



REPORTE FINAL DE ESTADÍA

Iván Uriel Salinas García

Estudio del cambio de la conductividad a causa de la degradación de las películas de PEDOT: PSS



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



VERACRUZ
GOBIERNO
DEL ESTADO



SEV
Secretaría
de Educación



DET
Dirección de Educación
Tecnológica del Estado
de Veracruz

SEMSyS
Subsecretaría de Educación
Media Superior y Superior

TÉCNICO SUPERIOR UNIVERSITARIO EN NANOTECNOLOGÍA ÁREA MATERIALES

Estudio del cambio de la conductividad a causa de la
degradación de las películas de PEDOT: PSS

REPORTE FINAL DE ESTADÍA

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

TSU EN NANOTECNOLOGÍA
ÁREA MATERIALES

Iván Uriel Salinas García

ASESORES DE PROYECTO:

Dra. Emilia Olivos Lagunes

Dr. Jairo César Nolasco Montaña

AGRADECIMENTOS

Primeramente, le quiero agradecer al Centro en Investigación en Micro y Nanotecnología por recibirme en sus instalaciones. De igual forma al doctor Jairo por aceptarme dentro de su grupo de investigación y asignarme un proyecto. A mi asesora, la doctora Emilia, por recomendarme el centro y hacer el primer contacto. A mis compañeros (Aldo, Perla y Enrique) por guiarme y enseñarme todo lo necesario para poder hacer tanto el trabajo experimental, así como investigación y redacción de mi reporte.

Le quiero también dar las gracias a mi madre Karina por darme la oportunidad de hacer la estancia en la ciudad de Veracruz y por darme los ánimos para seguir adelante. Por último, pero no menos importante, a mis amigos y a mi novia Filida por darme todo el apoyo emocional necesario para llevar esta nueva vida en un entorno totalmente diferente.

RESUMEN

Los polímeros conductores son una nueva clase de compuestos que se comenzaron a sintetizar hace un par de décadas. Estos materiales tienen características tanto ópticas, eléctricas y mecánicas que les da una potencial aplicación en la electrónica. El poli (3,4-etilendioxitiofeno) y poli (estiren sulfonato), también conocido como PEDOT: PSS es un polímero catiónico que presenta propiedades promisorias como buena conducción de la electricidad, flexibilidad, resistencia al calor, alta transparencia y capacidad de proceso húmedo. Gracias a que este polímero puede ser dispersado en un solvente, es posible depositarlo en forma de películas delgadas. No obstante, el PEDOT: PSS sufre modificaciones estructurales importantes a causa de la exposición al ambiente que resultan en una oxidación o cambios conformacionales. Esto tiene como consecuencia degradación de las propiedades eléctricas. En este trabajo se depositó PEDOT: PSS mediante la técnica de *spin coating* sobre sustratos de vidrio de 2.5 x 2.5 cm a 4500 rpm con un tratamiento térmico a 120°C. La deposición resultó en películas de 63.69 nm (espesor calculado) con una conductividad (σ) de $\sim 1 S \cdot cm^{-1}$. Los sustratos se caracterizaron eléctricamente con la técnica de 4 puntas para medir el cambio de la resistencia de hoja y conductividad durante 20 días. Aquí se analiza la variación de σ y la tendencia que presenta a través del tiempo.

Contenido

AGRADECIMENTOS.....	3
RESUMEN	4
Índice de figuras	6
Índice de tablas	7
Índice de ecuaciones	7
CAPÍTULO 1. Introducción.....	8
1.1 Los polímeros	8
1.1.1 Introducción a los polímeros	8
1.1.2 Clasificación de los polímeros	8
1.1.3 Polímeros conductores	11
1.1.4 PEDOT	12
1.1.5 PEDOT: PSS	13
1.1.6 Técnica <i>spin coating</i>	14
1.1.7 Etapas del spin-coating.....	15
1.1.8 Factores que afectan el grosor de la película.....	16
1.1.9 Fundamento teórico para calcular el grosor de las películas.....	17
1.1.10 Aplicaciones de la técnica del spin coating	19
1.1.11 Creación de películas delgadas de PEDOT: PSS.....	19
1.1.12 Caracterización de las películas delgadas de PEDOT: PSS.....	21
1.1.13 Técnica de 4 puntas (<i>4 point method</i>)	21
1.1.14 Fundamento teórico para calcular la resistividad y conductividad de una película.....	22
1.2 Planteamiento del problema	24
1.3 Objetivos	24
1.3.1 Objetivos generales.....	24
1.3.2 Objetivos específicos	24
1.4 Definición de variables.....	25
1.5 Hipótesis.....	25
1.6 Justificación del proyecto	25

1.7	Limitaciones y alcances	25
1.7.1	Limitaciones.....	25
1.7.2	Alcances	26
1.8	Centro de investigación Micro y Nanotecnología (Microna).....	26
1.8.1	Misión	26
1.8.2	Visión.....	26
1.8.3	Campo de investigación de Microna	26
CAPÍTULO 2. Metodología		27
CAPÍTULO 3. Desarrollo del proyecto		30
3.1	Materiales y equipo.....	30
3.2	Preparación y limpieza de los substratos	31
3.3	Preparación del PEDOT: PSS	31
3.4	Deposición del PEDOT: PSS.....	32
3.5	Tratamiento de las películas	33
3.6	Medición de la resistividad	33
CAPÍTULO 4. Resultados y conclusiones		35
4.1	Caracterización eléctrica.....	35
4.2	Recomendaciones finales.....	37
4.3	Trabajos a futuro	38
4.4	Conclusiones	38
Referencias		39

Índice de figuras

<i>Figura 1:</i>	<i>Estructura de los polímeros.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 2:</i>	<i>(a) Estructura química del MDOT (b) EDOT y (c) PEDOT.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 3:</i>	<i>Estructura química del PEDOT (catión) y el PSS (anión) formando el PEDOT/PSS</i>	<i>14</i>
<i>Figura 4:</i>	<i>Etapas del spin-coating o recubrimiento por rotación</i>	<i>16</i>
<i>Figura 5:</i>	<i>Espesor de las películas de PEDOT: PSS en relación con la velocidad de rotación (Kosarev et al., (2017)).....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 6:</i>	<i>Esquema de la prueba de cuatro puntas</i>	<i>22</i>

<i>Figura 7: Determinación del factor de corrección (Correction factor CF) conociendo el valor a y S (Sze & Ng, 2006)</i>	23
<i>Figura 8: Diagrama de FPP</i>	23
<i>Figura 9: Valores de S (distancia entre las puntas) y d (longitud de sustrato)</i>	23
<i>Figura 10: Centro de investigación en Micro y Nanotecnología</i>	27
<i>Figura 11: Spin coater</i>	29
<i>Figura 12: Circuito de la prueba de 4 puntas</i>	29
<i>Figura 13: multímetros utilizados</i>	30
<i>Figura 14: Jumpers macho-hembra (arriba), y macho-macho (abajo)</i>	30
<i>Figura 15: Fuente de poder regulada</i>	31
<i>Figura 16: Limpieza de los sustratos</i>	31
<i>Figura 17: Agitación del PEDOT: PSS</i>	32
<i>Figura 18: proceso de la deposición a) preparación b) fijación del sustrato c) deposición de PEDOT: PSS d) rotación por 60 s</i>	32
<i>Figura 19: Recocido de las películas de PEDOT: PSS</i>	33
<i>Figura 20 Puntas enumeradas</i>	34
<i>Figura 21: mediciones en 3 partes del sustrato en a) semana 1 b) semana 2 c) semana 3 y forma de colocar las puntas (d)</i>	34
<i>Figura 22: Resistencia de hoja las películas de PEDOT: PSS</i>	35
<i>Figura 23: Conductividad normalizada de las películas de PEDOT: PSS</i>	36
<i>Figura 24: Comparación entre estudios propios (línea negra) y lo reportado por kee et. al (2018) (línea roja)</i>	36
<i>Figura 25: Desgaste de la película</i>	37
<i>Figura 26: Perfilómetro óptico</i>	38

Índice de tablas

<i>Tabla 1: Polímeros conductores más conocidos y sus abreviaturas (Balint et al., 2014)</i>	11
<i>Tabla 2: Etapas del proyecto</i>	28

Índice de ecuaciones

<i>Ecuación 1: fórmula para el espesor de película</i>	18
<i>Ecuación 2: Fórmula de la resistividad de una película</i>	22
<i>Ecuación 3: Fórmula de la conductividad</i>	24

CAPÍTULO 1. Introducción

1.1 Los polímeros

1.1.1 Introducción a los polímeros

Los polímeros son una parte muy importante de nuestra vida diaria, no podríamos imaginar actualmente un mundo sin ellos. Estos consisten en una gran cantidad de moléculas pequeñas, llamadas monómeros que están enlazadas las unas a las otras para formar largas cadenas. La palabra polímero es derivada del griego *poly* que significa muchos y *meros* que significa partes. Por lo anterior, los polímeros tienen un gran peso molecular (alrededor de 10,000-1,000,000 g/mol) y consisten en muchas unidades estructurales (monómeros) unidas por enlaces covalentes.

El uso de los polímeros a gran escala se remonta a la Segunda Guerra Mundial. En esa época no había tantos materiales disponibles para la producción en masa, la construcción y la elaboración de ropa. La alza de la demanda de productos manufacturados indujo la necesidad de emplear nuevos materiales. Los polímeros están en todos lados, ropa fabricada con fibras sintéticas, vasos de polietileno, la fibra de vidrio, bolsas, pegamentos y sartenes (Namazi, 2017).

