



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Física

Tesis para Obtener el Grado de Doctor en Ciencias

**Estudio sobre la polimerización por plasma de materiales
semiconductores**

Alumno: **Guillermo J. Cruz Cruz**

Director: **Dr. Roberto Olayo González**

Noviembre de 1998

Dedicado a mi madre, a mi esposa y a mis hijas

Agradecimientos

Este trabajo se realizó gracias al apoyo y a la combinación de recursos de dos instituciones: la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa y el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Ambos organismos dedicaron tiempo, financiamiento y parte de su estructura al desarrollo de este trabajo. El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología financió también parte este proyecto a través de una Cátedra Patrimonial que me otorgó durante 30 meses.

De la UAM agradezco de manera especial al Dr. Roberto Olayo el tiempo dedicado a dirección del trabajo de tesis y a las innumerables sesiones de orientación y discusión que se llevaron a cabo durante varios años. Al Dr. Humberto Vázquez por sus consejos, observaciones y sugerencias durante el proyecto. Al M. en C. Juan Morales por su colaboración y compañerismo en el desarrollo del trabajo.

Del ININ agradezco al Dr. Federico García Santibáñez, al Dr. Jaime Vega y al Fis. Leandro Meléndez el apoyo que me brindaron para llevar a cabo los estudios de doctorado. A la Quim. Leticia Carapia del Laboratorio de Microscopía Electrónica por su colaboración en los análisis SEM. A los técnicos Saúl Morán, Isaias Contreras y Carlos Vázquez por el soporte, la preparación y modificaciones del reactor.

.... Pero sobre todo agradezco a mi esposa toda la ayuda, soporte, apoyo, colaboración y compañerismo dedicados desde el principio hasta el fin ...

Contenido

Resumen

1 – Introducción	1-1
2 - Evaluación de los parámetros del plasma	2-1
Resumen	2-1
2.1 – Introducción	2-1
2.2 - Esquema experimental	2-2
2.3 - Sondas electrostáticas	2-4
2.4 – Resultados	2-9
2.4.1 - Curvas características	2-10
2.4.2 - Potencial de plasma	2-15
2.4.3 - Temperatura electrónica	2-16
2.4.4 - Densidad electrónica	2-17
2.4.5 - Comparación infrarroja de PAN de diferentes regiones del reactor	2-18
2.4.6 - Comparación morfológica de PPy/I de diferentes regiones del reactor	2-19
2.5 – Conclusiones	2-22
2.6 – Observaciones	2-23
2.7 – Referencias	2-23
3 - Síntesis y caracterización de polianilina	3-1
Resumen	3-1
3.1 – Introducción	3-1
3.2 – Experimental	3-4
3.3 – Resultados	3-4
3.3.1 – Solubilidad	3-5
3.3.2 - Espesor de Película	3-5
3.3.3 - Análisis Infrarrojo	3-6
3.3.4 - Degradación Térmica	3-8
3.3.5 - Conductividad Eléctrica	3-11

3.3.6 - Análisis Elemental	3-15
3.3.7 – Morfología	3-18
3.4 – Conclusiones	3-26
3.5 – Referencias	3-27
4 - Síntesis y caracterización de Polipirrol	4-1
Resumen	4-1
4.1 – Introducción	4-1
4.2 – Experimental	4-3
4.3 – Resultados	4-4
4.3.1 - Energía de los Electrones	4-4
4.3.2 - Espesor de Película	4-4
4.3.3 - Análisis Infrarrojo	4-6
4.3.4 - Propiedades Eléctricas	4-8
4.3.5 - Análisis Termogravimétrico	4-12
4.3.6 - Análisis Elemental	4-14
4.3.7 - Análisis Morfológico	4-20
4.4 – Conclusiones	4-24
4.5 – Referencias	4-25
5 - Influencia de la Temperatura en la Conductividad Eléctrica de PAn y PPy	5-1
Resumen	5-1
5.1 – Introducción	5-1
5.2 - Regiones de Conductividad Eléctrica	5-3
5.3 - Conducción en Sólidos	5-5
5.4 - Conductividad Ionica	5-7
5.5 - Modelo de Arrhenius	5-8
5.6 – Teoría de Bandas	5-9
5.7 – Resultados	5-10
5.8 – Conclusiones	5-13
5.9 – Referencias	5-14
6 – Conclusiones	6-1

Resumen

La polianilina (PAn) y el polipirrol (PPy) son dos de los principales polímeros semiconductores. Hasta ahora la síntesis de estos materiales se ha realizado por oxidación química o electroquímica en solución. En este trabajo se presenta un estudio sobre la polimerización por plasma de anilina y pirrol por medio de descargas de resplandor de radiofrecuencia (rf) en fase vapor con acoplamiento resistivo.

