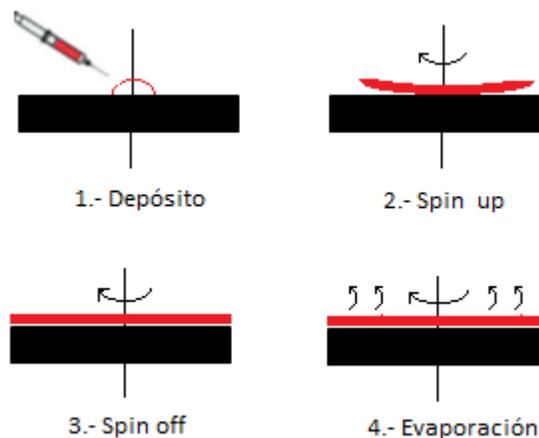
## **2.7. Técnica de depósito de películas delgadas por centrifugado (spin coating)**

La técnica por centrifugado es muy utilizada en la ciencia moderna e ingeniería para el depósito de películas delgadas, consiste en depositar una porción de material en forma líquida en el centro de un sustrato y hacerlo girar a alta velocidad (3000 – 5000 rpm), el material será esparcido por toda la superficie del sustrato quedando una película delgada al final cuando el disolvente se haya evaporado. El espesor y otras propiedades de la película dependerán de factores como la velocidad de rotación en el equipo utilizado, la aceleración, tiempo y propiedades propias del material como viscosidad, tensión superficial (Medina I. , 2009).

Existen 2 métodos comunes de deposición que son: dispensación estático y dispensación dinámico, la dispensación estática consiste en depositar un charco líquido en el centro

del sustrato, la cantidad depende de la viscosidad del fluido, el tamaño del sustrato y el equipo de centrifugado, el spin coating no se encuentra girando. En la técnica de dispensación dinámica el proceso es similar, la diferencia radica en que se hace el depósito del compuesto cuando el Spin Coating está girando (Sanchez, 2006).

Esto puede ser ventajoso para películas gruesas ya que los tiempos de secado pueden ser largos y puede ser necesario aumentar la estabilidad física de la película antes de su uso. El secado de los materiales orgánicos que está sobre el sustrato de vidrio se debe a que se hace girar el motor del equipo spin coating a alta velocidad, las moléculas se alinean y el disolvente es evaporado ver (Figura 2.9).



**Figura 2.9.** Etapas del depósito de películas delgadas por la técnica de centrifugado

La velocidad de centrifugado es uno de los factores más importantes en el recubrimiento por centrifugación. La velocidad del sustrato medida en revoluciones por minuto (rpm) determina el espesor de la película, otro factor es la cantidad de material depositado sobre el sustrato y la solubilidad del semiconductor orgánico. En particular, el paso de centrifugado de alta velocidad generalmente define el espesor de la película final (Sanchez, 2006).

El sustrato puede estar en reposo o girando. El material se coloca en el centro del sustrato de manera manual o automática (dependiendo de las características del spin-coating). Se utiliza un exceso de material para asegurar la uniformidad de la película y evitar problemas de evaporación antes de alcanzar el espesor deseado. Posteriormente, el sustrato gira (spin up) de una manera uniformemente acelerada hasta alcanzar la velocidad deseada. Es en esta fase del proceso en la que el sustrato queda totalmente cubierto por el material a depositar. La velocidad de rotación propicia que el exceso de material se desplace a las orillas del sustrato; dicho exceso será posteriormente eliminado por la fuerza centrífuga. La fase de spin-off inicia una vez que la velocidad de rotación deseada ha sido alcanzada. El aparato gira a dicha velocidad por un tiempo determinado (el cual es programado por el operador), logrando con esto el adelgazamiento y uniformidad de la película. El tiempo de rotación puede variar dependiendo de la densidad del material empleado y del espesor deseado de la película. El depósito por rotación finaliza con la evaporación del solvente. Como se mencionó anteriormente, el proceso de evaporación ocurre durante todo el proceso de formación de la película, debido a la evaporación del solvente ocasionada por las altas velocidades de rotación del Spin Coating (Medina I. , 2009).

### **CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En éste capítulo se explica el proceso de síntesis de los nuevos materiales semiconductores, mediante dos rutas, la primera por mecano-síntesis y la segunda por método convencional, se explica a detalle cada una de las etapas de estas dos rutas, así como la metodología empleada para realizar las mediciones ópticas una vez que se tenían los compuestos en solución. Para estas mediciones se utilizó un espectrofotómetro UV-vis, empleando 5 disolventes: cloroformo, thf, tolueno, diclorometano y metanol para tener los compuestos en solución, las mediciones se realizaron con una misma concentración como referencia, así como diferentes concentraciones. También se obtuvieron los espectros de excitación y emisión de los compuestos en solución. Se explica la metodología para el lavado de sustratos de vidrio para hacer el depósito de películas delgadas, posteriormente se hace el depósito bajo la técnica de centrifugado utilizando un equipo Spin Coating fabricado en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, y finalmente se realizan las mediciones ópticas para ahora sobre la película delgada.

Se reporta el efecto fotocromico para el compuesto OIC5C con disolvente cloroformo. Se realizan las mediciones de absorción para mostrar la evidencia del efecto en el compuesto.

Este último resultado abre la ventana para que los materiales sintetizados puedan ser utilizados en la fabricación de ventanas inteligentes que oscurecen dependiendo de la intensidad de luz recibida.

En el diagrama de flujo de la figura 3.1 que engloba lo antes mencionado. El diagrama está dividido en 2 secciones, en la primer sección se muestra los 2 métodos utilizados en para la síntesis de los semiconductores orgánicos y en la segunda sección la metodología a seguir para realizar las mediciones ópticas de los semiconductores.

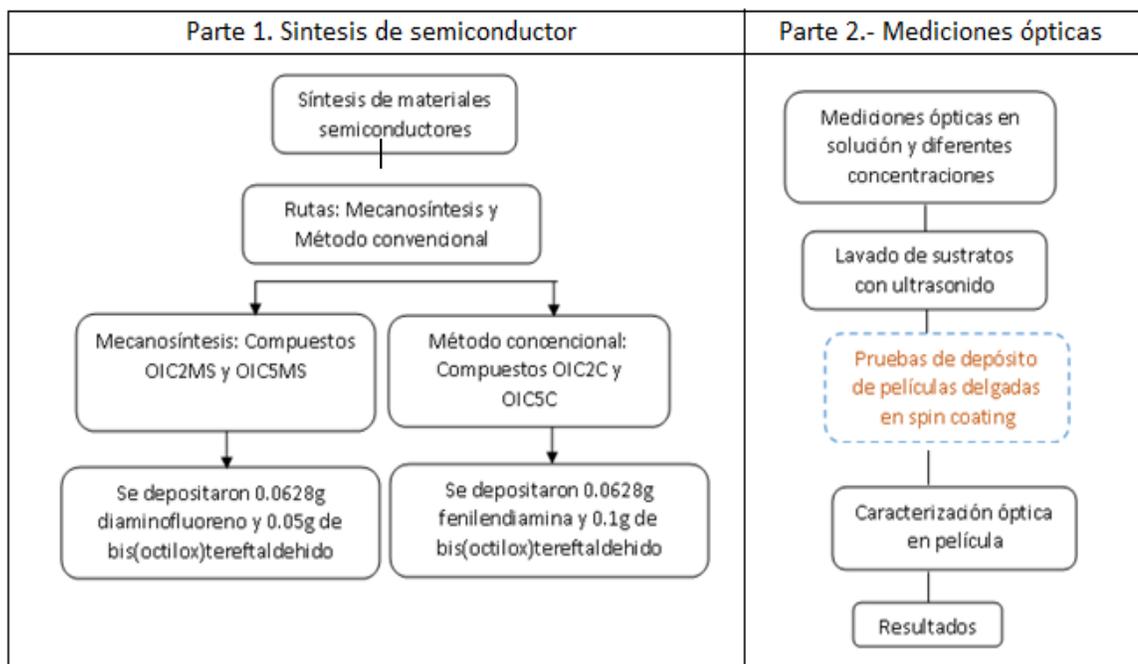


Figura 3.1. Diagrama de Flujo de las etapas del trabajo.

### 3.1. Síntesis de los compuestos conjugados de tipo imina por la ruta de mecanosíntesis

El trabajo de obtención de los compuestos semiconductores por la ruta de mecanosíntesis y método convencional. Los compuestos obtenidos mediante la ruta de mecanosíntesis fueron denominados OIC2MS y OIC5MS, se utilizaron los reactivos primarios bis(octilox)tereftaldehido, diaminofluoreno, fenilendiamina de la marca Aldrich. El proceso para la obtención el compuesto OIC2MS fue depositar en un vaso de

precipitado que posteriormente se metió a una balanza electrónica para pesar las cantidades de 0.068g de fenilendiamina y 0.1g de bis (octiloxi)tereftaldehído y para el compuesto OIC5MS se pesaron 0.0628g de diaminofluoreno y 0.05g de bis(octiloxi)tereftaldehído. Una vez pesados correctamente los reactivos se depositan en contenedores de acero inoxidable para obtener los compuestos conjugados, esto sin ningún tipo de disolvente en el interior, en la Tabla 3.1 se muestran los diferentes disolventes utilizados en el proceso de síntesis, así como su marca.