1.1.2 Clasificación de los polímeros

La primera clasificación que podemos hacer de los polímeros es la siguiente:

- Naturales: son los que están presentes en la naturaleza, tanto en el reino animal como vegetal. Como ejemplos están el algodón (constituido a partir de la celulosa), proteínas y ácidos nucleicos, el hule (que viene de los árboles) y la lana.
- Sintéticos: son aquellos fabricados por el hombre, se emplean tanto en lo textil, la construcción, la aeronáutica, la medicina y la electrónica. El ejemplo más conocido son las tuberías de PVC (Policloruro de vinilo) (Gómez, 2020)

También podemos clasificarlos por el tipo de reacción de formación:

- **Polímero de adición:** en esta reacción se utilizan monómeros con dobles ligaduras y la reacción se lleva en 3 etapas principales. La primera etapa consiste en convertir a la molécula en una especie activa la cual puede ser un catión, un anión, un complejo de coordinación o un radical libre. Para que esto ocurra es necesario de un iniciador el cual generalmente es un peróxido dada la facilidad que tiene de formar radicales libres. Posterior a esto se forma un dímero el cual continúa siendo una especie activa, por lo que sigue reaccionando, haciendo que la reacción se extienda y forme una cadena. La reacción finaliza con la unión de dos radicales que no se regeneran y se consumen. Otra de las formas en que una reacción se consume es por el acoplamiento, es decir dos cadenas se juntan y al mismo tiempo se inactivan. Estas reacciones son muy rápidas, requieren una concentración baja de especies activas y son altamente exotérmicas. Un ejemplo de polímero de adición es el polietileno.
- **Polímero por pasos:** la polimerización por pasos utiliza dos monómeros diferentes con grupos funcionales en los dos extremos, que terminan reaccionando para dar como resultado un polímero. A diferencia de la reacción de adición el cambio es bastante lento, yendo de tardar unas cuantas horas hasta varios días, esto es debido a que la reacción requiere de una energía de activación muy alta por lo que se utilizan elevadas temperaturas y catalizadores para acelerar la reacción. Por ejemplo, si reaccionan algunas diamidas con ácidos dicarboxílicos se lleva a cabo una polimerización formando fibras hechas de macromoléculas que contienen combinaciones de átomos parecidos a los enlaces peptídicos en la proteína de seda. Cuando estas fibras se estiran se forma lo que es comúnmente conocido como nylon (Gamboa Suárez, 2018).

Conforme al tipo de monómeros que forman la cadena, los polímeros se clasifican como homopolímeros y copolímeros:

- Los homopolímeros son macromoléculas formadas por la repetición de unidades de monómeros iguales. Como ejemplo de homopolímeros naturales tenemos a la celulosa y el caucho. Por el lado de los sintéticos tenemos al polietileno y el PVC (policloruro de vinilo).

- Los copolímeros también son macromoléculas, pero con la diferencia de que están compuestas de dos o más unidades monómeras distintas. Generalmente se ocupan dos o tres monómeros diferentes. Como ejemplos tenemos a la seda (como natural) y a la baquelita (como sintético) (Calvillo, 2011).

Según Calvillo (2011), la morfología de los compuestos poliméricos se clasifica en:

- Polímeros lineales: no hay más ramas que no sean los grupos que no están a los lados del monómero.
- Polímeros ramificados: existen cadenas más o menos largas que son iguales a la cadena principal.
- Polímeros entrecruzados: se considera cuando las ramificaciones se relacionan entre ellas de forma que unen toda la molécula y la convierten en una macromolécula.
- Polímeros estrella: caso peculiar en el que 3 o más cadenas poliméricas parten de un mismo punto de inicio.
- Polímeros peine: cadenas laterales que tienen una longitud similar entre ellas.
- Polímeros escalera: compuestas de manera cíclica.



Figura 1: Estructura de los polímeros

1.1.3 Polímeros conductores

Estos materiales se producen desde hace algunas décadas. Actualmente existen más de 25 sistemas de polímeros conductores (ver *Tabla 1*). Los polímeros conductores tienen buenas propiedades tanto ópticas como eléctricas además de que tienen una gran relación conductividad/peso e incluso pueden hacerse biocompatibles, biodegradables y porosos. Asimismo, otras ventajas de estos materiales es que sus propiedades pueden alterarse y controlarse mediante estimulación (electricidad, luz, pH) aún después de ser sintetizado.

Estos polímeros combinan las propiedades de los metales y los polímeros convencionales con la flexibilidad del proceso y la sencillez de su síntesis. Las primeras investigaciones sobre polímeros conductores resultaron de observar que la conductividad del poliacetileno, un polímero que a lo mucho es semiconductor, pero que aumentó 10 millones de veces cuando se oxidó con vapores de yodo. El fenómeno anterior se le llamó dopaje, y es una pieza clave de que estos materiales puedan conducir electricidad ya que únicamente a través de este proceso es que los polímeros pueden tener una alta conductividad. Sin embargo, el poliacetileno presenta varias desventajas como que es muy inestable en presencia del aire y es difícil de sintetizar. Es por ello por lo que se buscaron polímeros con mejores propiedades y es ahí donde aparecen los poliheterociclos, que son un grupo de polímeros conductores que son estables y que tienen una gran capacidad de conducir la electricidad. En esta familia están incluidos todos los polímeros conductores que se estudian actualmente, por ejemplo, polipirrol, polianilina y politiofenos (Balint et al., 2014).

Tabla 1: Polímeros conductores más conocidos y sus abreviaturas (Balint et al., 2014)

NOMBRE	ABREVIATURA
Polipirrol	PPy
Polianilina	PANI
Poli (3,4-etilendioxitiofeno)	PEDT, PEDOT
Politiofeno	PTh
Politiofeno-vinileno	PTh-V
Poli (2,5-tienilenevinileno)	PTV
Poli (3-alquiltiofeno)	PAT
Poli(p-fenileno)	PPP
Sulfuro de poli-p-fenileno	PPS

Poli(p-fenilenvinileno)	PPV
Poli(p-fenileno-tereftalamida)	PPTA
Poliacetileno	Pac
Poli(isotianafteno)	PINT
Poli(α -naftilamina)	PNA
Poli azuleno	PAZ
Polifurano	PFu
Poliisopropeno	PIP
Polibutadieno	PBD
Poli (3-octiltiofeno-3-metiltiofeno)	POTMT
Poli (p-fenileno-tereftalamida)	PPTA

1.1.4 PEDOT

Como se mencionó anteriormente los polímeros conductores son únicos ya que combinan propiedades optoelectrónicas, termoeléctricas, mecánicas, eléctricas, fotovoltaicas y lumínicas. El poli (3,4-etilendioxitiofeno) PEDOT (o PEDT) ha sobresalido entre los polímeros conductores gracias a su gran capacidad de conducir electricidad, su transparencia en el espectro visible y su gran estabilidad en condiciones ambientales en comparación con otros polímeros.

La conductividad del PEDOT ha sido aumentada hasta 6259 S cm^{-1} para películas delgadas y 8797 S cm^{-1} para monocristales. Estos valores son de gran importancia ya que solo se encuentran una unidad debajo de los metales con mayor conductividad como la plata y el cobre.

La historia del PEDOT comienza con el poliacetileno el cual, como ya se mencionó, es muy inestable en presencia del aire. Asimismo, este material es poco procesable, es por ello su imposibilidad para ocuparse en la industria. Para el caso de la inestabilidad en el sistema de electrones π en su estado dopado, los investigadores agregaron heteroátomos que pudieran donar electrones, por ejemplo, el nitrógeno o el azufre, ya sea en la cadena principal o como sustituyente en forma de heterociclos.

Los investigadores del Departamento Central de Investigación alemán Bayer comenzaron a buscar polímeros conductores de interés industrial. En un principio fracasaron en el intento de estabilizar el poliacetileno y los polipirroles, entonces centraron sus esfuerzos en los tiofenos sustituidos con monoalcoxi y 3,4-dialcoxi en un intento de aumentar su estabilidad. Por otra parte, investigaron el uso de estructuras de anillos bicíclicos para reducir su impedimento estérico.

Posteriormente intentaron sintetizar el 3,4-metilendioxitiofeno (MDOT) pero no resultó viable ya que no pudieron aislar una cantidad suficiente del monómero. Tiempo después se interesaron por el 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), su éxito no tardó en llegar. Más adelante se polimerizó con un reactivo oxidante, para este caso el cloruro de hierro (III) dando como resultado el poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). Este nuevo material por sus propiedades fue ocupado al poco tiempo en los condensadores (Gueye et al., 2020).