El reactor fue diseñado con electrodos que pudieran deslizarse para modificar la separación entre ellos. Esta característica establece 3 regiones con diferentes condiciones del plasma dentro del reactor. La zona de más alta energía se localizó en los alrededores del electrodo rf, y la de más baja energía en las cercanías del electrodo aterrizado.

Los polímeros se sintetizaron solos y en presencia de yodo, que participó en la reacción como un agente químico adicional que se enlaza con las unidades repetidas dentro de la cadena. Las propiedades eléctricas de los polímeros resultantes fueron evaluadas en función de la humedad ambiental y del tiempo de reacción, ya que la humedad produce cambios significativos en la respuesta eléctrica de ambos polímeros en presencia de dopantes como el yodo. Los resultados indican que la humedad incrementa la conductividad de los polímeros hasta 6 órdenes de magnitud, pasando de un régimen de aislamiento a uno de semiconducción. El tiempo de reacción también influye sobre las propiedades eléctricas ya que los polímeros sintetizados por plasma pueden llegar a reticularse por efecto de la intensa lluvia electrónica a la que son sometidos dentro del plasma. Este efecto puede reducir la movilidad de las cargas eléctricas dentro de la estructura del polímero durante las pruebas de conductividad.

Adicionalmente se llevaron a cabo análisis de espectrofotometría infrarroja, termogravimetría y microscopía electrónica de barrido para estudiar la estructura, composición, estabilidad térmica y morfología de los polímeros. Los análisis indicaron que los monómeros y los polímeros ya formados pueden fragmentarse si la energía de la descarga es muy alta.

Capítulo 1

Introducción

En un plasma las reacciones que se producen entre las partículas presentes dependen de las interacciones que se lleven a cabo. Una partícula puede impactarse contra alguna molécula neutra y producir ionización en ella, ya sea por captura o por liberación de algún electrón en sus capas externas. El ion producido también puede producir perturbación sobre la nube electrónica de la molécula dejándola excitada con la consiguiente emisión o captura de energía en el proceso. Las partículas en estado excitado son muy susceptibles de reaccionar químicamente con otras especies similares. La composición de moléculas neutras, iones positivos y negativos y radicales de diferente tipo dentro de un plasma gaseoso tiene una relación compleja con las reacciones químicas que se llevan a cabo. Los mecanismos que han sido investigados en detalle se basan principalmente en los compuestos presentes al inicio y al final de las reacciones. Las especies intermedias raras veces han sido identificadas y calculado su tiempo de vida y concentración.

La química que estudia este tipo de reacciones es un poco diferente de la química ordinaria, ya que los átomos en estados altamente excitados por las energías que poseen pueden reaccionar y formar compuestos que difícilmente serían producidos por reacciones químicas convencionales. Los primeros trabajos reportados de química de plasmas fueron en el siglo pasado usando principalmente arcos eléctricos. La naturaleza de los experimentos fue empírica en ese entonces, se reconocía que los compuestos producidos dependían de las condiciones que existían dentro del plasma. Conforme se fue avanzando en la investigación sobre el tema se crearon principalmente 3 intervalos de trabajo, según la temperatura del plasma. Baja temperatura, $T < 10^5 \text{K}$, en donde se encuentra la mayoría de las reacciones químicas moleculares. Temperatura media, $10^5 < T < 10^7 \text{K}$, donde probablemente no existan enlaces químicos, pero tampoco condiciones suficientes para reacciones nucleares. Y alta temperatura, $T > 10^7 \text{K}$, donde se pueden producir reacciones nucleares. Las reacciones químicas sobre las que se estudia en este trabajo están en la zona de baja temperatura.

Las aplicaciones de los compuestos químicos sintetizados en plasmas de baja temperatura son muy amplias y cubren áreas tales como la modificación de superficies y el depósito o extracción de películas delgadas. En estas reacciones pueden ocurrir dos procesos: destrucción de los enlaces existentes con la subsecuente creación de iones, radicales libres y moléculas más pequeñas, y la formación de nuevos enlaces con la subsecuente construcción de moléculas más grandes. Aunque ambos procesos se pueden combinar para producir una gran variedad de compuestos con moléculas de muchos tamaños, las reacciones individuales compiten entre sí, por lo que la trayectoria de la reacción está determinada por las condiciones termodinámicas, eléctricas y la cantidad y tipo de especies químicas. Dada la enorme cantidad de radicales libres e iones que se pueden formar en un plasma conforme se incrementa el tamaño de la molécula inicial y la energía que se transfiera a ella, se pueden sintetizar una gran cantidad de compuestos químicos.