<b>Tabla 3.1</b> Disolventes utilizados en el proceso de compuestos conjugados		
<b>Tipo de disolvente</b>	<b>Marca</b>	<b>Características</b>
Metanol	Reproquifin	Grado Espectroscópico
Diclorometano	Reproquifin	Grado Espectroscópico
Tolueno	Analytyka	Grado Espectroscópico
Tetrahidrofurano	Analytyka	Grado Espectroscópico
Cloroformo	Analytyka	Grado Espectroscópico

Se introducen a los contenedores 6 balines de acero inoxidable, éstos se hace con la finalidad de que los balines alcancen una gran temperatura y hagan la reacción de condensación entre los reactivos que se introdujeron en los contenedores de acero inoxidable y así se obtienen los compuestos conjugados OIC2MS y OIC5MS respectivamente, para llevar a cabo la reacción. Los contenedores son depositados en un molino de alta frecuencia Spex 800D (Figura 3.2), éste molino presenta un pequeño sistema de control dónde es introducido el tiempo de operación en nuestro caso es de 90 minutos para obtener el compuesto, cerramos el molino con unas ligas protectoras y dejamos que se lleve a cabo la reacción.



**Figura 3.2.** Molino de alta frecuencia Spex 800D.

Finalizados los 90 minutos programados en el molino se sacan los contenedores de acero y se procede a extraer los compuestos obtenidos OIC2MS y OIC5MS utilizando disolvente diclorometano, una pipeta pasteur y se depositan en un matraz (Figura 3.3), se limpian lo más que se puedan los contenedores y los balines ya que en este paso es cuando se obtienen los compuestos en estado sólido.



**Figura 3.3.** Extracción de los compuestos con diclorometano después de la reacción de mecanosíntesis.

Para evitar que los compuestos presenten algún tipo de impurezas (hierro) que se pudo presentar debido al choque constante y una gran velocidad de los balines con el contenedor de acero, se filtran utilizando un embudo con algodón en su interior junto

con sulfato de sodio anhidrido, esto nos sirve para detener el hierro desprendido (Figura 3.4)



**Figura 3.4.** Proceso de filtrado falta decir de filtrado del compuesto OIC2MS utilizando sulfato de sodio.

Después del proceso de filtrado se procede a extraer el exceso de disolvente (diclorometano) del matraz en donde se tiene el compuesto en solución, para ello se utiliza un rotavapor (Figura 3.5), colocando el matraz en la boquilla de éste y se sumerge en el agua con una temperatura de 30 °C, esto para retirar por completo el disolvente y tener el compuesto.



**Figura 3.5.** Rotavapor para retirar el disolvente del compuesto OIC2MS utilizando diclorometano como disolvente.

En la figura 3.6 se observa el compuesto depositado en el matraz en forma de solución pero para fines prácticos se requiere en estado sólido (polvo) para lograr esto precipitamos el compuesto agregándole hexano.



**Figura 3.6.** Precipitación del compuesto con hexano.

Para obtener el compuesto en polvo se necesita retirar el exceso de hexano que está en el matraz, esto se logra mediante centrifugación (Figura 3.7), con periodos de 5 minutos, el proceso se repite las veces que sean necesarias agregando un poco de hexano cada vez que se mete a la máquina de centrifugado esto con la finalidad de obtener una consistencia pastosa en nuestro compuesto, hasta que el hexano tenga una apariencia clara se deja de repetir el proceso.



**Figura 3.7** Máquina de centrifugado para separar el hexano del compuesto.



**Figura 3.8.** Extracción de hexano con baño María y bomba de vacío.

Finalmente se tiene que retirar por completo el poco hexano que queda en el tubo donde se encuentra el compuesto, se utiliza un vaso de precipitado que es colocado sobre una parrilla eléctrica, se deposita el tubo dentro del vaso y se pone baño María con una temperatura de 60 °C (Figura 3.8), se utiliza una bomba de vacío con una trampa para evitar que el compuesto sea absorbido, ahora ya se tiene el compuesto en forma de polvo.

### **3.2. Síntesis de los compuestos OIC2C y OIC5C de tipo imina por la ruta de método convencional**

La siguiente ruta con la cual fueron sintetizados los compuestos conjugados fue método convencional. Los compuestos fueron denominados OIC2C y Oligoimina conjugada 5 por el método convencional, denominada: OIC5C, utilizando reactivos primarios bis(octilox)tereftaldehído, diaminofluoreno, fenilendiamina y se usaron directamente del frasco de la marca Aldrich. El proceso para el compuesto OIC2C fue depositar en un vaso de precipitado que posteriormente se metió a una balanza electrónica para pesar las cantidades de 0.055g de fenilendiamina y 0.1g de bis(octiloxi)tereftaldehído y para el compuesto OIC5C se pesaron 0.1g de diaminofluoreno y 0.1g de bis(octiloxi)tereftaldehído.

Los reactivos se depositan en un matraz de dos bocas con 20 ml de tolueno, posteriormente se llena un globo con gas argón (Figura 3.9) para crear un ambiente inerte, el globo se coloca en una de las bocas del matraz utilizando una aguja y un tapón procurando que esté bien sellado para evitar fugas de gas.



**Figura 3.9.** Llenado de globo con argón para ambiente inerte.

Teniendo el ambiente inerte con el gas, se coloca el matraz de dos bocas dentro de un vaso de precipitado que contiene aceite sobre una parrilla eléctrica a una temperatura de 100 °C (Figura 3.10) para que la reacción se lleve a cabo por reflujo, el compuesto se deja durante 24 horas reaccionando bajo las condiciones ya mencionadas.



**Figura 3.10.** Reacción a reflujo de los compuestos sintetizados por ruta convencional.

Se procede a extraer el disolvente (tolueno) de la solución, se coloca el matraz sobre un rotavapor, sumergido en agua a una temperatura de 50 °C (Figura 3.11)



**Figura 3.11.** Rotavapor para la extracción del disolvente tolueno del compuesto OIC5C.

Como en el proceso anterior por mecanosíntesis se necesita tener el compuesto en consistencia pastosa o sólida, esto se logra agregando hexano a la solución. El tubo se coloca en la máquina de centrifugado por periodos de 5 minutos para retirar el exceso de hexano y así se obtiene el compuesto en forma de polvo.

Para concluir con el proceso y retirar por completo el hexano del compuesto el tubo se coloca en un vaso de precipitado con agua sobre una parrilla eléctrica a una temperatura de 50 °C, y se emplea una bomba de vacío para extraer el hexano junto con una trampa para evitar que el compuesto sea absorbido por la bomba (Figura 3.12)



**Figura 3.12.** Extracción de hexano utilizando bomba de vacío del compuesto OIC5C.

### **3.3. Caracterización óptica en solución para distintos disolventes y diferentes concentraciones**

Después de todo el proceso de síntesis para la obtención de los compuestos por mecosíntesis y método convencional, se procede a obtener los espectros de transmitancia, absorbancia, excitación y emisión utilizando los disolventes ya mencionados (Tabla 3.1). Se pesa en una balanza analítica la concentración deseada en este caso fue una concentración de 1 mg y se deposita en un matraz aforado de 25ml (Figura 3.13). Primero se realizan las mediciones con el compuesto en solución utilizando la concentración de 1mg y se afora en 5 matraces los cuales corresponden a los 5 disolventes (metanol, diclorometano, thf, tolueno y cloroformo), posteriormente se varía la concentración a 1, 2, 3, 4 y 5 mg para observar las diferencias que presentan las mediciones y cuanto influye el disolvente o la concentración de nuestro compuesto.



**Figura 3.13.** Matraz aforado con disolvente a una cantidad de 25ml.

La solución se deposita en viales (Figura 3.14) para su conservación evitando que se evaporen o se contamine y se evita que se puedan alterar algunas de sus propiedades debido a la luz del sol, se coloca una etiqueta para su utilización en un futuro con los datos del compuesto, disolvente, la fecha de elaboración y la concentración.



**Figura 3.14.** Diales con solución de diferentes disolventes.

El siguiente paso es calcular los espectros de transmitancia y absorbancia del compuesto, se utiliza un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda XLS (Figura 3.15) el cual mide con respecto a la longitud de onda relaciones de la misma magnitud fotométrica, se enciende el equipo y se deja calentar la lámpara durante 30 minutos para obtener mediciones precisas, las unidades de medición son configuradas en el menú principal del equipo, configuramos el equipo para que haga un barrido de 200 a 800 nm y observar las propiedades en ese rango. Se utiliza una celda de cuarzo como referencia ya que el cuarzo no absorbe luz en la región visible que está en el rango de 400-800nm ésta parte del espectro es la que nos interesa analizar (Figura 3.16) en el equipo y posteriormente se coloca la solución en la misma celda para que sea medido el porcentaje de transmitancia y absorbancia.