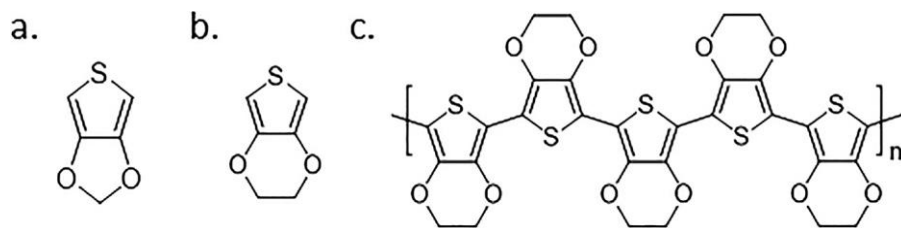


Figura 2: (a) Estructura química del MDOT (b) EDOT y (c) PEDOT

1.1.5 PEDOT: PSS

En un principio el PEDOT presentó propiedades prometedoras como una buena estabilidad tanto en el aire como en el agua. No obstante, el PEDOT es un material negro, insoluble e infusible, mientras que el PEDOT sintetizado por vía electroquímica solo se podía formar en sustratos conductores. A causa de esto se buscaron alternativas para su procesamiento. Los investigadores de Bayer tuvieron un gran descubrimiento tiempo después durante una colaboración con científicos de Agfa que estaban en la búsqueda de un recubrimiento antiestático para películas fotográficas. El material que utilizarían como material antiestático sería la sal de sodio de poliestirensulfonato (PSSNa) que tenía una dependencia de la humedad de su conductividad. Al oxidar el monómero EDOT con persulfatos y polimerizar en presencia de PSS en agua, tuvieron como resultado una dispersión acuosa de PEDOT estabilizada con PSS⁻ como un contra anión. Este nuevo material mostró una gran estabilidad por lo que se comenzó a utilizar tanto en la industria como en la investigación académica (Gueye et al., 2020). Cuando el PEDOT: PSS se encuentra en solución acuosa forma estructuras muy similares a las micelas. Esto es debido a que el PEDOT es hidrofóbico por lo que se va al núcleo del complejo y los aniones PSS se posicionan alrededor formando algo parecido a una micela (Zabihi et al., 2015).

La conductividad eléctrica del PEDOT: PSS se debe principalmente a los electrones deslocalizados π sin su estructura química y a la presencia del poliestireno sulfonado (PSS). A causa de lo anterior este material tiene propiedades de conducción eléctrica e iónica, también mecánicas ($E \approx 1.2$ GPa), ópticas ($T > 90\%$), buena flexibilidad, capacidad de proceso húmedo, estabilidad térmica y alta conductividad (Quirós-Solano et al., 2016) (Wen & Xu, 2017) (Rwei et al., 2019). Gracias a estas características puede ser utilizado para varias aplicaciones, entre las que destacan la electrónica portátil, pantallas flexibles, paneles táctiles, celdas solares, celdas inteligentes, recubrimientos antiestáticos, condensadores y LEDs orgánicos (Rwei et al., 2019).

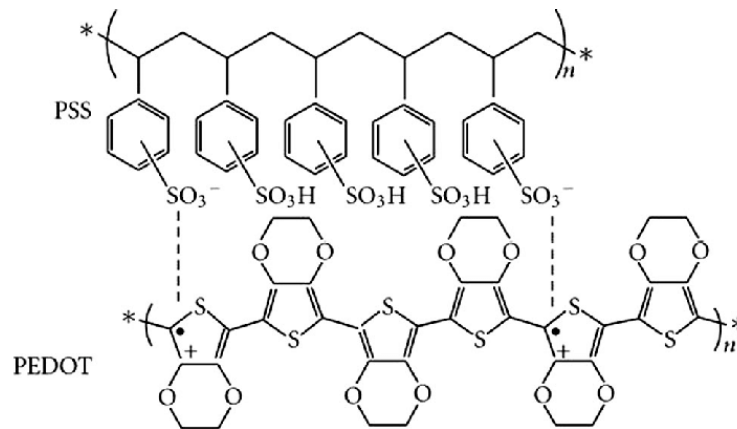


Figura 3: Estructura química del PEDOT (catión) y el PSS (anión) formando el PEDOT/PSS

1.1.6 Técnica *spin coating*

El recubrimiento por rotación es una técnica ampliamente utilizada para depositar películas delgadas homogéneas (del orden de micrómetros o nanómetros) de materiales orgánicos sobre sustratos planos. Generalmente se deja caer un poco del material de recubrimiento (normalmente en estado líquido) sobre el centro del sustrato que se encuentra estático o que está rotando a una velocidad baja. Posteriormente se hace girar al sustrato a la velocidad deseada y el material de recubrimiento se esparce debido a la fuerza centrífuga.

El dispositivo que se utiliza para esta técnica se llama recubridor por rotación (*spin coater*) o simplemente *spinner*. El dispositivo sigue girando, haciendo que el material salga por los bordes del sustrato hasta que se alcanza el espesor de película deseado. El espesor y otras características del recubrimiento dependen de la

velocidad angular o el número de rotaciones por minuto (rpm) y el tiempo de giro. La viscosidad y la concentración del material de recubrimiento (que está en solución) también influyen en el grosor del sustrato (Mustafa & Jameel, 2021) .

Por ejemplo, si se habla de aplicaciones del recubrimiento por rotación en las celdas solares, se puede decir que el *spin coating* es una técnica importante para la obtención de películas de varias capas y con un grosor mínimo para fines de investigación, es decir, para reproducirse a escala pequeña. Entre sus ventajas se encuentra que es una técnica muy rápida, fácil y reproducible para crear micro y nano capas (Zabihi et al., 2015).

1.1.7 Etapas del spin-coating

El proceso del recubrimiento por rotación puede separarse en 4 etapas principales, deposición, aceleración, *spin-off* y evaporación (*Figura 4*). Las primeras 3 etapas ocurren de forma consecutiva, por otro lado, la última etapa se desarrolla durante todo el proceso. Las últimas 2 etapas determinan el grosor de la película controlando el flujo y la evaporación. A continuación, se dará una descripción más detallada del proceso:

- Deposición: se coloca en el sustrato en el recubridor para posteriormente dejar caer sobre la superficie el recubrimiento. Cuando el sustrato no está girando, se le llama deposición estática. En esta, la cantidad del material depositado depende del tamaño del sustrato y de la viscosidad de la solución del recubrimiento. Por otro lado, está la deposición dinámica, la solución se dosifica mientras el sustrato se encuentra rotando a baja velocidad (alrededor de 500 rpm) para evitar el desperdicio de material del recubrimiento. La dispersión del material es resultado de la fuerza centrífuga.
- Spin-up (aceleración): el sustrato comienza a girar hasta alcanzar la velocidad deseada. En esta etapa el fluido es expulsado de la superficie del sustrato a causa de la fuerza centrífuga a su vez ocasionada por la velocidad y aceleración de rotación. El grosor de la capa se ve afectado por la velocidad y el tiempo de rotación del sustrato.
- Spin-off: se inicia una vez que el sustrato alcanza una velocidad constante. Las fuerzas de viscosidad del líquido controlan el ritmo de adelgazamiento de la película. A través de esto el fluido se extiende en el sustrato y los bordes de este desaparecen a medida que la película se adelgaza.

- **Evaporación:** este es el paso final en la deposición de la película. Esta fase ocurre durante todo el proceso de recubrimiento y es causada por la rotación del sustrato. La evaporación del solvente determina el ritmo de adelgazamiento de la película. Si el proceso de evaporación de la película es muy largo, el recubrimiento resultante será muy grueso, en consecuencia, se tendrá que aumentar la concentración y la viscosidad de la solución. Por ello es importante que la solución se evapore a temperatura ambiente (Mustafa & Jameel, 2021).

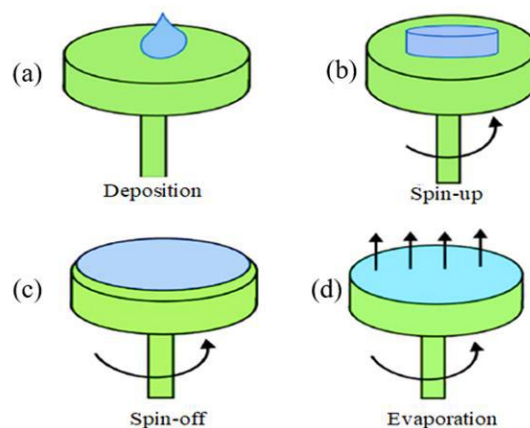


Figura 4: Etapas del spin-coating o recubrimiento por rotación

1.1.8 Factores que afectan el grosor de la película

Las 3 principales variables para considerar son:

- **Velocidad de giro:** se mide en revoluciones por minuto (rpm). La velocidad de rotación afecta la cantidad de fuerza centrífuga aplicada sobre el material en solución, así como sus características y de igual forma la velocidad del aire sobre la resina.
- **Aceleración:** el cambio de velocidad a lo largo del proceso influye en las propiedades de la película recubierta. La resina comienza a secarse en la primera parte del centrifugado por lo que es importante controlar la aceleración. En ciertos procesos el 50% de los solventes de la resina se perderán a causa de la evaporación por lo que se recomienda ajustar la aceleración del dispositivo en 1 rpm/s.

- **Tiempo de rotación:** relacionado con el grado de secado de la resina líquida. El secado esta dado por las características del líquido (volatilidad del solvente) además del aire que rodeó a la muestra mientras se rotaba a gran velocidad (Mustafa & Jameel, 2021).

1.1.9 Fundamento teórico para calcular el grosor de las películas

Mustafa & Jameel (2021) utilizan para el estudio teórico las coordenadas cilíndricas (z , r y θ) con el origen ubicado en el centro de rotación y r girando con el plano con una velocidad angular ω , y z perpendicular al plano. Para un fluido newtoniano, el equilibrio entre las fuerzas centrífugas por unidad de volumen y la viscosidad esta expresado por:

$$-\eta = \left[\frac{d^2v}{dz^2} \right] = \rho r \omega^2 \quad (A)$$

Donde η es la viscosidad absoluta, v es la velocidad en el sentido de r y ρ es la densidad del fluido.