Los plasmas donde se pueden desarrollar una gran variedad de reacciones químicas son los producidos por descargas de resplandor. Estas descargas se caracterizan por un grado de ionización relativamente bajo. Las descargas se establecen inicialmente a causa de los electrones libres presentes. Conforme estos se aceleran dentro del campo eléctrico producen más electrones e iones hasta que ocurre un rompimiento del gas y la descarga se establece en un equilibrio entre la formación y recombinación de iones y radicales libres. Mientras más fuerte sea el campo eléctrico más alto es el promedio de energía de los electrones, suceden más choques entre partículas y se producen más átomos excitados e iones con el consecuente incremento en la actividad química. Las temperaturas en las que se desarrollan las reacciones, cercanas a la temperatura ambiente, permiten usar de manera estable compuestos orgánicos complejos como reactantes, que de otra manera podrían degradarse por la acción de temperaturas elevadas. El resultado de estas condiciones es que por medio de reacciones bajo descargas de resplandor pueden obtenerse compuestos que difícilmente podrían sintetizarse por otros caminos. Por ejemplo en forma de películas delgadas o bajo restricciones en las cuales el uso de reactivos químicos sea muy limitado.

Se conocen 3 tipos principales de mecanismos de acoplamiento por los cuales se transfiere la energía de la fuente eléctrica hacia el plasma: resistivo, capacitivo e inductivo. En el resistivo los electrodos están en contacto directo con el gas ionizado, el gas actúa como resistencia por la cual pasa la corriente eléctrica que es llevada por la acumulación de cargas entre electrodos. El mecanismo inductivo se realiza al acoplar un campo magnético generado externamente con las cargas en el interior del reactor, no necesita electrodos ya que el campo puede ser generado por

una bobina, la cual puede estar en el exterior del reactor. El mecanismo capacitivo consta de electrodos que pueden ser externos al dispositivo de descargas; los electrodos no están en contacto con el gas, ya que las paredes y el gas mismo actúan como dieléctrico en el arreglo imaginario de un capacitor. Se pueden tener descargas con alguno de los mecanismos, o combinaciones de ellos.

Las descargas de resplandor de corriente directa (dc) se establecen a causa de la diferencia de potencial entre los electrodos del reactor. Con descargas a frecuencias mayores a 1 MHz ya no se necesita contacto directo de los electrodos y el plasma. A estas frecuencias se pueden tener acoplamientos capacitivos y/o inductivos. En una descarga de resplandor con radiofrecuencia (rf) sin electrodos no se tienen las diferentes zonas que se tienen en una descarga dc; lo que se tiene es una descarga parecida a la columna positiva de la descarga dc.

Casi todos los compuestos orgánicos pueden polimerizarse bajo condiciones adecuadas de descargas de resplandor. En algunas reacciones un componente puede actuar como diluyente de los otros y esto puede causar reducción en el número de colisiones de los reactantes activos y resultar en la inhibición de la polimerización. En otras condiciones, el diluyente puede participar como agente intermedio y propiciar o favorecer las reacciones. El mecanismo de reacción que predomine en un ambiente definido depende de las especies químicas presentes y de sus energías de ionización y de disociación.

La polimerización puede iniciar en la fase gaseosa y propagarse en las superficies más cercanas. Estas reacciones se pueden llevar a cabo con la mayoría de los monómeros conocidos y con otros compuestos que de ordinario no se polimerizan. Dependiendo de las condiciones de reacción, los polímeros pueden resultar en forma de película, polvo, con unidades repetidas secuencialmente o en estructuras aleatorias tridimensionales. Si es en forma de película, la capa polimérica puede ser prácticamente tan delgada como se quiera. Algunas reacciones pueden usarse para producir recubrimientos que alteren solo las condiciones de la superficie sin alterar las propiedades del resto del material. El enlace con la superficie se debe a los electrones libres que impactan contra la red atómica superficial creando sitios de activación en donde se enlazan los monómeros para formar los polímeros.

El estudio de la síntesis de polímeros por plasma ha ido aumentando paulatinamente conforme se incrementa el número de aplicaciones involucradas. Uno de los problemas a los que se enfrentan los estudiosos del tema es que ocurren muchas reacciones a nivel elemental dentro del

plasma, lo que hace muy difícil identificar paso a paso la trayectoria de la reacción principal. Otro problema es que no se tienen métodos precisos para medir la densidad y energía de las partículas involucradas en las reacciones químicas y, como consecuencia, es difícil establecer modelos adecuados que describan el comportamiento del sistema.