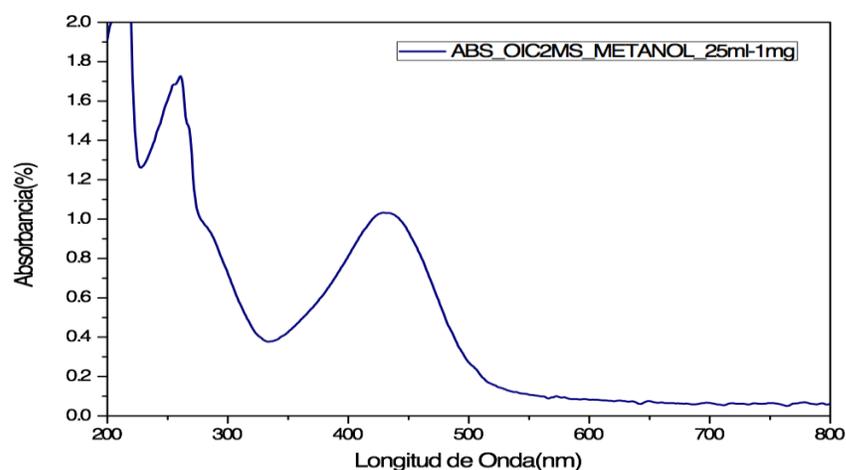


**Figura 3.15.** Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda XLS.

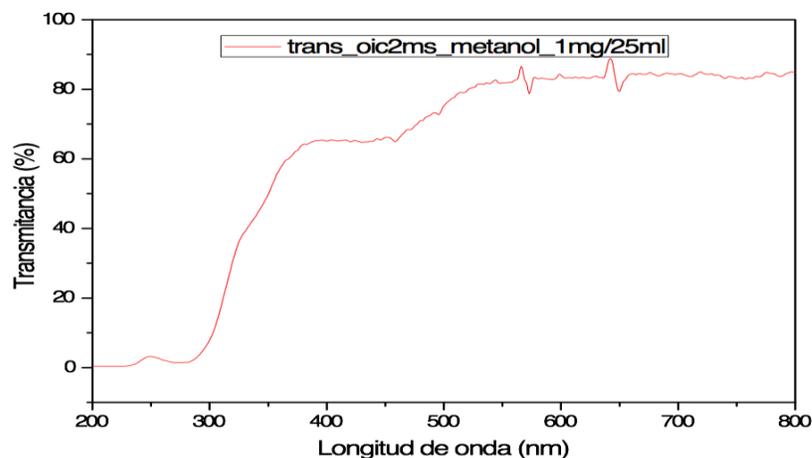


**Figura 3.16.** Celdas de cuarzo que se utilizan como referencia.

Las gráficas obtenidas del equipo espectrofotómetro son extraídas en la computadora como datos para su posterior análisis. En la (Figura 3.17) se muestra un ejemplo de la gráfica de espectro de absorción del compuesto OIC2MS con metanol como disolvente a una concentración de 1mg/25ml y la (Figura 3.18) muestra el espectro de transmitancia del compuesto OIC2MS con metanol como disolvente a una concentración de 1mg/25ml.



**Figura 3.17.** Espectro de transmitancia del compuesto OIC2MS con metanol como disolvente a una concentración de 1mg/25ml.



**Figura 3.18.** Espectro de transmitancia del compuesto OIC2MS con metanol.

Para obtener los espectros de emisión y excitación de los compuestos en solución se utilizó un equipo Perkin Elmer LS 55 (Figura 3.19) espectrómetro de fluorescencia, éste equipo debe de encenderse 1 hora antes de ser utilizado para que la lámpara presente una longitud de onda constante y las mediciones se realicen correctamente, como en el proceso de medición de transmitancia y absorbancia se introduce al equipo una celda de cuarzo como referencia debido a que el cuarzo no absorbe luz en la región visible ya que es la región de interés para el análisis de los datos, se deposita la solución 25ml/1mg o depende la concentración deseada en los 5 disolventes dentro de la celda de cuarzo y se introduce al equipo, el software de control que se utilizó fue FL WinLab, se encuentra en la computadora, donde se programan los parámetros deseados para el barrido de las mediciones, en éste caso se configuro de 200 – 800 nm.



**Figura 3.19.** Espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS 55.

Al finalizar el barrido de onda los datos son exportados a la computadora para su posterior análisis, las celdas son lavadas con acetona y el proceso se repite para los 5 disolventes.

#### **3.4. Depósito de películas delgadas mediante la técnica de centrifugado**

Para realizar el depósito de películas delgadas se requiere lavar correctamente los sustratos de vidrio ya que no deben presentar ninguna impureza que afecte de manera significativa el comportamiento y estructura de la celda solar orgánica, para ello se desarrollará una metodología de lavado de sustratos con ultrasonido, diseñar y fabricar un dispositivo basado en la técnica de centrifugado para hacer el depósito sobre los sustratos de vidrio previamente lavados, encontrar la velocidad de giro necesaria en el equipo spin coating para el correcto depósito de las películas delgadas.

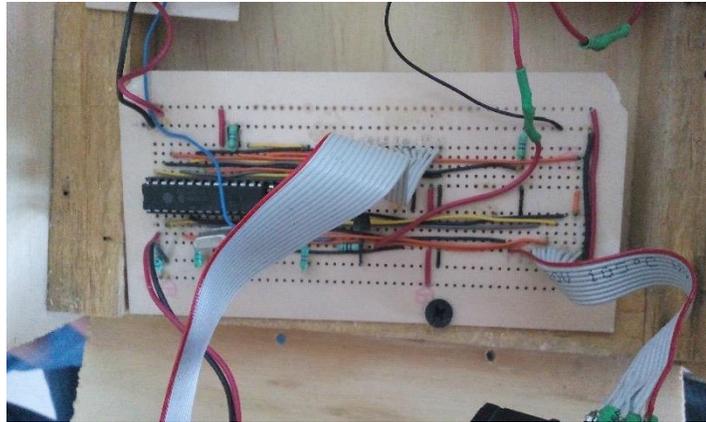
### **3.5. Diseño y fabricación del dispositivo para el depósito de películas delgadas por la técnica de centrifugado spin coating**

La técnica de rotación o centrifugado se emplea ampliamente para el depósito de películas delgadas de diversos materiales, el equipo es sencillo de utilizar y ofrece un sistema de control digital para ajustar los parámetros requeridos para el depósito (Tabla 3.1), además de que no se necesitan condiciones especiales y se pueden hacer depósitos en poco tiempo para el rápido análisis de los datos. Para ser consideradas películas delgadas éstas deben presentar medidas que van desde 1-100 nm, estos materiales han tenido gran aplicación para el desarrollo de dispositivos con diversas funciones (celdas solares, transistores, foto-catalizadores). El éxito de éste tipo de materiales depende ampliamente de las propiedades de las películas, factores como la morfología, estructura, tamaño, composición, nivel de defectos, etc. Y todos estos factores están relacionados directamente con el método empleado para su depósito. La técnica de rotación consiste en depositar un exceso de material sobre un sustrato; posteriormente éste se hace girar a altas velocidades para lograr una distribución equilibrada sobre el sustrato.

A continuación se da una lista de los componentes electrónicos usados en el diseño del sistema de centrifugado.

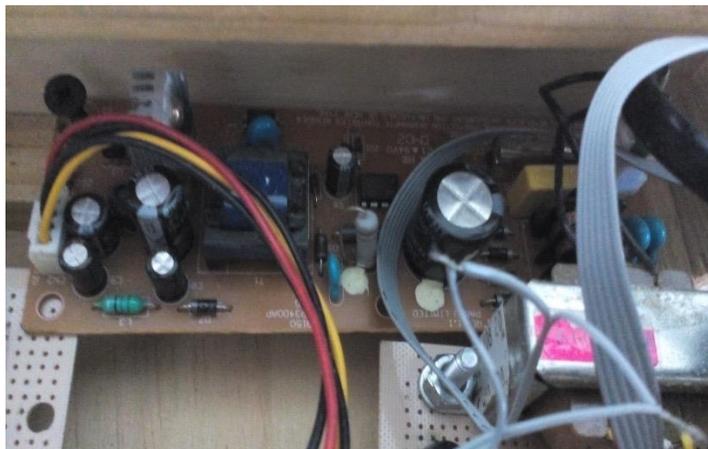
<b>Tabla 3.2. Lista de Materiales del sistema de centrifugado</b>
1.- LCD 16x2
2.- Teclado matricial
3.- Pic 16F876A
4.- Fuente de alimentación 5v
5.- Motor de ventilador para computadora

Para el diseño del equipo para el depósito de películas delgadas se utilizó un pic16f8776a de la familia de microchip (Figura 3.20) donde se realizó la programación correspondiente para determinar la velocidad de giro del motor así como el tiempo y las revoluciones por minuto.



**Figura 3.20.** Sistema de control de Spin Coating.

Para alimentar todos los circuitos y dispositivos electrónicos se utilizó una fuente de alimentación que proporciona 5, 9, 12 v, con esta fuente se alimenta el circuito de control así como el amplificador de voltaje y la pantalla lcd y el teclado matricial, como se ilustra en la Figura 3.21.



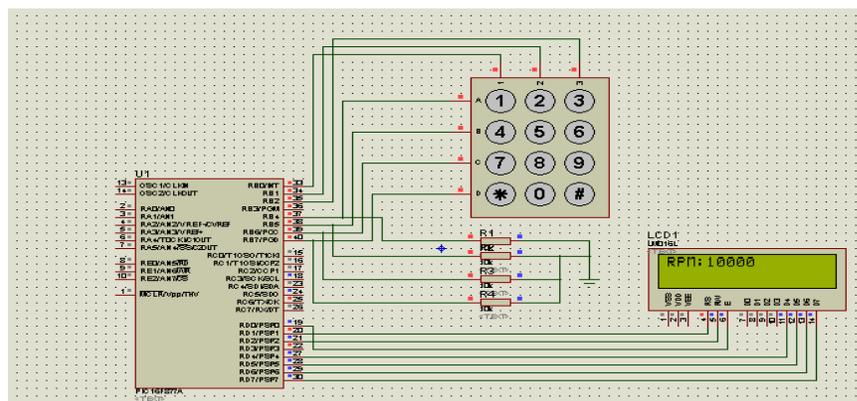
**Figura 3.21.** Fuente de alimentación.