Al usar la siguiente condición $\frac{\partial v}{\partial z} = 0$ en $z = h$

$$V = \frac{1}{\eta} \left(\rho \omega^2 r h z - \frac{1}{2} \rho \omega^2 r h z^2 \right) \quad (B)$$

El flujo radial q por unidad de longitud de la circunferencia está dada por la siguiente expresión matemática:

$$q = \int_0^h v(z) dz = \frac{\rho \omega^2 r h^2}{3\eta} \quad (C)$$

La ecuación de la continuidad está expresada como:

$$r \left[\frac{\partial h}{\partial t} \right] = \frac{\partial (r q)}{\partial r} \quad (D)$$

Si se sustituye la ecuación C en la ecuación D se pueden tener la siguientes expresiones:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K \left(\frac{1}{r} \right) \frac{\partial (r^2 h^3)}{\partial r} \quad \text{donde } K = \frac{\rho \omega^2}{3\eta} \quad (E)$$

La solución especial de la ecuación de continuidad (D), antes de tener la solución general es mostrada a continuación. La ecuación depende del tiempo únicamente.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = 3Krh^2 \frac{\partial h}{\partial r} - 2kh^3 \quad (F)$$

Desde el inicio la película es homogénea por lo que h no depende de r , entonces $\frac{\partial h}{\partial r} = 0$ por lo que queda como:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -2kh^3 \quad \text{o también} \quad \frac{\partial h}{\partial h^3} = -2K\partial t \quad (G)$$

Integrando la ecuación G con las condiciones frontera de $t = 0$, $h = h_0$

$$h_t = \frac{h_0}{\sqrt[2]{1 + 4h_0^2 K t}} = \frac{h_0}{\sqrt[2]{1 + \frac{4h_0^2 \rho \omega^2 t}{3\eta}}}$$

Ecuación 1: fórmula para el espesor de película

Dónde

- h_t = Espesor final de la película (m)
- h_0 = Espesor inicial de la película (m)
- ρ = Densidad del líquido $\left(\frac{kg}{m^3} \right)$
- ω = Velocidad angular $\left(\frac{rev}{min} \right)$
- t = Tiempo de centrifugado (s)
- η = Viscosidad del líquido (Pa · s)

1.1.10 Aplicaciones de la técnica del spin coating

El *spin coating* o recubrimiento por rotación se ha utilizado para la fabricación de películas delgadas. No obstante, esta técnica también se utiliza para la fabricación de dispositivos electrónicos, por ejemplo: celdas solares, detectores, circuitos integrados, los discos magnéticos utilizados en el almacenamiento de datos, DVD y CD ROM, recubrimientos de pantallas planas, entre otros. Por otra parte, el spin-coating igual se utiliza para la fabricación de estructuras a nanoescala (puntos cuánticos o nanotubos de carbono), películas aislantes para la producción de microcircuitos, etc. (Mustafa & Jameel, 2021).

1.1.11 Creación de películas delgadas de PEDOT: PSS

El método de recubrimiento por rotación ha sido una de las técnicas con mayor relevancia para la deposición de polímeros orgánicos. El material conocido como poli (3,4-etilendioxitiofeno) o también llamado PEDOT es una clase de polímero insoluble muy conductor que cuando es dopado con poli (ácido sulfónico de estireno) (PSS) en agua forma una dispersión ideal para la elaboración de películas delgadas (Diah et al., 2016). Las características de la película resultante dependen de factores como la concentración entre el material polimérico y su solvente (por ejemplo, agua o alcohol isopropílico IPA), además de la velocidad de rotación. Por ejemplo, se puede apreciar la *Figura 5*, la relación entre la velocidad de rotación y el grosor de las películas de PEDOT/ PSS (Kosarev et al., 2017).

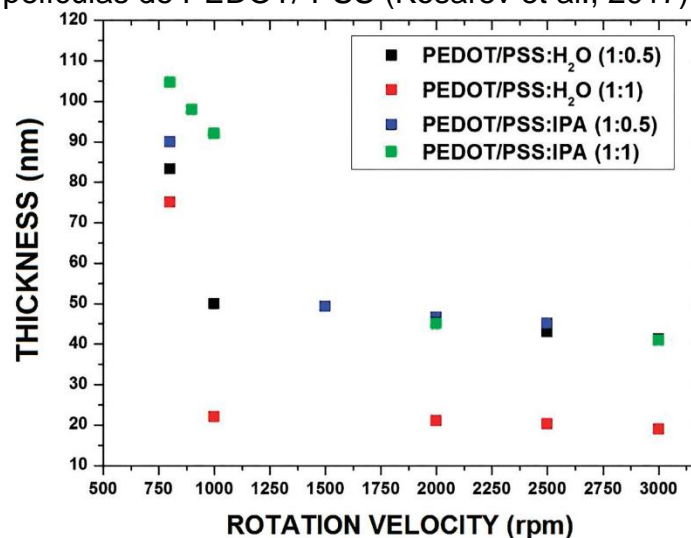


Figura 5: Espesor de las películas de PEDOT: PSS en relación con la velocidad de rotación (Kosarev et al., (2017))

Las películas de PEDOT: PSS tienen una alta conductividad eléctrica y una buena capacidad de trabajo, por lo que son utilizadas como electrodos conductores transparentes (TCE) o materiales transportadores de huecos (HTM) en las celdas solares (Chang et al., 2017). Por ejemplo, el PEDOT: PSS se aplica sobre electrodos de óxido de indio y estaño (ITO) para aplicaciones en celdas solares orgánicas (OPV). Esta aplicación se hace por medio de la técnica de recubrimiento por rotación a partir de una solución acuosa, que forma películas con baja cristalinidad en su estructura y baja uniformidad morfológica por lo que se le tiene que dar un tratamiento térmico adicional (recocido) (Del-Oso et al., 2018). Por ello la distribución y morfología de los componentes de la películas de PEDOT: PSS depende de que pasos se siguieron para depositar la película y de que tratamiento se le dio posterior a la deposición (Zabihi et al., 2015). Por otra parte, se ha detectado que después de cierto tiempo la película sufre una separación de fases haciendo regiones con gran cantidad de PSS (polímero no conductor) que en consecuencia terminan por reducir la conductividad eléctrica (Del-Oso et al., 2018).

Por otro lado, las películas de PEDOT: PSS (1:25 % en peso) depositadas en sustratos de vidrio por el método de recubrimiento por rotación tienen una conductividad muy pobre (alrededor de 1 S/cm) por la mala conexión entre las cadenas de PEDOT. En consecuencia, se le tiene que dar otro tipo de tratamientos. Entre ellos se encuentran agregar compuestos orgánicos como dimetilsulfóxido, etilenglicol y polietilenglicol al PEDOT: PSS (Tian et al., 2021) (Chang et al., 2017). El incremento de la conductividad de las películas delgadas de PEDOT: PSS puede ser explicado a la supresión parcial de los segmentos de PSS y al acomodamiento del PEDOT en redes tridimensionales.

La estructura de las películas de PEDOT: PSS juega un papel importante en varias de sus propiedades como lo son la transparencia, la conductividad eléctrica y la función de trabajo. La estructura molecular de las películas de este material consiste en segmentos amorfos del anión PSS, estructuras tipo *core-shell* del PEDOT: PSS y clústeres e islas de PEDOT en forma lineal. Cuando el secado de las películas se hace en condiciones al aire libre, no existen una división clara entre las fases amorfa y cristalinas, por lo que las cadenas de PEDOT se distribuyen al azar en las películas de PEDOT: PSS. Posterior a un tratamiento térmico de 100 a 120°C por 10 a 20 minutos se comienzan a formar clústeres tipo *core-shell* de PEDOT: PSS con un diámetro aproximado de ~40 nm que es cercano al valor del grosor de la película (Chang et al., 2017).

No obstante, existe una degradación en las películas de PEDOT: PSS después de cierto tiempo. Según Kee et al. (2019) los materiales conjugados π usualmente son afectados por varias condiciones ambientales como el oxígeno, la luz y la humedad. Además, agrega que el deterioro de las propiedades eléctricas del PEDOT: PSS

está ligado a la estragos que puede causar la absorción de agua en la conformación. Por otra parte, Yun et al. (2020) menciona que la exposición al aire ocasiona la formación de enlaces del tipo $S - O_x$ en el PEDOT y el crecimiento de los enlaces $C - N_x$. Esto tiene como consecuencia la variación de la relación de la parte aislante del polímero (PPSH, PSS⁻, PEDOT oxidado) con la parte que conduce la electricidad.

1.1.12 Caracterización de las películas delgadas de PEDOT: PSS

Chang, et al caracteriza la estructura de las películas de PEDOT: PSS con espectros de dispersión Raman. La densidad de los portadores libres (densidad de corriente) de las cadenas de PEDOT en las películas del material PEDOT: PSS se conocen ajustando un espectro de transmitancia mediante el modelo de Drude y un método de matriz de transferencia. La función de trabajo se puede calcular por medio de la espectroscopía de emisión de fotoelectrones. La hidrofilia y la rugosidad de la superficie de las películas de PEDOT: PSS se miden utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) y un sistema de imágenes de *ángulo* de contacto.

1.1.13 Técnica de 4 puntas (*4 point method*)

El medidor de cuatro puntas (FFP por sus siglas en inglés) es una herramienta utilizada para la medición de la resistividad de un material electrónico como lo puede ser un semiconductor, como el silicio (Si), el germanio (Ge), arseniuro de galio (GaAs), así como material metálico en película delgada que se utilice en dispositivos electrónicos.

Como su nombre lo dice, la FFP se compone de 4 sondas (ver la *Figura 6*): las dos exteriores son utilizadas para la medición de la intensidad (en Amperios) y las 2 interiores se utilizan para medir el voltaje (en Voltios). Para conocer las características del material que se está midiendo es necesario medir el valor de resistividad para cierta área y su espesor. También se pueden obtener otros indicadores como el tipo de dopaje (positivo o negativo) y la movilidad electrónica (Waremra & Betaubun, 2018).