Los polímeros semiconductores sintetizados por plasma que han recibido mayor atención en función de las propiedades eléctricas de los materiales son los derivados del silicio. El estudio que se desarrolla en este trabajo parte desde esta perspectiva. Se conoce desde hace décadas que la polianilina (PAn) y el polipirrol (PPy) presentan propiedades de semiconducción eléctrica. Sin embargo, estos polímeros sintetizados por oxidación química o electroquímica en fase líquida resultan en una fase sólida difícil de procesar y de convertir en película. En este trabajo se hace un estudio de la síntesis por plasma de estos polímeros, de su estructura y de sus propiedades eléctricas en función de las condiciones ambientales, como humedad y temperatura.

El trabajo está dividido en capítulos con estructura tal que se puedan leer independientemente. Los capítulos 2 al 5 tienen resumen, introducción, resultados, conclusiones y bibliografía. El primer capítulo trata de describir brevemente algunos conceptos sobre polimerización por plasma y del entorno sobre el que se circunscribe el trabajo. En el capítulo 2 se presenta el dispositivo experimental con el que se hicieron las síntesis y las evaluaciones de la caracterización del plasma a diferentes condiciones termodinámicas. Los capítulos 3 y 4 presentan la síntesis y caracterización de PAn y PPy respectivamente. La caracterización de ambos polímeros se hizo por IR, SEM, termogravimetría y conductividad eléctrica. En el capítulo 5 se hace un estudio acerca de la influencia de la temperatura sobre la conductividad eléctrica de PAn y PPy. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones globales del trabajo y se hace una reflexión sobre las perspectivas de la síntesis por plasma de polímeros semiconductores.

Bibliografía

- 1 – M. Vengupalan, “Reactions Under Plasma Conditions”, Ed. Wiley, New York, 1971.
- 2 – F.F. Chen, “Introduction to Plasma Physics”, Ed. Plenum Press, New York, 1977.
- 3 – H.V. Boenig, “Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology”, Ed. Technomic Publishing Co., Pennsylvania, 1988.
- 4 – H. Yasuda, “Plasma Polymerization”, Ed. Academic Press, London, 1985.

- 5 – M. Konuma, “Film Deposition by Plasma Techniques”, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- 6 – S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood, “Handbook of Plasma Processing Technology”, Noyes Publications, New Jersey, 1990.
- 7 – M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, “Principles of Plasma Discharges and Materials Processing”, Ed. Wiley, New York, 1994.

Capítulo 2

Evaluación de los Parámetros del Plasma

Resumen

Este capítulo presenta el esquema experimental en el que se llevó a cabo la polimerización y la evaluación de los parámetros del plasma. El plasma que se produce para este tipo de síntesis es por medio de descargas de resplandor rf con electrodos. La evaluación se realizó usando sondas electrostáticas de Langmuir. Las variables que se evaluaron fueron la temperatura electrónica, densidad de electrones y potencial del plasma. Se analizaron diferentes zonas del reactor de polimerización, el extremo aterrizado, el extremo a potencial, los electrodos y el centro del reactor. Para cada una de estas zonas se varió el potencial aplicado al plasma en el intervalo de -200 a 200 V llegando a registrar una corriente máxima de 1 mA. Se tomaron valores en 6 puntos a lo largo del reactor a potencias de 10 a 200 W. El análisis de las curvas características muestra un intervalo de temperatura electrónica de 6 - 30 eV, potenciales de plasma que varían de 20 a 150 V y densidades de electrones del orden de 10^8 cm⁻³. Estos valores son dependientes de la región del reactor donde se efectúe la medición. La zona de más alta energía de los electrones esta situada en las cercanías del electrodo rf y la de más baja energía se localiza en la zona aterrizada. Los resultados indican que las condiciones del plasma no son homogéneas en el reactor y que las propiedades físicas y las características estructurales pueden ser diferentes para los polímeros sintetizados en cada una de las regiones del reactor.

2.1 - Introducción

La síntesis de polímeros por plasma se ha distinguido porque se pueden formar películas delgadas de polímeros en reacciones en las que no participan agentes químicos externos a los reactantes con los que se desea formar el polímero. Sin embargo, la polimerización por plasma es

función de parámetros cuya medición requiere de consideraciones microscópicas más que de consideraciones macroscópicas. Tal es el caso de la energía y densidad del plasma, cuyo estudio se tiene que dividir en electrones e iones, y estos últimos pueden encontrarse en diferentes estados excitados, aún para la misma especie química.