La estructura sobre la que se depositan los sustratos de vidrio se utilizó un motor de ventilador de computadora, como se muestra en la figura 3.22, se modulo el ancho de pulso para generar las velocidades necesarias y el tiempo de giro del motor, las rpm ideales para hacer el depósito son de 5000 rpm.



**Figura 2.22.** Estructura de depósito con ventilador de computadora.

La programación del PIC 16F876A fue en código ccs, para alcanzar las velocidades de giro que el usuario indique en el display y el tiempo de giro. La simulación está hecha en software Proteus para el análisis antes de hacerlo físicamente (Figura 3.23).



**Figura 3.23.** Simulación en Proteus del Pic16f876A para las rpm de giro del spin coating.

### **3.6. Metodología para el lavado de sustratos de vidrio para el depósito de películas delgadas**

El proceso de depósito de películas delgadas inicia con la limpieza de los sustratos de vidrio que van a ser utilizados, es de gran importancia que los sustratos estén en las mejores condiciones de limpieza y lejos de cualquier impureza que pueda afectar a la película que va a ser utilizada para fabricación de celda solar orgánica ya que el sustrato es la parte principal es donde se deposita el semiconductor orgánico. Para ello se lavan cuidadosamente con jabón comercial, se enjuagan vigorosamente con agua normal y agua desionizada.

Los sustratos se ponen en un vaso de precipitado con agua desionizada dentro del equipo de ultrasonido Steren USC-100 y se asignan periodos de 5 minutos, este proceso se repite 4 veces, como se ilustra en la figura 3.24.



**Figura 3.24.** Equipo de ultrasonido para el lavado de sustratos.

Posteriormente se sacan los sustratos y se coloca en el vaso de precipitado acetona, se hace 4 veces con periodos de 5 minutos.

Para finalizar se enjuagan los sustratos con agua destilada y son secados con aire comprimido.

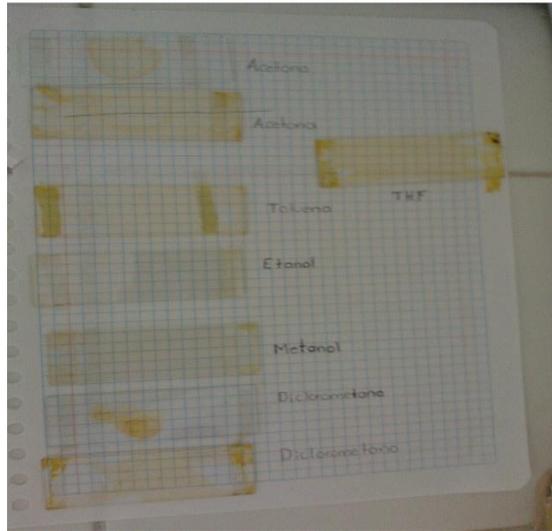
### 3.6.1. Pruebas de depósito de películas delgadas utilizando spin coating

El depósito de películas delgadas fue realizado en el equipo de Spin Coating fabricado en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, se utilizaron 5 disolventes diferentes (cloroformo, diclorometano, metanol, tolueno y THF) verificando la solubilidad de cada disolvente sobre el compuesto y sustratos de vidrio previamente lavados, se encontraron las condiciones adecuadas de giro las cuales fueron de 5000 rpm, como se muestra en la figura 3.25.



**Figura 3.25.-** Depósito de compuesto en Spin Coating

Se depositaron mediante 2 técnicas, cuando el motor del Sping estaba girando y cuando estaba detenido, se depositó el compuesto utilizando una pipeta Pasteur y se colocó cinta adhesiva a los sustratos para evitar que salieran de la base (Fig. 3.26).



**Figura 3.26.-** Depósito de películas con diferentes disolventes.

Las condiciones ideales encontradas para el mejor depósito fueron con una velocidad de giro de 5000 rmp, ésta velocidad se introdujo al spin coating y con ello se logró un depósito de película sobre el sustrato de vidrio mucho más uniforme, esto ayuda a una mejor absorción de luz por parte del semiconductor orgánico, se logró hacer el depósito en diferentes disolventes y diferentes concentraciones, para realizar un análisis de cómo afecta cada uno de los disolventes al semiconductor orgánico, así como la concentración del semiconductor para encontrar los parámetros adecuados y obtener la mayor cantidad de luz absorbida, (Tabla 3.6.1.1).

Tabla 3.3. Comparación de velocidades para el depósito de películas delgadas						
		Velocidad de giro (RPM)				
		1000 RPM	2000 RPM	3000 RPM	4000 RPM	5000 RPM
D i s o l v e n t e s	Tolueno	No se forma correctamente la película además de que su espesor es bastante limitado	El espesor sigue siendo bajo para el análisis de la película delgada	El espesor de la película delgada aún no cumple con las condiciones ideales para su correcto funcionamiento	Las condiciones de giro son adecuadas para el análisis de la película	La formación de la película cumple con las condiciones para su análisis
	Diclorometano	El espesor no es suficiente para hacer un correcto análisis de las mediciones ópticas del semiconductor	El espesor sigue siendo bajo para el análisis de la película delgada y no se expande uniformemente por el sustrato	La velocidad de giro utilizada hace que el semiconductor no se forme correctamente	El espesor de la película es bueno, pero se puede mejorar aumentando la velocidad de giro	La velocidad del dispositivo es correcta para que se extienda por todo el sustrato uniformemente
	THF	No se forma correctamente la película además de que su espesor es bastante limitado	El área de la película en el sustrato no es uniforme	Los parámetros de giro para el depósito de películas no corresponden a los ideales	El espesor de la película es bueno, pero se puede mejorar aumentando la velocidad de giro	Se pueden tomar mediciones adecuadas con estas condiciones de giro
	Cloroformo	La capa del semiconductor depositado en el sustrato de vidrio es muy delgada e inconsistente	El espesor sigue siendo bajo para el análisis de la película delgada	La velocidad de giro utilizada hace que el semiconductor no se forme correctamente	La película se extiende adecuadamente por el sustrato de vidrio	El semiconductor se extiende uniformemente por el sustrato y su espesor es ideal para su análisis
	Metanol	La velocidad en el dispositivo es baja para la correcta formación de la película	El espesor sigue siendo bajo para el análisis de la película delgada	La película formada no es lo suficientemente gruesa para su análisis	El área donde se extiende el semiconductor es adecuada sin embargo el espesor se puede mejorar	El semiconductor se extiende uniformemente por el sustrato y su espesor es ideal para su análisis

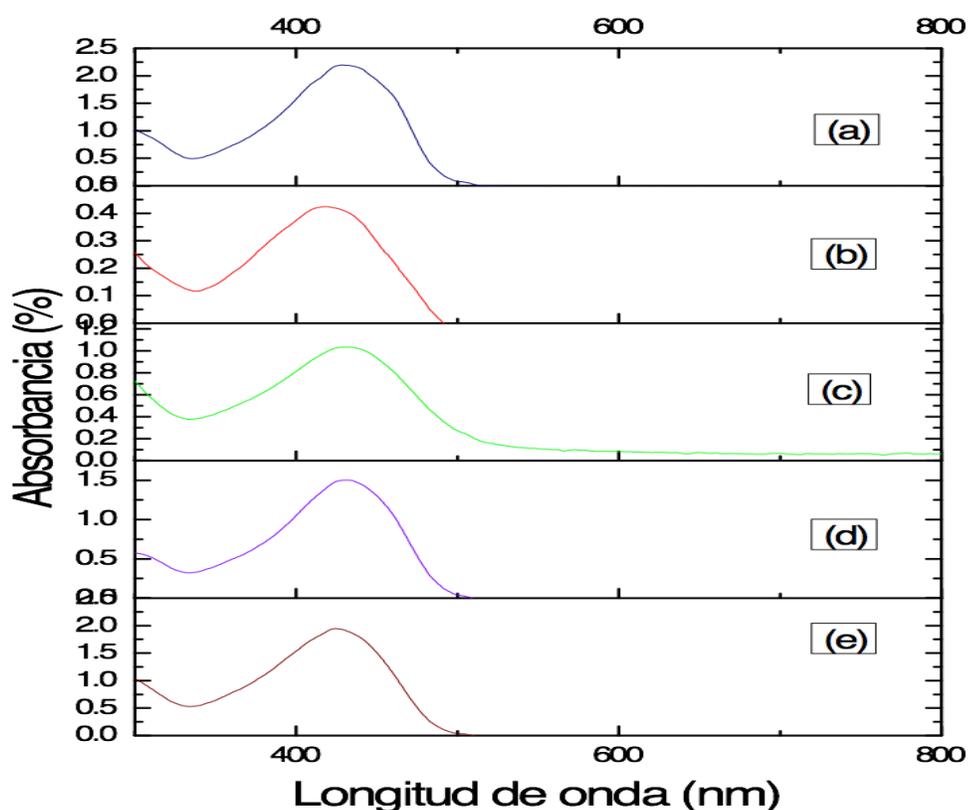
En la tabla 3.3 se muestra una comparación del depósito de películas delgadas utilizando en equipo spin coating, donde se observa las diferentes características de espesor y consistencia a velocidades de depósito en un rango de 1000 rpm hasta 5000 rpm. Utilizando como diferentes disolventes en el proceso de depósito, los cuales fueron: Tolueno, Diclorometano, Metanol, THF y Cloroformo, presentando observaciones en función del disolvente y la velocidad de giro para analizar de manera detallada las diferencias y similitudes encontradas en la formación de las películas.