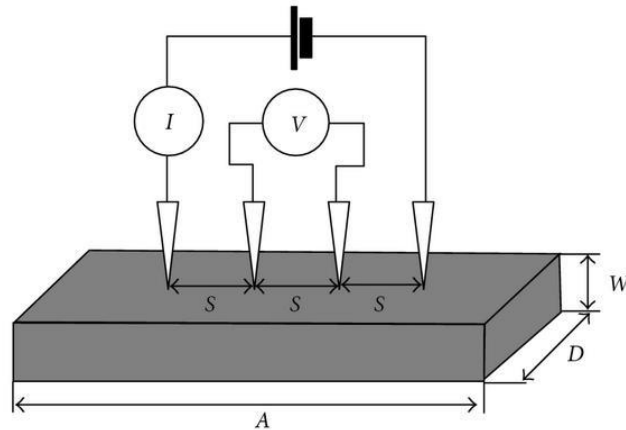


Figura 6: Esquema de la prueba de cuatro puntas

1.1.14 Fundamento teórico para calcular la resistividad y conductividad de una película

Para una película delgada de espesor W más pequeña que a y d (las dimensiones del sustrato donde se deposita la película) la resistencia de hoja R está expresada por la siguiente ecuación:

$$R_s = \frac{V}{I} CF \quad \text{dada en } \Omega \quad (H)$$

Dónde CF es el factor de corrección mostrado en la Figura 7 . Entonces la resistividad está dada por la siguiente expresión:

$$\rho = R_s W \quad \text{expresada en } \Omega \cdot \text{cm} \quad (I)$$

Sustituyendo la ecuación H en la ecuación I nos da como resultado la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{V}{I} CF \cdot W$$

Ecuación 2: Fórmula de la resistividad de una película

En la Gráfica 2, en el límite cuando $d > S$, donde S es el espacio entre las puntas, el factor de corrección se reduce a $\pi/\ln(2) = 4.54$

Para conocer el CF en la tabla es necesario dividir el valor de d (una de las longitudes de la superficie del sustrato como el mostrado en la Ilustración) entre la longitud de las puntas S . Posteriormente hay que buscar en el eje de las abscisas a que valor de CF corresponde el valor de la división de d/S (Sze & Ng, 2006).

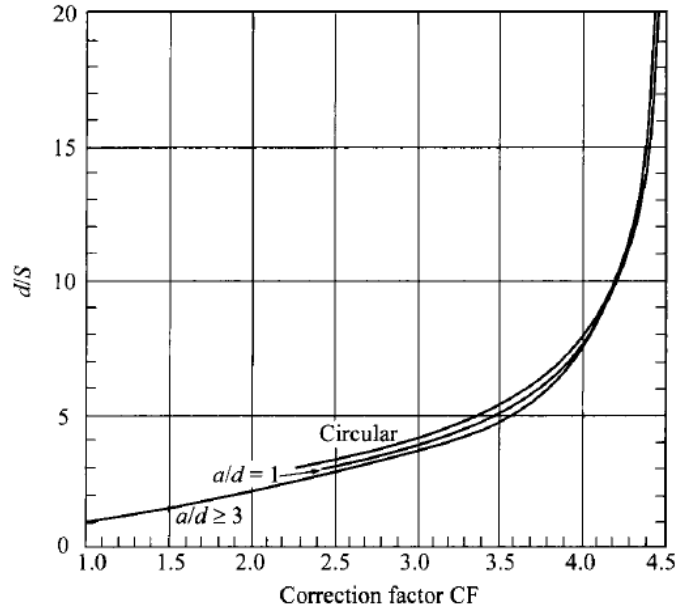


Figura 7: Determinación del factor de corrección (Correction factor CF) conociendo el valor a y S (Sze & Ng, 2006)

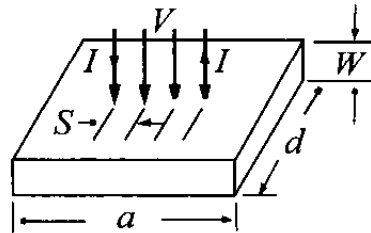


Figura 8: Diagrama de FPP

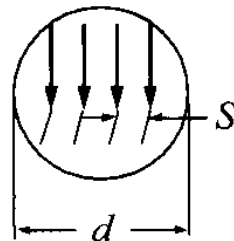


Figura 9: Valores de S (distancia entre las puntas) y d (longitud de sustrato)

El concepto de resistividad define que tanta resistencia impone un material al paso de una corriente eléctrica dada y está representado con la letra griega ρ . La conductividad es el inverso de la resistividad y se representa con la letra griega σ . Matemáticamente lo podemos expresar de la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Ecuación 3: Fórmula de la conductividad

Donde σ es la conductividad expresada en $S \cdot cm^{-1}$ y ρ es la resistividad está expresada en $\Omega \cdot cm$ (Heaney, 2003) (Sze & Ng, 2006).

1.2 Planteamiento del problema

Los paneles solares de películas orgánicas se degradan rápidamente debido a los factores ambientales. El material PEDOT: PSS es un compuesto orgánico que es ampliamente utilizado en los recubrimientos de dispositivos electrónicos, por ejemplo, celdas solares. En el siguiente estudio se busca medir la variación de conductividad causada por la degradación de las películas de PEDOT: PSS preparadas por la técnica de recubrimiento por rotación (*spin coating*).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos generales

Medir la variación de conductividad debido a la degradación en las películas delgadas del polímero PEDOT: PSS (poli (3,4-etilendioxitiofeno) y poliestirensulfonato) depositadas por la técnica de recubrimiento por rotación sobre sustratos de vidrio común.

1.3.2 Objetivos específicos

- Investigación bibliográfica sobre el PEDOT: PSS, *spin coating* y la técnica de 4 puntas.
- Diseño del experimento basado en la literatura.
- Limpieza de sustratos.
- Deposición por spin-coating.
- Medición de la conductividad y resistencia de hoja por la técnica de 4 puntas.
- Interpretación y análisis de resultados.

1.4 Definición de variables

- Variable dependiente: el cambio de la conductividad en las películas delgadas de PEDOT/ PSS.
- Variable independiente: degradación debido a factores ambientales (humedad y temperatura), desgaste de las películas a causa de las mediciones, reacomodamiento del anión PSS.

1.5 Hipótesis

Es posible que diversos factores causen una degradación en el material polimérico conductor PEDOT/PSS lo cual tiene como consecuencia una disminución de su conductividad.

1.6 Justificación del proyecto

Los polímeros conductores han presentado desde hace unas décadas una nueva alternativa para sustituir a los conductores inorgánicos tradicionales ya que presentan propiedades muy interesantes, como alta conductividad, ligereza y flexibilidad. El PEDOT: PSS es un polímero conductor iónico utilizado para fabricar películas delgadas que puede ser dispersado en agua y depositado en forma de película, sin embargo, su conductividad se reduce con el tiempo debido a varios factores, por ejemplo: ambientales, desgaste de las películas, o reacomodamiento de la estructura del PEDOT/PSS.

1.7 Limitaciones y alcances

1.7.1 Limitaciones

- Errores durante la medición de la conductividad por el método de 4 puntas.
- Condiciones ambientales no controladas (variación en la temperatura y humedad).
- No es posible conocer con exactitud el espesor de las películas de forma empírica.

1.7.2 Alcances

- Fabricación de las películas a escala laboratorio.
- Mediciones de la conductividad sobre sustratos pequeños.
- Las mediciones se realizarán durante varias semanas no sobrepasando un mes.

1.8 Centro de investigación Micro y Nanotecnología (Microna)

1.8.1 Misión

La misión de MICRONA es contribuir al desarrollo científico y tecnológico del país, desarrollando investigación básica y aplicada, que forme recursos humanos de alto nivel en las ramas de la Micro y la Nanotecnología, utilizando tecnología de punta para la difusión y la aplicación del conocimiento en la solución de problemas en los diferentes sectores de la sociedad (Zamora, 2018).

1.8.2 Visión

La visión de MICRONA es consolidarse como uno de los principales centros de investigación y desarrollo en Micro y Nanotecnología de la región y del país, persiguiendo siempre la excelencia y la calidad en nuestros productos y servicios y promoviendo la difusión y la práctica de valores tales como la honestidad, responsabilidad, integridad y objetividad en nuestro personal y en nuestros clientes. (Zamora, 2018).

1.8.3 Campo de investigación de Microna

El Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, también llamado por su acrónimo Microna, realiza varias actividades como investigación, docencia, vinculación, difusión de conocimientos, entre otros. Este centro de investigación cuenta con dos programas de posgrado: la "Maestría en Ciencias en Micro y Nanosistemas" afianzada por el PNPC-CONACyT y el "Doctorado en Materiales y Nanociencia" ingresado al PNPC con la categoría de "reciente creación". Con estas dos especialidades Microna busca preparar profesionales con fuertes conocimientos en investigación científica, así como en investigación básica y

aplicada. Las líneas de investigación están sujetas a las actividades de cuatro academias de investigación y dos cuerpos académicos.