Las condiciones globales del plasma para polimerización son aquellas en las que se puedan establecer descargas de resplandor. Diferentes monómeros se han sintetizado con descargas de resplandor a corriente directa (dc) con electrodos [1]. También hay trabajos sobre la formación de polímeros bajo descargas de resplandor usando mecanismos inductivos en radiofrecuencia (rf) [2]. Otros polímeros han sido preparados por métodos químicos usuales y la superficie modificada con plasma a frecuencias de microondas [3], o usando mecanismos capacitivos a rf [4-5]. Aunque es posible sintetizar polímeros a dc y frecuencias de microondas, la zona rf es la más ampliamente usada para la síntesis de polímeros orgánicos. Las descargas de microondas han sido usadas hasta ahora en la síntesis de moléculas inorgánicas o pequeñas moléculas de compuestos orgánicos. Por otro lado, las descargas dc pueden producir reacciones no uniformes a causa de las diferentes zonas energéticas que se establecen entre los electrodos. En las descargas rf de resplandor la columna positiva de la descarga es suficientemente grande para llenar una gran parte del reactor. Las descargas de resplandor usadas en la síntesis se encuentran en la zona rf.

2.2 - Esquema Experimental

El esquema experimental del reactor de plasma se muestra en la Figura 2.1. Consiste de un reactor cilíndrico de vidrio de aproximadamente 1500 cm³ acoplado a un sistema de dos bombas de vacío, una mecánica y otra de difusión de aceite, a un generador de ondas y a un amplificador de voltaje rf. En los lados del reactor se encuentran los electrodos hechos de acero inoxidable en dos secciones, una para deslizarse a lo largo del reactor y otra para exponer una gran área frente al otro electrodo. Cada electrodo fue eléctricamente conectado con la brida localizada en su lado. En esta configuración el reactor tenía dos electrodos al mismo potencial en cada mitad. Los electrodos centrales se podían mover para ajustar la distancia entre ellos a fin de iniciar la descarga de resplandor de acuerdo con los requerimientos de la reacción. Las dos bridas fueron fijadas a los extremos del reactor.

Las descargas eléctricas fueron realizadas por un generador de onda Wavetek 164 y un am-

plificador de voltaje rf ENI A150. El mecanismo de acoplamiento fue resistivo a 13.5 MHz y potencia entre 12 y 18 W. Las descargas de resplandor se llevaron a cabo sin gas portador, solo con la atmósfera residual del reactor a partir del ambiente. La presión en el sistema fué medida con indicadores Edwards tipo Pirani. El monómero respectivo en cada una de las síntesis entró al reactor en fase gaseosa debido a la diferencia de presión entre el recipiente que lo contenía y el reactor. Los productos de la reacción que no se depositaron como película fueron colectados por un condensador enfriado con nitrógeno líquido.

Los espectros infrarrojo (IR) de los polímeros fueron hechos con un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT 1600 tomados directamente de las películas después de separarlas de los sustratos. La microscopía se hizo con un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30 acoplado con una sonda EDAX EDS para el análisis elemental. La resistencia eléctrica de los polímeros fue medida con multímetros OTTO MX 620 en un arreglo capacitivo con la muestra en el centro. La conductividad eléctrica se calculó a partir de la resistencia eléctrica. El espesor de las películas fue medido con un micrómetro Mitutoyo. La energía de los electrones fue estimada usando una sonda de Langmuir hecha de acero inoxidable con punta de tungsteno [6].

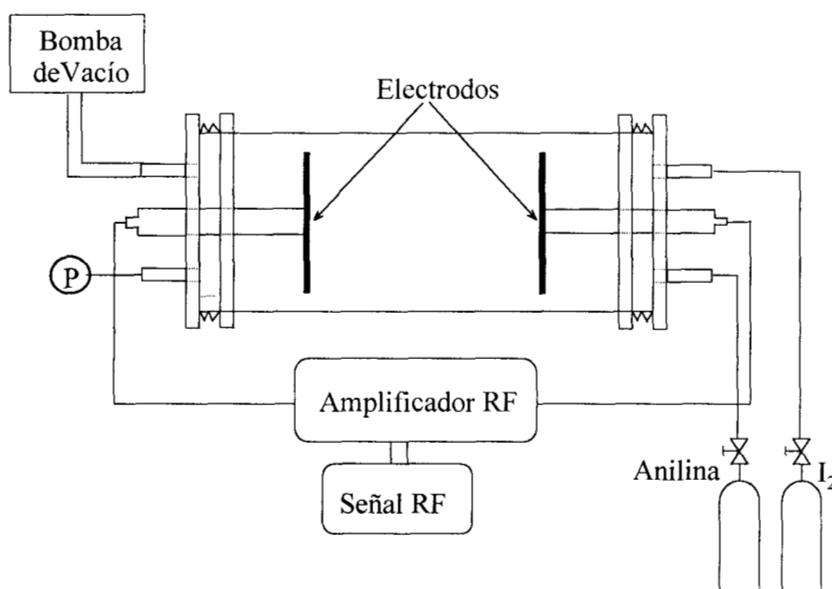


Figura 2.1 – Esquema experimental del reactor de plasma.