## **CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En éste capítulo se reportan todos los resultados que se obtuvieron a lo largo del trabajo de investigación, se sintetizaron dos compuestos de tipo imina mediante dos rutas de síntesis, la primera por mecano-síntesis dónde los compuestos fueron denominados IOC2MS y OIC5MS y la segunda ruta por el método convencional, los compuestos fueron denominados OIC2C y OIC5C, se comprobó que se llegó a la obtención de los compuestos utilizando técnicas químicas como la resonancia magnética nuclear de protón (RNM) la cual indicó que se obtuvieron satisfactoriamente los compuestos por las dos rutas de síntesis. Se realizó la caracterización óptica en solución utilizando diferentes disolventes a una misma concentración y variando la concentración del compuesto, esto para sacar los espectros de absorbancia, transmitancia, excitación y emisión. Se encontró que el compuesto OIC5C presenta propiedades fotocromáticas. También se desarrolló el diseño y manufactura de un spin coating; este dispositivo se utilizó para hacer el depósito de películas delgadas mediante la técnica de centrifugado. Finalmente se realizaron nuevamente las mediciones ópticas pero ahora en película delgada para comparar las diferencias que presenta en cuanto al compuesto en solución.

#### 4.1. Resultados de espectros de absorbancia, y transmitancia, emisión y excitación de los compuestos OIC2MS y OIC5MS por ruta mecosíntesis

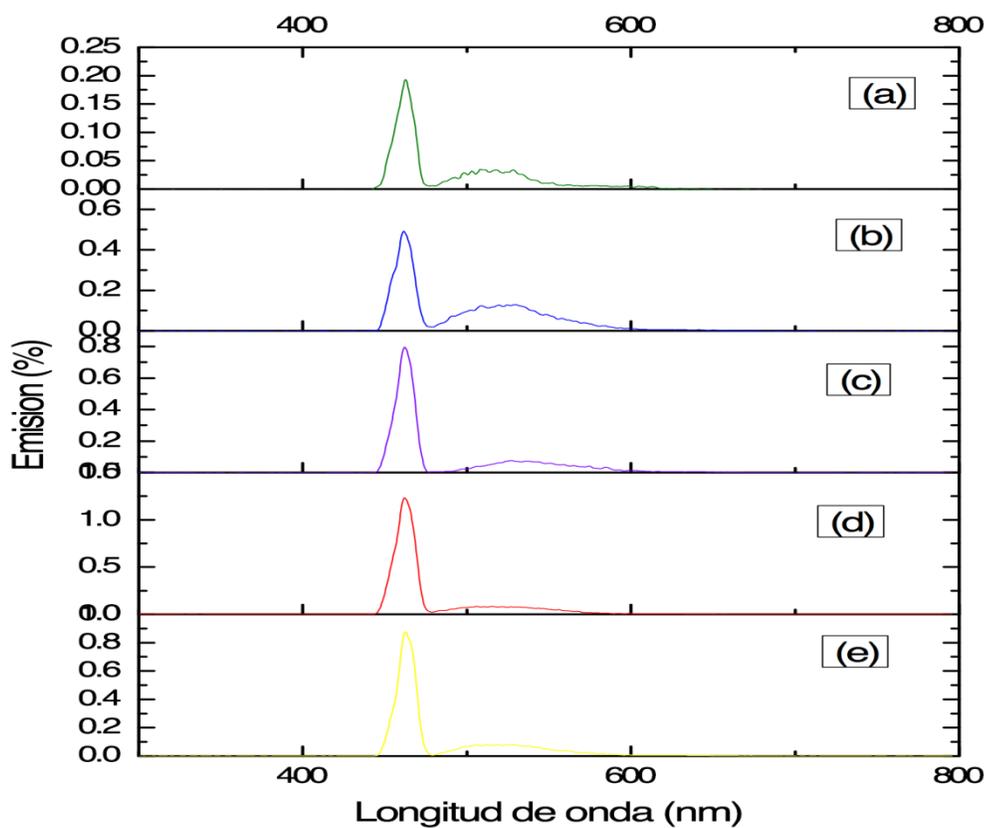
Una vez obtenidos los compuestos OIC2MS y OIC5MS por la ruta de mecosíntesis se procedió a obtener su caracterización óptica en solución, sacando en el equipo Perkin Elmer Lambda XLS (Figura 4.1.) los espectros de absorbancia, transmitancia, excitación y emisión. En la (Figura 4.1.) se observa el espectro de absorbancia del compuesto OIC2MS con una concentración de 1mg/25ml y diferentes disolventes (cloroformo, thf, diclorometano, tolueno y metanol).



**Figura 4.1.** Espectro de absorción del compuesto OIC2MS con una misma concentración pero diferentes disolventes (a) cloroformo, (b) diclorometano, (c) metanol, (d) THF, (e) tolueno.

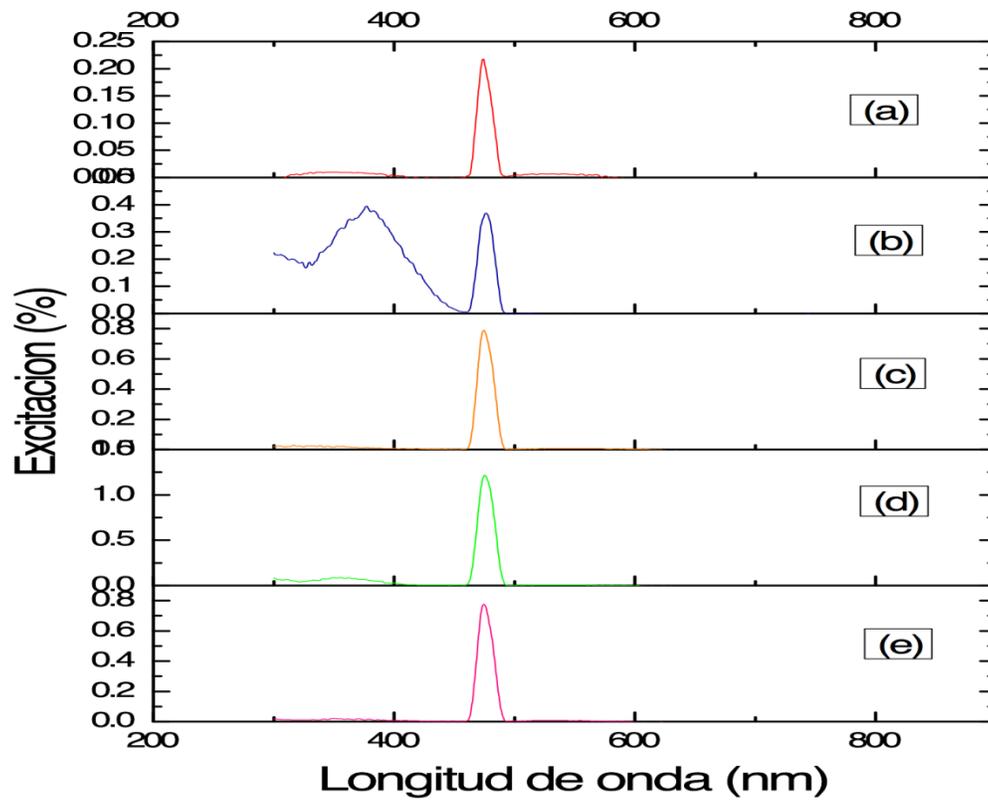
Se puede observar que el porcentaje de absorción varía dependiendo el disolvente utilizado, sin embargo se aprecia que la absorción de energía se encuentra en el rango de 400 nm observando el pico máximo de energía absorbida por el compuesto.

La Figura 4.1.2 muestra los espectros de emisión del compuesto OIC2MS a una concentración de 1mg/25ml y diferentes disolventes, se puede observar que el pico máximo de emisión se encuentra en el rango de 400 -500 nm y varía dependiendo del disolvente utilizado en la solución.



**Figura 4.2.** Espectro de emisión del compuesto OIC2MS con una misma concentración pero diferentes disolventes (a) cloroformo, (b) diclorometano, (c) metanol, (d) THF, (e) tolueno.

El espectro de excitación presente en el compuesto OIC2MS muestra los picos máximos en el rango de 400 -500 nm, como se ilustra en la Figura 4.3.