Academias de investigación:

- Nanomateriales
- Aplicaciones de materiales y nanociencia
- Dispositivos y Circuitos Integrados Basados en la Micro y Nanotecnología
- Sistemas híbridos: Nanoelectrónica, Nanobioelectrónica, Micro y Nano dispositivos

Cuerpos académicos

- Nanomateriales
- Micro y nanosistemas (Zamora, 2018)



Figura 10: Centro de investigación en Micro y Nanotecnología

CAPÍTULO 2. Metodología

Este trabajo es mayormente experimental, por lo que se ocupa una metodología de tipo cuantitativa ya que se quiere conocer con precisión el nivel de degradación que presentan las películas de PEDOT: PSS depositadas con la técnica de recubrimiento por rotación. Por otra parte, la investigación es de tipo documental, porque es necesario tener un fuerte marco referencial para tener las nociones sobre el tipo de material con el que se va a trabajar, al igual que la técnica que se va a utilizar para la deposición y el fundamento teórico para realizar los cálculos del espesor de la película, así como su conductividad. Finalmente, se tiene que comprender como se realiza la caracterización eléctrica (prueba de 4 puntas).

Las principales etapas del proyecto se enuncian a continuación:

Tabla 2: Etapas del proyecto

ACTIVIDAD	DESCRIPCIÓN
1	Presentación del material de laboratorio y equipo (<i>spin coater</i>) que se va a utilizar y explicación del proyecto que se va a realizar
2	Investigación bibliográfica sobre los fundamentos del material, la técnica y la medición
3	Selección de los sustratos en los que se va a depositar el material
4	Limpieza de los sustratos
5	Realización de una prueba con deposición de clorofila para conocer la manipulación del <i>spin coater</i>
6	Filtrado del PEDOT: PSS
7	Deposición del PEDOT: PSS con el <i>spin coater</i> sobre 5 sustratos de vidrio y posterior tratamiento
8	Armado del circuito para la prueba de 4 puntas y medición de la resistividad de la película de los 5 sustratos
9	Mediciones primera semana
10	Mediciones segunda semana
11	Mediciones tercera semana
12	Representación e interpretación de los resultados

En la *Figura 11* el *spin coater* (en español recubridor por rotación) que se utilizará en el proyecto (centro de la imagen) está dentro de una *glove box* para evitar que las películas se contaminen con partículas del ambiente, de igual forma todo se manipula con guantes para evitar la alteración de los sustratos. Dentro del *spin coater* hay un sensor de temperatura y humedad para el control de fabricación.



Figura 11: Spin coater

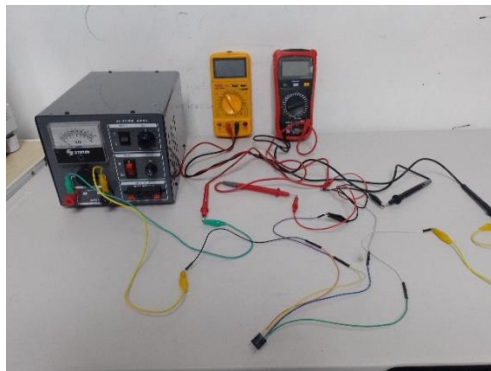


Figura 12: Circuito de la prueba de 4 puntas

En la *Figura 12* podemos apreciar un circuito de la prueba de 4 puntas que está compuesto por una fuente de poder (caja gris), un amperímetro (medidor amarillo), un voltímetro (medidor rojo) que están conectados según el diagrama de la *Figura 6* a unos *jumpers* para poder realizar las mediciones de la resistividad sobre las películas.

CAPÍTULO 3. Desarrollo del proyecto

3.1 Materiales y equipo

Las películas delgadas fueron depositadas sobre hojas de vidrio de 2.5 x 2.5 cm las cuales se limpiaron con detergente, agua desionizada, alcohol isopropílico, y acetona. El equipo de laboratorio utilizado fue: una parrilla magnética, un *spin coater* (véase *Figura 11*), una *glove box*, una base para substratos, un vaso de precipitado, una caja Petri, pinzas de precisión (para manipular los substratos). El material depositado fue el poli (3,4-etilendioxitiofeno)-poli (estiren sulfonato) PEDOT: PSS al 1,3% en peso dispersado en agua de la marca Sigma Aldrich. Para la caracterización eléctrica se utilizó una fuente de poder regulada, y dos multímetros (*Figura 13*), caimanes, y 4 *jumpers*, (2 macho-macho y 2 macho-hembra).



Figura 13: multímetros utilizados



Figura 14: Jumpers macho-hembra (arriba), y macho-macho (abajo)



Figura 15: Fuente de poder regulada

3.2 Preparación y limpieza de los substratos

Se seleccionaron 5 hojas de vidrio de 2.5 x 2.5 cm previamente cortadas y se marcaron con ayuda de una punta metálica un número sobre la superficie del 1 al 5. La limpieza de las hojas de vidrio donde se depositó el PEDOT: PSS pasó por varias etapas. La primera consistió en lavar los substratos con agua y jabón para posteriormente secarlos con una secadora y luego quitar las pequeñas partículas contaminantes del vidrio con ayuda de palillos. Después se colocaron los substratos dentro de un vaso de precipitado sobre una base (*Figura 16*), se vertió agua desionizada, se agregó un agitador magnético y se puso sobre la parrilla magnética. Se configuró un ciclo de agitación de 15 minutos a 500 rpm. Posteriormente se sacaron y limpiaron los substratos de la misma forma que con la primera etapa. La siguiente etapa consistió en el mismo proceso de agitación, secado y limpiado con alcohol isopropílico y finalmente se repitió el ciclo con acetona. Las hojas de vidrio se almacenaron en una caja Petri.



Figura 16: Limpieza de los substratos

3.3 Preparación del PEDOT: PSS

La solución prístina de PEDOT: PSS se agitó por 20 min a 600 rpm para dispersarla. Luego se filtró colocando una tira delgada de algodón dentro de una pipeta y se hizo pasar la solución. Una vez concluido el proceso, el líquido se almacenó en un vial.

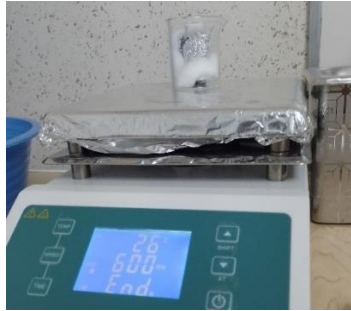


Figura 17: Agitación del PEDOT: PSS

3.4 Deposición del PEDOT: PSS

Se introdujo dentro de la *glove box* todo el material a utilizar: una pipeta (y un pipetor), las pinzas de precisión, los sustratos y el vial con el PEDOT: PSS. Se configuró el *spin coater* a 4500 rpm. A continuación, se puso un trozo de cinta de doble cara sobre el platillo del rotor para después colocar una hoja de vidrio con el número volteando hacia abajo y se hizo una prueba para verificar que la hoja no se despegara por la rotación. Posterior a eso se extrajo con ayuda de la pipeta ~.5 mL de PEDOT: PSS y se depositó sobre el sustrato de vidrio. Luego se encendió el *spin coater* y se hizo rotar la hoja de vidrio por 60 s. Finalmente se despegó el sustrato con las pinzas y se guardó en la caja Petri. Lo anterior se repitió con las 5 hojas.

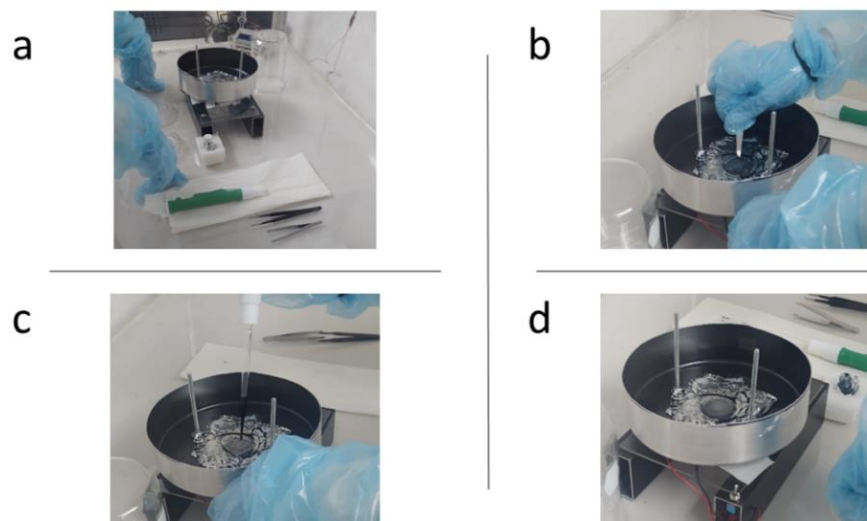


Figura 18: proceso de la deposición a) preparación b) fijación del sustrato c) deposición de PEDOT: PSS d) rotación por 60 s

3.5 Tratamiento de las películas

Una vez concluida la deposición, las películas se pusieron en la parrilla magnética y se recocieron a 120° C durante 20 minutos. Una vez concluido el tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente para finalmente ser almacenadas.



Figura 19: Recocido de las películas de PEDOT: PSS

3.6 Medición de la resistividad

Para medir la resistividad de las películas de PEDOT se ocupó el método de 4 puntas y se ocupó la Ecuación 2 considerando un CF de 4.3, una longitud S de .2 cm. El circuito se armó de la siguiente manera (para una mejor comprensión véase el diagrama de la *Figura 6*).

1. Uno de los multímetro se establecerá como amperímetro y otro como voltímetro. El primero se ajusta a un rango de lectura de 200 μA y el segundo a 2 V.
2. Conectar el cable positivo del amperímetro a la terminal positiva de la fuente de poder y el negativo a la cuarta punta como se muestra en la *Figura 20*. La terminal negativa de la fuente de poder se conecta a la primera punta.
3. Siguiendo la caída de voltaje, la tercera punta se conecta al cable positivo del voltímetro y la segunda punta se conecta al negativo.
4. Se coloca un poco de cinta de doble cara y luego se coloca el substrato con el número hacia abajo.