2.3 – Sondas Electroestáticas

La medición de los parámetros del plasma puede hacerse por métodos perturbativos y no perturbativos. Entre los primeros se encuentran las sondas electroestáticas y entre los segundos esta la espectroscopía óptica. Las sondas electroestáticas tienen la ventaja de un bajo costo de construcción y de que su implementación es relativamente sencilla. Sin embargo, tienen la desventaja de que en la estimación de los parámetros del plasma intervienen métodos gráficos que pueden resultar en cálculos aproximados.

Las sondas electroestáticas son llamadas también sondas de Langmuir en honor de Irving Langmuir, quien en 1926 desarrolló la teoría en que se basan. La sonda registra la corriente que fluye en el plasma en respuesta a un voltaje aplicado. Estas sondas son probablemente las más usadas para establecer los parámetros de plasmas continuos de baja energía, como pueden ser los producidos por descargas de resplandor, debido a su sencillez y a su bajo costo de construcción y operación. La síntesis de polímeros usualmente se desarrolla por medio de descargas de resplandor y entonces las sondas de Langmuir pueden ser usadas para estimar los parámetros del plasma en la polimerización.

El principio de operación de la sonda consiste en hacer pasar una corriente eléctrica a través del plasma en respuesta a un voltaje aplicado entre los electrodos de la sonda. La magnitud de la corriente eléctrica depende del grado de ionización del plasma. A partir de la relación voltaje-corriente (V-I) obtenida por la sonda pueden ser estimados el potencial del plasma, la densidad y temperatura electrónica e iónica. A la relación V-I de la sonda se le llama curva característica y es función de las variables macroscópicas aplicadas para producir el plasma, principalmente voltaje, corriente, frecuencia, presión de la cámara de descargas, configuración de los electrodos y mecanismos de acoplamiento.

Debido principalmente a variaciones en la geometría y condiciones electromagnéticas, cada reactor para la síntesis de compuestos por plasma tendrá un conjunto de parámetros característicos. La caracterización del reactor en función de los parámetros microscópicos del plasma abre la posibilidad de relacionar las condiciones de síntesis con la estructura y propiedades de los productos. Hasta ahora se han hecho pocos trabajos en este sentido. La síntesis por plasma se ha desarrollado principalmente tratando de relacionar las variables macroscópicas como flujo, presión y temperatura del substrato con las propiedades finales del polímero.

Desde el punto de vista operacional, una sonda eléctrica consiste en dos electrodos metálicos que se introducen al plasma. Mediante un circuito eléctrico, los electrodos de la sonda se llevan gradualmente de potenciales negativos a positivos con respecto a un electrodo de referencia. Cuando el potencial de la sonda es distinto al potencial del plasma, se produce un campo eléctrico alrededor de los electrodos de la sonda que atrae a las partículas cargadas del mismo signo y rechaza a las de signo contrario. Esto forma una concentración local de carga que resulta en una corriente eléctrica entre la sonda, la cual puede ser iónica o electrónica dependiendo de la polaridad del campo.

En la Figura 2.2 se ilustra una de las sondas tipo cilíndrico usadas en este trabajo. El electrodo metálico es un alambre de tungsteno de 0.45 mm de diámetro y 12 cm de largo. El tungsteno es un metal muy resistente al calor y capaz de soportar por largo tiempo el intenso bombardeo de partículas cargadas. El alambre de tungsteno está aislado en su mayor parte por un tubo de alúmina, material eléctricamente neutro y también muy resistente a las altas temperaturas. La parte activa de la sonda es una sección descubierta del alambre de tungsteno de 4 mm de longitud. El alambre de tungsteno va soldado a otro alambre de cobre colocado dentro de un tubo de acero inoxidable de 6.25 mm de diámetro, y el conductor de cobre a su vez está soldado a un conector coaxial tipo BNC.

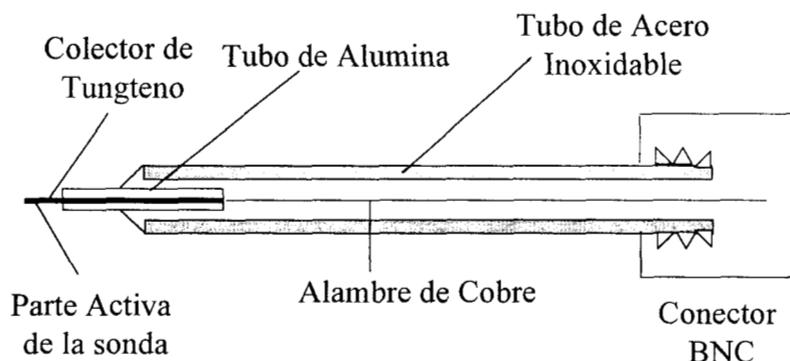


Figura 2.2 – Esquema de la sonda eléctrica.