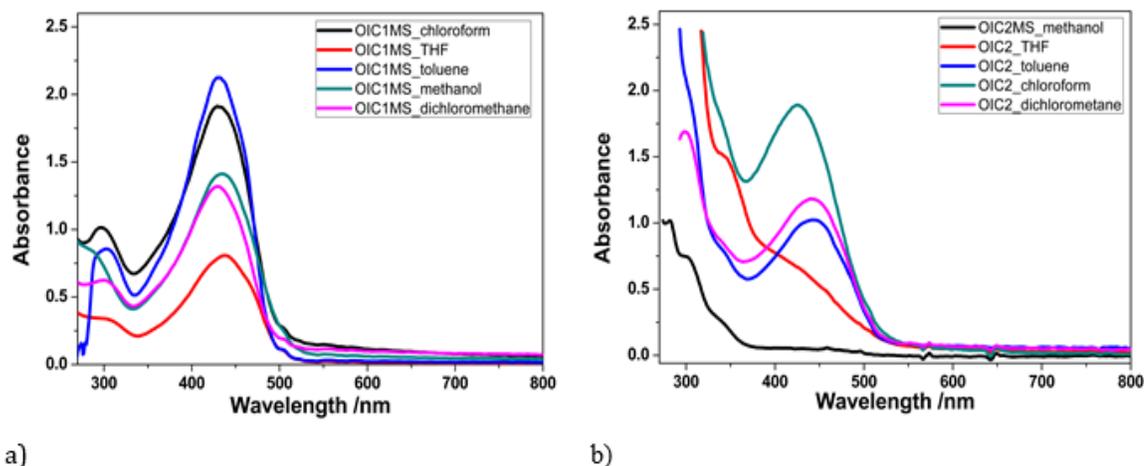


**Figura 4.3.** Espectro de excitación del compuesto OIC2MS con una misma concentración pero diferentes disolventes (a) cloroformo, (b) diclorometano, (c) metanol, (d) THF, (e) tolueno.

## 4.2. Propiedades fotocromicas encontradas en el compuesto OIC5C con cloroformo como disolvente

Las propiedades ópticas de los compuestos fueron analizados en diferentes disolventes (cloroformo, THF, tolueno, metanol, diclorometano) por medio de espectroscopia UV/visible. Los resultados muestran que el compuesto OIC2MS (Figura (4.4 a) muestra una absorción a 430 nm (cloroformo). También se observa que el desplazamiento de las bandas de absorción es muy pequeño cuando los espectros se registran con diferentes disolventes.

Para el compuesto OIC5MS, (Figura 4.4 b), una banda de 425 nm se observó en cloroformo, que corresponden a la  $\pi$ - $\pi^*$  transición en el esqueleto conjugado, y la intensidad de las bandas se reduce en metanol, y también en THF. Curiosamente, la intensidad del pico se incrementó significativamente en cloroformo, y la longitud de onda 425 nm desplazado mejor en tolueno 449 nm. Esta observación es probablemente debido al hecho de que el sistema conjugado interactúa eficazmente con tolueno y aumenta la intensidad de la banda (Coreño, 2015).



**Figura 4.4** Absorción espectros de: a) OIC2MS, y b) OIC5MS en diferentes disolventes con concentración de (0,004 mg / mL).

Tabla 4.2.1. Propiedades ópticas de OIC2MS y OIC5MS en diferentes disolventes (0,004 mg / mL)

SOLVENTE	$\lambda_{\max}$ /nm OIC2MS	Absorción $\epsilon_{\max}$ OIC2MS	$\lambda_{\max}$ /nm OIC5MS	Absorción $\epsilon_{\max}$ OIC5MS
Tolueno	430	2.1	449	1.2
Cloroformo	430	1.9	425	1.8
Metanol	434	1.4	425	0.2
Diclorometano	430	1.3	449	1.5
Tetrahydrofuran	437	0.8	Shoulder at 425	0.75

a) Propiedades fotocromáticas

Se observó el comportamiento fotocromático de OIC5MS después de la exposición directa a la luz del sol el cambio se observó en un tiempo corto de 2.0 min, como se observa en la figura 4.5.



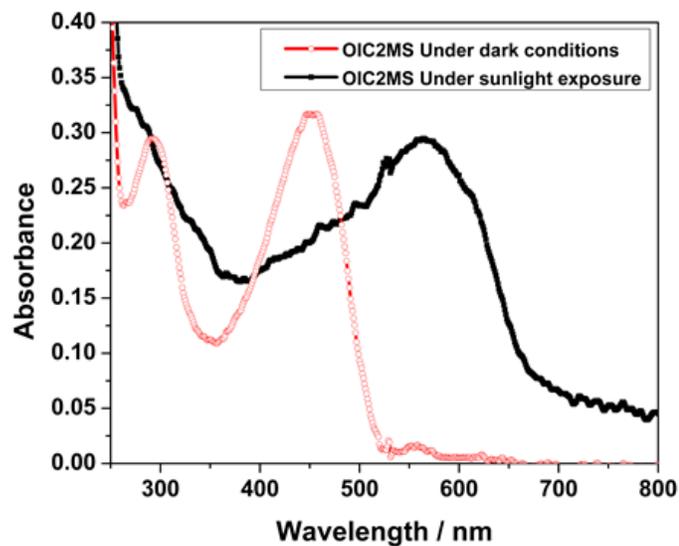
a)



b)

**Figura 4.5.-** Cambio de color de para OIC5MS en cloroformo sobre la exposición a la luz del sol. a) Pálida solución de color amarillo, b) Pálida solución violeta bajo la exposición a la luz del sol durante 2 minutos a temperatura ambiente.

La solución de cloroformo de OIC5MS se volvió a violeta pálido de la amarillo pálido después de la exposición la luz del sol durante un período de 2,0 min, una nueva banda de absorción apareció alrededor de 570 nm como se muestra en la Figura 3.6 (línea continua); Sin embargo, no existe tal de foto-crómico cambio bajo condiciones de oscuridad (véase. Figura 4.6, línea roja). (Coreño, 2015).



**Figura 4.6.** Espectro de absorción de OIC5MS bajo condiciones de oscuridad sin irradiación foto (línea roja-abierta) y el efecto fotocromico de OIC5MS en cloroformo a irradiación de luz solar (línea de color negro sólido) a temperatura ambiente.

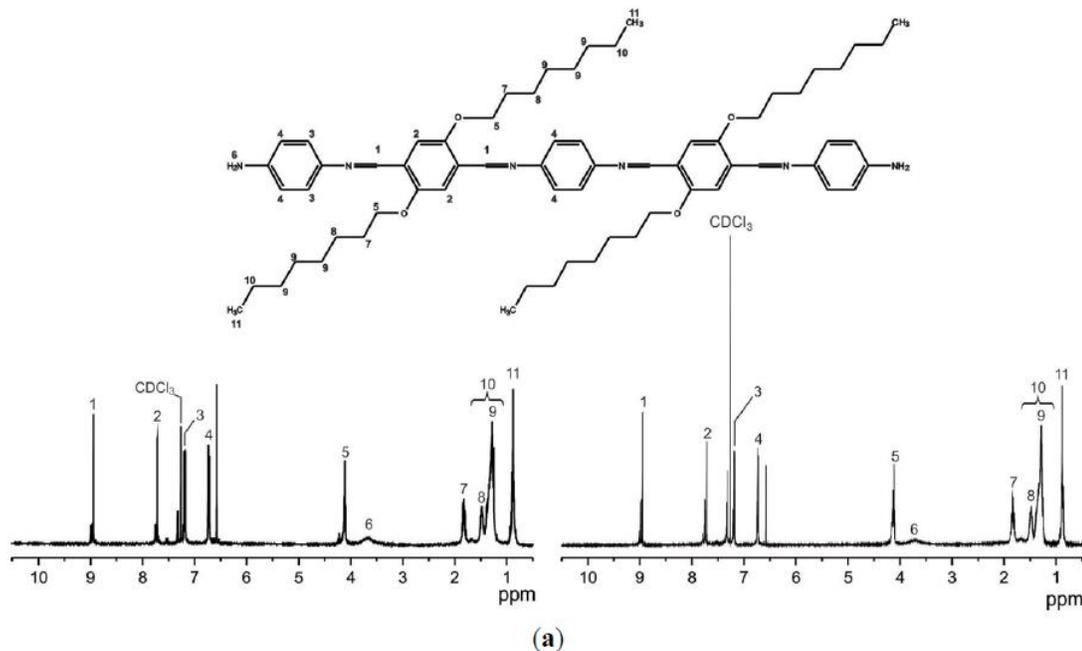
### **4.3. Comparación de los compuestos sintetizados por las 2 rutas**

Existen diversos métodos que se emplean para comprobar la obtención de compuestos orgánicos, las más conocidas son la Espectroscopía Infrarroja, la Espectroscopía Raman y la Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN).

Una vez obtenidos nuestros compuestos por las dos rutas de síntesis se procede a comprobar si realmente se obtuvo la cadena de enlaces que sustenten la formación de dichos compuestos, para ello se realiza una espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), estas mediciones fueron realizadas por la Dra. Rosa Angeles Vázquez García y el Dr. Armando Irvin Martínez Pérez.

#### **4.3.1 Comparación de los compuestos OIC2MS y OIC2C por Resonancia Magnética Nuclear**

La Figura 4.7 muestra el espectro de RMN<sup>1</sup>H medido para el compuesto OIC2MS, una señal ancha que se encuentra en 8.9 ppm que integra para 4 protones, es asignada a los grupos imina (CH=N). Para la señal que esta entre 7.82-6.50 ppm se atribuye al grupo CH de los anillos aromáticos La señal que se observa en 3,71 ppm integra para 4 protones y se asigna grupo NH<sub>2</sub> terminal en la estructura. La señal triplete a 4,20 ppm ( $J = 6,7$  Hz) integra para 8 protones que corresponden al grupo metilenos unido a la  $\alpha$ -oxígeno (CH<sub>2</sub> $\alpha$ -O). Posteriormente la señal de alrededor de 1,90 a 1,20 ppm integra para 48 protones se debe a los grupos metileno alifáticos. Finalmente, la señal a 0,89 ppm que integra para 12 protones corresponde a la terminal -CH<sub>3</sub> en la molécula (Martinez, 2015).