- Se colocan las 4 puntas inclinadas sobre el sustrato (*Figura 21*) ejerciendo cierta presión, los medidores comenzarán a registrar valores (tomar el amperaje y voltaje que más se mantenga estable).

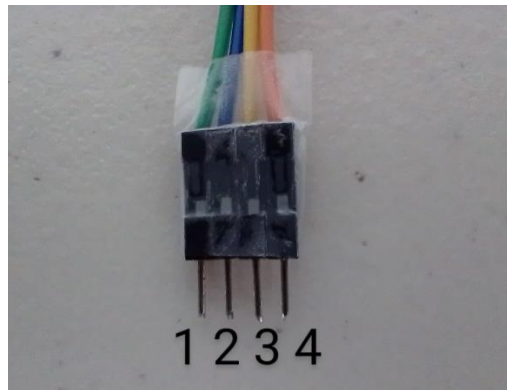


Figura 20 Puntas enumeradas

Las mediciones se hicieron en 3 puntos del mismo lado y se fueron alternando cada semana como se muestra en el siguiente diagrama (*Figura 21*), esto con el fin de que el deterioro causado por las puntas fuera uniforme.

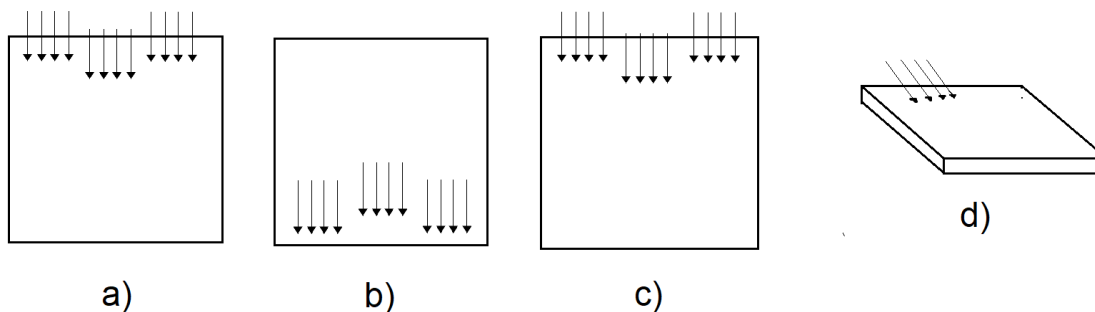


Figura 21: mediciones en 3 partes del sustrato en a) semana 1 b) semana 2 c) semana 3 y forma de colocar las puntas (d)

La medición de la resistencia de hoja R_s , resistividad ρ y conductividad σ se promediaron para cada uno de los sustratos. El día 0 se realizaron mediciones eléctrica de todos los sustratos del mismo lado y se sacó una media. Después, las mediciones se hicieron cada día, un sustrato diferente respetando el mismo lado hasta llegar a la quinta hoja de vidrio. Este proceso se repitió por 3 semanas.

CAPÍTULO 4. Resultados y conclusiones

4.1 Caracterización eléctrica

Los recubrimientos se fabricaron a 4500 rpm con una temperatura de 26.1° C humedad del 62.7%. Se obtuvieron películas de PEDOT: PSS con un espesor calculado de 63.9 nm. Los substratos recubiertos se almacenaron en una caja Petri dentro de una bolsa plástica hermética para evitar lo mayor posible la humedad.

El día 0 se calculó la conductividad de todos los substratos y se promedió para sacar σ_0 . La conductividad promedio resultó en $.957 S \cdot cm^{-1}$ la cual se aproxima con la reportada en la literatura ($\sim 1 S \cdot cm^{-1}$) (Asri et al., 2022; Chang et al., 2017; Kee et al., 2019; Shahrin et al., 2021).

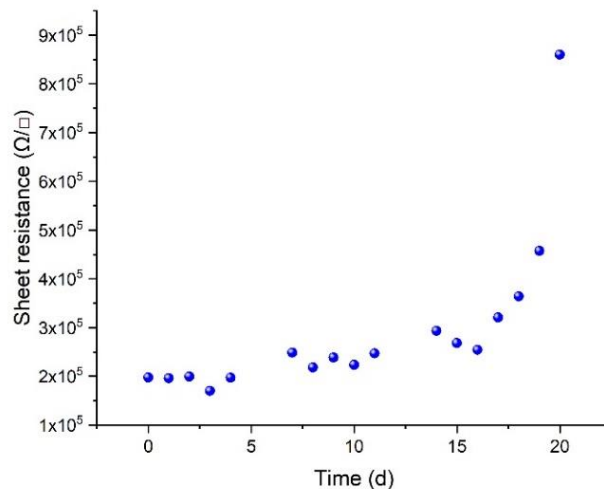


Figura 22: Resistencia de hoja las películas de PEDOT: PSS

En la Figura 22 la resistencia de hoja muestra una tendencia creciente. La variación paso de 198, 000 Ω/\square en el día 0 a 224,000 Ω/\square y 860,000 Ω/\square para el día 10 y 20 correspondientemente. De lo anterior se puede deducir que mientras más aumente la resistencia de hoja entonces la conductividad va a ser menor. Ahora bien, se va a analizar la conductividad de las películas resultantes.

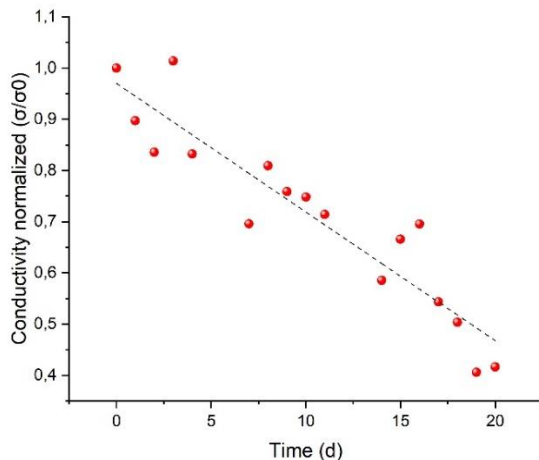


Figura 23: Conductividad normalizada de las películas de PEDOT: PSS

En la Figura 23 se muestra el comportamiento de la conductividad de las películas de PEDOT: PSS. La tendencia es decreciente con una tasa de disminución del 2.51% para 20 días. La relación σ/σ_0 comienza en 1 (día 0) y alcanza valores de .75 y .41 para los días 10 y 20 respectivamente. Esto quiere decir que la conductividad se redujo un 25% y 59%. Cabe destacar que Kee et al. (2019) analizó la conductividad (σ) de películas de PEDOT: PSS dopadas con dimetilsulfóxido (DMSO). Analizando los mediciones de ese estudio, se puede notar que σ/σ_0 a los 9 y 10 días decrece a $\sim .7$. Estos dos últimos resultados se aproximan a nuestras mediciones. Por otra parte, la tasa de degradación es muy similar, -2.3 % para nuestro estudio y -2.7% para los resultados del autor.

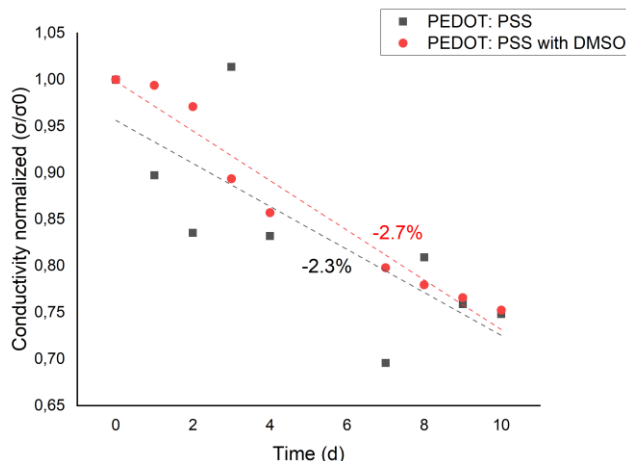


Figura 24: Comparación entre estudios propios (línea negra) y lo reportado por Kee et al. (2018) (línea roja)

La dispersión de los valores de nuestras mediciones es debida probablemente a errores de medición que podrían ser disminuidos en próximas investigaciones.

El cambio de conductividad puede ser originado por diversos factores. Por ejemplo, (Kee et al., 2019) menciona la degradación de las propiedades eléctricas del PEDOT: PSS es causada de un daño morfológico relacionado con la absorción de agua. Por otra parte, Yun et al. (2020) añade que cuando se expone el material, las moléculas de PEDOT y de PSS se desnaturalizan y tienen un cambio conformacional (de forma).

Por otro lado, se pudo observar el deterioro de las películas a causa de la técnica utilizada para la caracterización (*Figura 25*). Las puntas metálicas fueron rayando y desgastando tanto la película como el sustrato hasta el punto de que en ciertas regiones ya no se registraban lectura por parte de los multímetros. Debido a esto, las mediciones se limitaron solo a 20 días.