En la Figura 2.3 se muestra el esquema de conexión de la sonda con el reactor de polimerización. Los electrodos y las bridas que se encuentran en los extremos del reactor pueden ser puestos al mismo potencial. Esto hace que el campo eléctrico en la zona entre la brida y el electrodo de cada lado sea muy uniforme. Los electrodos pueden deslizarse para agrandar o achicar

estas zonas.

El circuito de la sonda se usó para establecer un potencial de -200 a +200 V con respecto a tierra. Todos los voltajes de la sonda se midieron con respecto al potencial aterrizado. Uno de los electrodos de la sonda fue la parte descubierta del alambre de tungsteno, mientras que el otro electrodo fue el tubo exterior de la sonda.

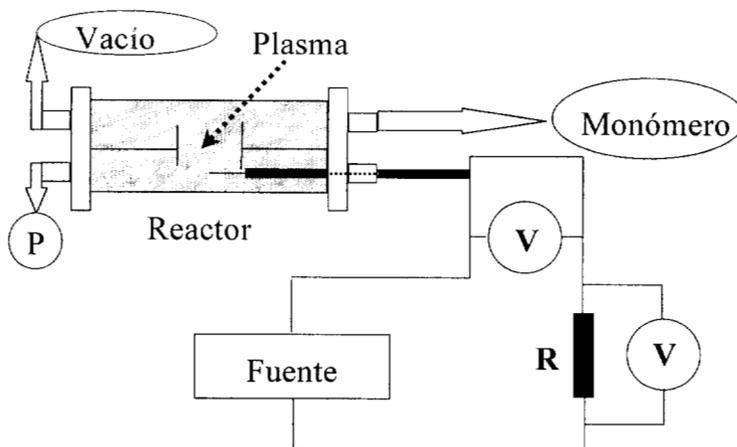


Figura 2.3- Diagrama del reactor de polimerización y del circuito de la sonda eléctrica.

La Figura 2.4 muestra una curva típica V-I. Cada región de la curva característica V-I tiene su propio significado. La región AB está restringida a valores negativos con respecto al plasma. La sonda atrae los iones positivos y la mayoría de los electrones del plasma es repelida. Se establece una carga espacial positiva de iones adyacentes a la superficie de la sonda, la cual tiende a causar una corriente iónica.

Cuando el potencial de sonda se hace menos negativo con respecto al potencial del plasma, sección BC, algunos electrones con alta velocidad en el plasma empiezan a penetrar la barrera de potencial del campo localizado alrededor de la sonda causando un decremento de la corriente iónica de la sonda. Como el potencial sigue aumentando, se llega al punto C en el cual, para cierto potencial V_f , la sonda colecta igual número de electrones que de iones, por lo cual no hay corriente en la sonda. El potencial en este punto es conocido como potencial de pared o potencial flotante. Este es el potencial que adquiere un electrodo aislado inmerso en el plasma. Al seguir aumentando el potencial a valores mayores que el potencial de pared, la corriente electrónica aumenta rápidamente y llega a superar con mucho a la corriente iónica, sección CD. Entonces la situación cambia, los iones son rechazados y los electrones son acelerados hacia la sonda. El com-

portamiento de la corriente cambia también y la curva adquiere la forma de una rodilla, sección DE, con un punto de inflexión en las proximidades del potencial del plasma, V_s . Para potenciales mayores que V_s se tiene la región de saturación electrónica de la curva característica, sección EF. En esta región la corriente es totalmente electrónica, de forma análoga a la sección AB, en la cual la corriente es iónica. El potencial V_s puede calcularse hallando la intersección de las secciones CD y EF.

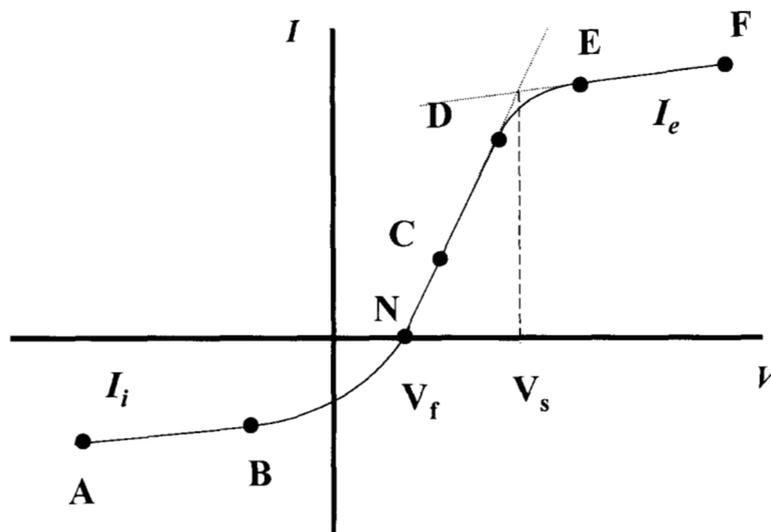


Figura 2.4 – Forma general de la curva característica de una sonda eléctrica.