**Figura 4.7** Espectro de RMN de los compuestos OIC2MS y OIC2C (Martinez, 2015).

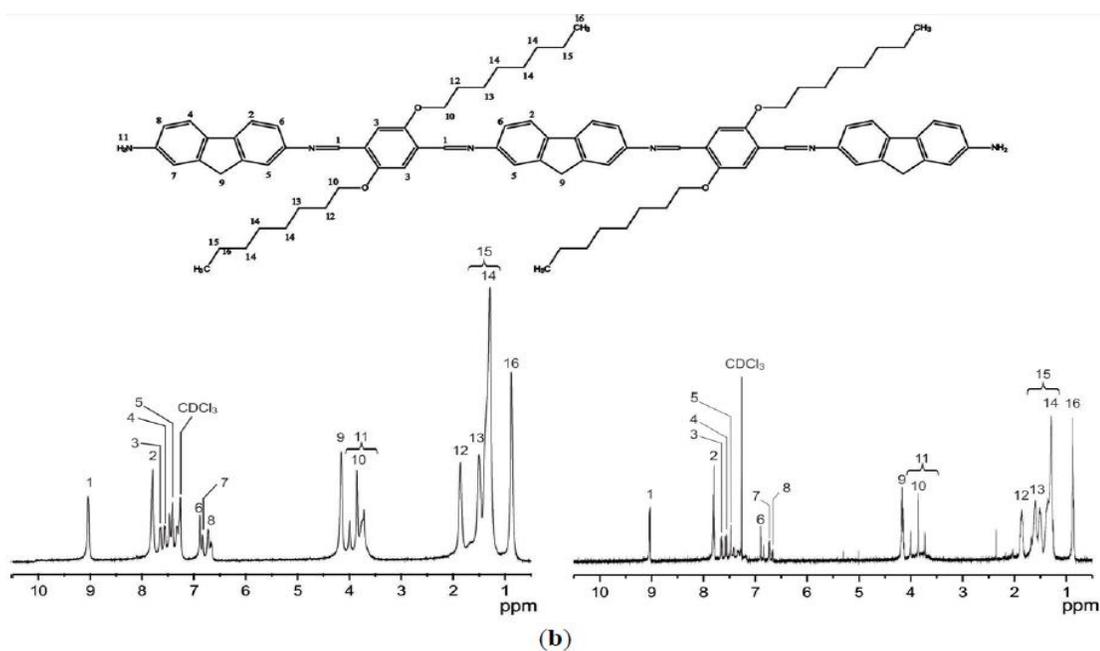
La técnica de Resonancia Magnética Nuclear mostró resultados satisfactorios. El compuesto OIC2MS obtenido por la ruta de mecosíntesis y el compuesto OIC2C sintetizado por la ruta convencional presentan las mismas señales de integración en su estructura por lo que se puede decir de por ambos métodos se obtiene el mismo compuesto.

#### 4.3.1 Comparación de los compuestos OIC5MS y OIC5C por Resonancia Magnética Nuclear

Para el compuesto OIC5MS mostrado en la figura 4.8, la señal amplia detectada en 9.03 ppm (cuatro protones) se asigna a los enlaces de la imina ( $\text{CH}=\text{N}$ ) en la estructura. Las señales de alrededor de 8,00 a 6,5 ppm integra para 22 protones son de la CH de los anillos aromáticos y la señal amplia en 4,16 a 3,54 ppm integra para 18 protones se asigna a la ( $\text{NH}_2$ ), ( $\text{CH}_2\alpha\text{-O}$ ), y los protones de fluoreno que se superponen. Las señales

de alrededor de 1,97 a 1,17 ppm 48 integran para 48 protones son de los grupos metileno alifático. La señal en 0.87 ppm integran para 12 protones, se debe a los terminales de los grupos CH<sub>3</sub> (Martinez, 2015).

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear mostró resultados satisfactorios. El compuesto OIC5MS obtenido por la ruta de mecosíntesis y el compuesto OIC5C sintetizado por la ruta convencional presentan las mismas señales de integración en su estructura por lo que se puede decir de por ambos métodos se obtiene el mismo compuesto.



**Figura 4.8** Espectro de RMN de los compuestos OIC5MS y OIC5C (Martinez, 2015).

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

En este trabajo se reporta que el método de mecanosíntesis resulta ser un método eficiente para la síntesis de semiconductores orgánicos de tipo imina (bis(methanylylidene) bis(2,5-bis(octyloxy)-1,4-phenylene) bis(methanylylidene)-bis(azanylylidene)dianiline(IOC2MS)) y (bis(azanylylidene) bis(methanylylidene) bis(2,5-bis(octyloxy)-1,4phenylene) bis-(methanylylidene) bis(azanylylidene) bis(9H-fluoren-2amine)(OIC5MS) ya que requiere de 16 veces menos tiempo que el método convencional y no se requiere de disolvente para que se realice la reacción lo que reduce su costo de producción, además que las cantidades del compuesto resultante son mayor al 80%. En otras palabras del 100% de materia prima se logra sintetizar el 80% del compuesto semiconductor deseado.

Por otro lado, la síntesis convencional fue realizada para tener como referencia y poder comprar los resultados de la mecanosíntesis. Este método requiere de por lo menos 24 horas para que se realice la síntesis lo que lo hace poco atractivo para la producción en masa.

Se realizó un estudio de las de las propiedades ópticas del compuesto sintetizado por la ruta de mecanosíntesis en función del disolvente. Se probaron 5 disolventes (THF, diclorometano, metanol, tolueno, cloroformo) y se observó que el compuesto OIC5C exhibe propiedades fotocromicas al ser expuesto a la luz solar. Las longitudes de onda que creemos activan este fenómeno en el material están en longitudes de onda corta, cercanas al UV, ya que nos nuestros espectros de excitación muestran un máximo de absorción en longitudes cercanas a 450nm. Esto es causado probablemente por las transformaciones reversibles entre los -isómeros- que absorben dientes longitudes de onda. Para saber que parte de la molécula es responsable del efecto fotocromico sería necesario realizar una Resonancia Magnética Nuclear de Protón in situ, es decir bajo el

efecto fotocromico y comparar las señales con el espectro sin exposición a la luz solar. Es importante resaltar que por los objetivos de este trabajo no se realizó tal estudio.

Se diseñó un sistema de centrifugado capaz de girar a 5, 000 rpm utilizando Micro Controlador PIC16F876A, un motor de ventilador de computadora que trabaja a 9v, un teclado matrcial de 4x4 y un lcd de crstial líquido 16x2. Este sistema no es capaz de realizar una rampa de velocidades lo que provoca que el espesor de la película no sea tan homogénea. Se espera que en el futuro sea posible controlar la rampa de velocidades. Otra variable a mejorar será la forma de sujetar los sustratos de vidrio ya que en los sistemas profesionales son sujetados con vacío y en nuestro caso solo fueron sujetados con cinta. Lo importante de diseñar este sistema es que en la universidad no se contaba con el equipo para hacer este tipo de depósitos de películas delgadas y era indispensable para la fabricación de las celdas. El dispositivo hecho en la universidad mostró ser la solución a nuestro problema y fue posible fabricar celdas solares con espesores de películas de 120 nm +- 20nm.

## **GLOSARIO:**

HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía – Highest Occupied Molecular Orbital
ITO	Oxido de Indio Estaño – Indium Thin Oxide
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía – Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OFET	Transistor Orgánico de Efecto de Campo – Organic Field Effect Transistor
THF	Tetrahidrofurano
UV-VIS	Ultravioleta visible
CB	Banda de conducción-Conduction Band
Eg	Gap energético – Band gap
VB	Banda de valencia
LEDs	Diodos Emisores de Luz– Light Emitting Diodes
OLEDs	Diodos Orgánicos Emisores de Luz – Organic Light Emitting Diodes
FET	Transistor de efecto de campo- Field Effect Transistor
$V_{SG}$	Voltaje entre la puerta y la fuente en un transistor de efecto de campo
$V_{SD}$	Voltaje entre la fuente y sumidero en un transistor de efecto de campo
$V_{SG}$	Voltaje entre el sumidero y la puerta en un transistor de efecto de campo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.