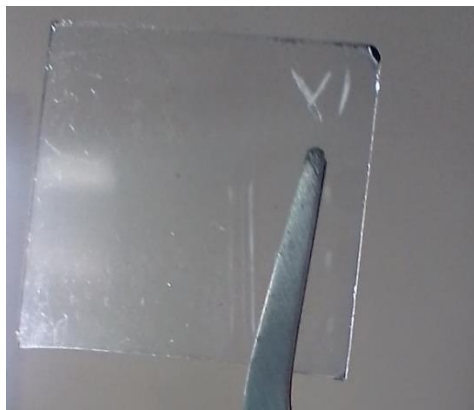


Figura 25: Desgaste de la película

4.2 Recomendaciones finales

Este estudio no abarcó ciertos aspectos. Por una parte, faltó conocer con mayor exactitud el grosor de la película, ya que solo fue una aproximación por medio de cálculos. Es por esto por lo que se recomienda realizar mediciones de perfilometría óptica como en otros estudios de películas de PEDOT: PSS (Andersson et al., 2019; Eslamian & Newton, 2014; Girtan et al., 2020; Syrový et al., 2017).

Por otra parte, será necesario contar con mediciones más exactas de la resistividad. Esto podría mejorarse de varias maneras: estableciendo un porcentaje de incertidumbre o error, cambiando la posición para medir o colocando las puntas sobre un soporte para tener menores variaciones en los multímetros.



Figura 26: Perfilómetro óptico

4.3 Trabajos a futuro

Aún quedan varias variables que se podrían incluir dentro de la degradación de las películas de PEDOT: PSS y que podrían afectar en la tasa de reducción de la conductividad. Por ejemplo, la variación de la cantidad de humedad, el tiempo de giro en el *spin coater* (que afecta el grosor de la película) o el tratamiento térmico (temperatura y tiempo). Por otra parte, se podría probar con varios tipos de postratamientos de dopaje.

4.4 Conclusiones

En conclusión, se depositaron películas de PEDOT: PSS con un espesor de 63.69 nm sobre sustratos de vidrio y se analizó la variación de las propiedades eléctricas durante 20 días. En primer lugar, se observó un aumento de la resistencia de hoja de las películas. Además, se encontró una tendencia de degradación de la conductividad del 2.5 %. En consecuencia, σ tuvo una disminución del 25% en los primeros 10 días y alcanzó > 50 % a los 20 días. Se le atribuyeron varios fenómenos a la degradación como la oxidación y cambio de morfología. Se recomienda variar algunos parámetros de la deposición (tiempo de giro y tratamiento térmico) y dopar las películas para trabajos futuros para conocer más a fondo los efectos de la degradación. Finalmente, se aconseja buscar una forma de disminuir la variación de las lecturas de los multímetros cuando se hace la prueba de 4 puntas.

Referencias

- Andersson, H., Šuly, P., Thungström, G., Engholm, M., Zhang, R., Mašlík, J., & Olin, H. (2019). PEDOT: PSS Thermoelectric Generators Printed on Paper Substrates. *Journal of Low Power Electronics and Applications*, 9(2), 14. <https://doi.org/10.3390/jlpea9020014>
- Asri, N. A. N., Amir, B., Ramli, A. S., Safian, M. F., Zakaria, A., Jani, N. A., & Mahat, M. M. (2022). The effect of ethylene glycol post-treatment on the electrical conductivity of PEDOT: PSS thin films. *Journal of Physics: Conference Series*, 2169(1), 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2169/1/012036>
- Balint, R., Cassidy, N. J., & Cartmell, S. H. (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 10(6), 2341–2353. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2014.02.015>
- Calvillo, U. (2011). *Sistematización cualitativa de las relaciones estructura, propiedades en materiales poliméricos y condiciones de procesamiento* [Centro de Investigación de Química Aplicada]. <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1025/440>
- Chang, S. H., Chang, S. H., Chen, C.-C., Cheng, H.-M., & Chen, S.-H. (2017). Structural, Optical, Electrical and Electronic Properties of PEDOT: PSS Thin Films and Their Application in Solar Cells. In *Printable Solar Cells* (pp. 263–288). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781119283720.ch8>
- Del-Oso, J. A., Frontana-Uribe, B. A., Maldonado, J. L., Rivera, M., Tapia-Tapia, M., & Roa-Morales, G. (2018). Electrochemical deposition of poly[ethylene-dioxythiophene] (PEDOT) films on ITO electrodes for organic photovoltaic cells: control of morphology, thickness, and electronic properties. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(7). <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3909-z>
- Diah, A. W. M., Holdsworth, C. I., Nur, D., & Beh, E. J. (2016). Statistical Modelling of the Conductivity Performance of Poly (3,4-ethylene-dioxythiophene/poly(styrene sulfonic acid) Films. *Current Analytical Chemistry*, 12(2), 124–140. <https://doi.org/10.2174/1573411011666150819190228>
- Eslamian, M., & Newton, J. E. (2014). Spray-on PEDOT: PSS and P3HT: PCBM thin films for polymer solar cells. *Coatings*, 4(1). <https://doi.org/10.3390/coatings4010085>

- Gamboa Suárez, A. (2018). Polímeros. *Educación Química*, 6(2), 104. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.1995.2.66717>
- Girtan, M., Mallet, R., Socol, M., & Stanculescu, A. (2020). On the Physical Properties PEDOT:PSS Thin Films. *Materials Today Communications*, 22, 100735. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100735>
- Gómez-Chávez, L. (2020). Polímeros. *Con-Ciencia Boletín Científico de La Escuela Preparatoria No. 3*, 7(13), 42–43. <https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/prepa3/article/view/5202>
- Gueye, M. N., Carella, A., Faure-Vincent, J., Demadrille, R., & Simonato, J. P. (2020). Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review. *Progress in Materials Science*, 108, 100616. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2019.100616>
- Heaney, M. (2003). *Electrical Conductivity and Resistivity* (pp. 7–1 to 7).
- Kee, S., Kim, H., Paleti, S. H. K., el Labban, A., Neophytou, M., Emwas, A.-H., Alshareef, H. N., & Baran, D. (2019). Highly Stretchable and Air-Stable PEDOT:PSS/Ionic Liquid Composites for Efficient Organic Thermoelectrics. *Chemistry of Materials*, 31(9), 3519–3526. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00819>
- Kosarev, A., Cosme, I., Svetlana, M., Olivares Vargas, A., & Martinez, H. E. (2017). *Hybrid Silicon-Organic Heterojunction Structures for Photovoltaic Applications*. <https://doi.org/10.5772/67565>
- Mustafa, H. A. M., & Jameel, D. A. (2021). Modeling and the main stages of spin coating process: A review. *Journal of Applied Science and Technology Trends*, 2(03), 91–95. <https://doi.org/10.38094/jastt203109>
- Namazi, H. (2017). Polymers in our daily life. In *BioImpacts* (Vol. 7, Issue 2). <https://doi.org/10.15171/bi.2017.09>
- Quirós-Solano, W. F., Gaio, N., Silvestri, C., Pandraud, G., & Sarro, P. M. (2016). PEDOT:PSS: A Conductive and Flexible Polymer for Sensor Integration in Organ-on-Chip Platforms. *Procedia Engineering*, 168, 1184–1187. <https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2016.11.401>
- Rwei, S. P., Lee, Y. H., Shiu, J. W., Sasikumar, R., & Shyr, U. T. (2019). Characterization of solvent-treated PEDOT:PSS thin films with enhanced conductivities. *Polymers*, 11(1). <https://doi.org/10.3390/polym11010134>

- Shahrim, N. A., Ahmad, Z., Wong Azman, A., Fachmi Buys, Y., & Sarifuddin, N. (2021). Mechanisms for doped PEDOT:PSS electrical conductivity improvement. *Materials Advances*, 2(22), 7118–7138. <https://doi.org/10.1039/D1MA00290B>
- Syrový, T., Janíček, P., Mistrik, J., Palka, K., Hawlova, P., Kubac, L., & Gunde, M. K. (2017). Optical, electrical and morphological study of PEDOT: PSS single layers spiral-bar coated with various secondary doping solvents. *Synthetic Metals*, 227. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.04.006>
- Sze, S. M., & Ng, K. K. (2006). *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0470068329>
- Tian, Y., Wang, T., Zhu, Q., Zhang, X., Ethiraj, A. S., Geng, W.-M., & Geng, H.-Z. (2021). High-Performance Transparent PEDOT: PSS/CNT Films for OLEDs. *Nanomaterials*, 11(8). <https://doi.org/10.3390/nano11082067>
- Warembra, R. S., & Betaubun, P. (2018). Analysis of Electrical Properties Using the four point Probe Method. *E3S Web of Conferences*, 73, 13019. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20187313019>
- Wen, Y., & Xu, J. (2017). Scientific Importance of Water-Processable PEDOT-PSS and Preparation, Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(7), 1121–1150. <https://doi.org/10.1002/pola.28482>
- Yun, D., Jung, J., Sung, Y. M., Ra, H., Kim, J., Chung, J., Kim, S. Y., Kim, Y., Heo, S., Kim, K., Jeong, Y. J., & Jang, J. (2020). In-Situ Photoelectron Spectroscopy Study on the Air Degradation of PEDOT:PSS in Terms of Electrical and Thermoelectric Properties. *Advanced Electronic Materials*, 6(11), 2000620. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000620>
- Zabihi, F., Xie, Y., Gao, S., & Eslamian, M. (2015). Morphology, conductivity, and wetting characteristics of PEDOT:PSS thin films deposited by spin and spray coating. *Applied Surface Science*, 338, 163–177. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.128>
- Zamora, L. (2018, May 18). *Plan de Desarrollo de las Entidades Académicas PLADEA 2017-2021 Centro de Investigaciones en Micro y Nanotecnología*. Universidad Veracruzana. <https://www.uv.mx/veracruz/microna/files/2018/11/PLADEA-Microna.pdf>