## **APÉNDICE A:** Código fuente PIC16F876A

```
#include <16f876.h>

#fuses XT,NOWDT,NOPROTECT,NOLVP,NOCPD,NOPUT,NOBROWNOUT

#USE delay(clock=4000000)

#include <lcd.c>

#define use_portb_kbd TRUE

#include <kbd.c>

#use standard_io(a)

#byte kbd_port_b = 8

#byte lcd_port_c = 8

void main(){

set_tris_C(0b00000000);

char a,kant='0'; // a valor ingresado de teclado , kant el valor anterior de teclado

char PWMH=0,PWML=0; // SEMIPERODO ALTO Y BAJO

kbd_init(); // inicializar el keypad

port_b_pullups(TRUE); // activamos el pull-ups

lcd_init();

//port_b_pullups(TRUE);

printf(lcd_putc," SPIN COATING...");
```

```

delay_ms(1000);

while(true){          // bucle infinito que siempre consulta el teclado keypad

a=kbd_getc();        // obtiene el valor del keypad y guarda el valor en k

if(a=='\0') a=kant;   // si no se pulsa tecla usara el valor 0

                        // el valor anterior

if((a=='*')||(a=='#'))

a='0';                // si se pulsa * O # se asigna un valor cero a k

kant=a ;

a=a-48 ;              // esto convierte el valor de k en valor numerico

PWMH=a*28;           // semiperiodo alto

PWML=255-PWMH;       // semiperido bajo

for(PWMH;PWMH>0;PWMH--){

OUTPUT_HIGH(PIN_A0);

}

for(PWML;PWML>0;PWML--){

output_low(PIN_A0);

}

}

}

}

```

## Bibliografía

- Acosta, M., & Cervantes, P. (2005). Preparación y caracterización de películas de películas delgadas de sulfuro de cobre sobre vidrio usando baño químico. 7.
- Agrisuelas, J. (2008). *Síntesis y caracterización de polímeros electrocatalíticos en sistemas multicapas*. Valencia.
- Aguilar, R. (2011). Low cost instrumentation for spin-coating deposition of thin films in an undergraduate laboratory .
- Aleman, K. (2013). *Study Of Charge Carrier Transport in Organic Semiconductors*. Tonatzintla, Puebla.
- Barbero, C. (2005). Polímeros conductores y semiconductores. 13.
- Barbosa, O., & et, a. (2012). Celdas solares orgánicas como fuente de energía. *Acta Universitaria*.
- Bentacourt, L., & V., S. (2006). Absorción óptica y dependencia de la brecha de energía con la temperatura en monocristales del sistema  $[\text{Cd}]_{1-x} [\text{Mn}]_x [\text{In}]_2 \text{S}_4$ . *Revista mexicana de física*.
- Blanco, R. (2010). *Diseño, síntesis y estudio de polímeros conjugados funcionalizados*. Madrid.
- Blogtometría. (2013). *Lentes fotocromáticas*. Obtenido de Lentes fotocromáticas: <http://www.blogtometria.com/tag/lentes-fotocromaticas/>
- Bolivar, F. (2007). *Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de al, si y de al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR Sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12 %Cr)*. Madrid.

- Cabriales, R. (2011). Luminiscencia en plúmeros semiconductores. *Programa Doctoral en Ingeniería de materiales*, 5.
- Carillo, J., & Morales, J. (2009). *Estudio para la electrificación con energías alternativas utilizando celdas fotovoltaicas para electrificar el poblado de cañada colorada, municipio de Apaxco, Estado de México*. México, D.F.
- Casalas, S., & et, a. (s.f.). *Quimica-Biologia-12-13*. Obtenido de Quimica-Biologia-12-13: <https://quimica-biologia-12-13.wikispaces.com/C%C3%A9lulas+fotovoltaicas+org%C3%A1nicas>.
- Chamorro, W. A., & Urrego, S. (2012). Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro. *Revista Elementos*.
- Chávez, M. (2012). *Proyecto de factibilidad para el uso de paneles solares de generación fotovoltaica de electricidad*. Riobamba, Ecuador.
- Coreño, O. (2015). Synthesis of photocromic oligophenylenimines: Optical and computational studies. *Molecules*.
- Cortés, M. (2006). *Síntesis y caracterización de polímeros vía radicales libres usando xantatos*. Pachuca de Soto, Hidalgo.
- endesaeduca. (s.f.). [www.endesaeduca.com](http://www.endesaeduca.com). Recuperado el 18 de 08 de 2015, de [www.endesaeduca.com](http://www.endesaeduca.com)
- Flores, V. (2006). *Oligo y poliminas con espaciadores alifáticos de diferente longitud entre anillos aromáticos. mecanosíntesis y caracterización. con aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos*. Pachuca, Hidalgo.
- García, G. (2005). *Estudio de la degradación por radiación ultravioleta de la mezcla poliestireno de alto impacto y policarbonato*. México, D.F.

- Garcia, G. (2012). *Semiconductores orgánicos pi-conjugados basados en tiofeno. un estudio teórico*. jaen.
- García, M. (2013). Síntesis y caracterización de películas delgadas semiconductoras. 7.
- Gerling, L. (2012). Fabricación de celdas solares orgánicas de pequeña molécula y su caracterización mediante mediciones de intensidad de luz variable.
- Gonzales, C. (2009). *Fabricación de Películas Delgadas por Spin-Coating*.
- Guerra, D. (2010). *Dispositivos fotovoltaicos basados en polímeros conjugados*. México, D.F.
- Jaramillo, F. (2007). Semiconductores organicos de facil procesamiento para transistores de efecto de campo. *Scientia et Technica Año XIII*,, 53-57.
- Jaramillo, L. M. (2002). *Química Orgánica General*. Santiago de Cali.
- Jardines, A. (2015). *Estudio de propiedades ópticas de nuevos compuestos orgánicos de tipo oligoiminas obtenidos por el método de mecanosíntesis para aplicaciones en celdas solares*. Pachuca de Soto, Hidalgo.
- Jarzabeck, B., & et, a. (2006). Optical Studies of Aromatic Polyazomethine Thin Films. *ScienceDirect*.
- Lastras, A., Ramírez, G., & Montejano, J. (2006). Una técnica fotoluminiscente para la medición de coeficientes de absorción óptica de semiconductores. *Revista Mexicana de Física*.
- Maldonado, J. (2006). Energía sustentable: Celdas fotovoltaicas orgánicas. *Centro de Investigaciones en Óptica*.

- Martínez, A. (2012). *Mecanosíntesis y síntesis convencional de nuevos sistemas de tipo oligofenileniminas y estudio de sus propiedades para su potencial aplicación en optoelectrónica*. Pachuca de Soto, Hidalgo.
- Martínez, A. (2012). *Mecanosíntesis y síntesis convencional de nuevos sistemas conjugados de tipo oligofenileniminas y estudio de sus propiedades para su potencial aplicación en electrónica*. Pachuca.
- Martínez, A. C. (2015). Synthesis of photocromic oligophenylenimines: Optical and Computational Studies. *Open Access*, 16.
- Martinez, A. I. (2015). Synthesis of Photochromic Oligophenylenimines: Optical and Computational Studies. *Molecules*, 16.
- Medina, I. (2009). *Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación*. Aguascalientes .
- Medina, L. A. (2009). Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. 6.
- Nieto, E. F. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín de la sociedad Española*, 14.
- Oelerich, J. (2011). How to find out the density of states in disordered organic semiconductors. *Physical review letters*, Marburg, Germany.
- Peralta, D. (2009). *Estudio de fluorescencia excitada por absorción de dos fotones en polímeros conjugados orgánicos altamente eficientes*. León, Guanajuato.
- Pérez, E. (2013). Fuente alterna de energía renovable: Celdas solares orgánicas. *Entreciencias*.

- Piedras, J. (2010). *Propiedades ópticas de materiales orgánicos; fotocromismo en compuestos de tipo diariletenos y fotoluminiscencia en copolímeros modificados*. Francia.
- Piriz, I. (2013). *Energía solar térmica y fotovoltaica aislada para pequeñas comunidades en Perú*.
- Pivrikas, A. e. (2007). A Review of Charge Transport and Recombination in Polymer/Fullerene Organic Solar Cells. *Wiley InterScience*, 20.
- Ponce, R. (2013). *Semiconductores orgánicos basados en oligotiofenos tetracianosustituidos: Estudio Espectroscopico, Electroquímico y Téorico*. Malaga, España.
- quantum. (2012). *quantum.cucei.udg.mx*. Recuperado el 19 de 08 de 2015, de [quantum.cucei.udg.mx](http://quantum.cucei.udg.mx)
- Sanchez, J. (2006). *Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente*. Zaragoza.
- Sumano, J. (2012). *Diseño y construcción de un sistema de seguimiento fotovoltaico*. Huajupan de León, Oaxaca.
- Tesisuson. (2014). *Tesisuson*. Obtenido de Tesisuson: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21199/Capitulo2.pdf>
- Travis, L. y. (2005). Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology.
- Vallejo, W. (2011). *Desarrollo de materiales fotovoltaicos usados como ventana óptica en celdas solares*. Bogotá, Colombia.

Vazquez, R. A. (s.f.). *Mecanosíntesis: síntesis en estado sólido de compuestos orgánicos nitrogenados de tipo imina*. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Materiales y Metalurgia. Carretera Tulancingo Km. 4.5. Col. Carboneras, C. P. 42184, Pachuca.

### **Trabajos a futuro**

La fabricación de la celda solar orgánica utilizando los semiconductores sintetizados y mencionados en este trabajo de tesis, así como el mejoramiento del dispositivo spin coating para el depósito de las películas delgadas.

### **Trabajo presentado en congresos**

Presentación de poster en el Congreso Nacional Universitario en Tecnologías de la Información y Comunicación (CONUTICS). Con título Manufactura de dispositivo para el depósito de películas delgadas de tipo imina para el estudio de sus propiedades ópticas y eléctricas.

Artículo publicado en la revista “TÓPICOS DE INVESTIGACIÓN DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES”, (2014), en el artículo denominado **ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DE COMPUESTOS DE TIPO OLIGOFENILEMINAS CONJUGADAS CON APLICACIONES EN CELDAS SOLARES**, pp. 164-169.