Las regiones de saturación iónica y electrónica no son simétricas debido principalmente a la diferencia de masas entre las partículas. Esto se refleja en que la temperatura de los iones y electrones es diferente; la temperatura de los electrones es mayor, y esto afecta al mecanismo de atracción de las partículas por la sonda. Por otro lado, la presencia de un campo magnético afecta más fuertemente a los electrones que a los iones. Debido a estos efectos no existe una teoría universal para interpretar globalmente la curva característica y, entonces, se tienen que tratar por separado las partes iónica y electrónica del plasma.

A partir de la curva característica se obtienen los parámetros del plasma. En el desarrollo de esta teoría se considera que la distribución de partículas es de tipo Maxwell. Los detalles teóricos sobre la aplicación de la curva característica de la sonda han sido publicados en diferentes trabajos desde 1926 [7]. En estos trabajos se muestra cómo la temperatura electrónica y la densidad del plasma se pueden obtener de la porción CD de la curva característica. Debido a que en la región

CD la distribución de energía de los electrones del plasma es generalmente del tipo Maxwell-Boltzmann, la concentración de electrones n_{es} en la superficie de la sonda, relativa a la concentración de electrones en el plasma, n_{e0} , se puede escribir como:

$$n_{e_s} = n_{e_0} e^{-\frac{eV_p}{kT_e}} \quad (1)$$

donde V_p es el potencial de la sonda relativo al plasma y T_e es la temperatura electrónica del plasma. Así, la densidad de corriente electrónica a la sonda es:

$$j_{e_s} = j_{e_0} e^{-\frac{eV_p}{kT_e}} \quad (2)$$

de donde se obtiene:

$$\ln j_{e_s} = \ln j_{e_0} - \frac{eV_p}{kT_e} \quad (3)$$

El logaritmo de la corriente electrónica en la sonda es una función lineal del voltaje de la sonda relativo al plasma. Para calcular T_e se evalúa la pendiente de la línea recta en la Figura 2.5:

$$T_e = \frac{e}{k} \frac{1}{\tan\theta} \quad (4)$$

e es la carga eléctrica, j_{e0} es la densidad de corriente electrónica del plasma y está expresada por [8]:

$$j_{e_0} = \frac{1}{4} e n_{e_0} C_{e_0} \quad (5)$$

C_{e0} es la velocidad electrónica media. La densidad electrónica en el plasma se calcula conociendo la velocidad media de los electrones, la cual puede ser estimada por la expresión [9]:

$$C_{e0} = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}} \quad (6)$$

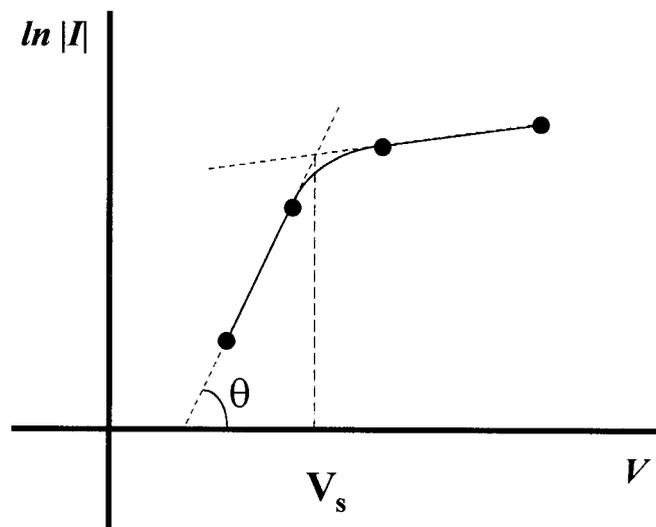


Figura 2.5 – Rama electrónica de la curva característica de la sonda.

2.4 - Resultados

A continuación se presentan los resultados de la caracterización del plasma dentro del reactor de polimerización. La Figura 2.6 muestra las diferentes zonas del reactor. Los números indican los puntos donde fueron tomadas las medidas. Estos puntos fueron elegidos para comparar los datos entre cada una de las zonas del reactor. Los datos se tomaron para 5 potencias diferentes. La primera es la mínima usada para establecer la descarga de resplandor, y después cada 50 W hasta llegar a 200 W.

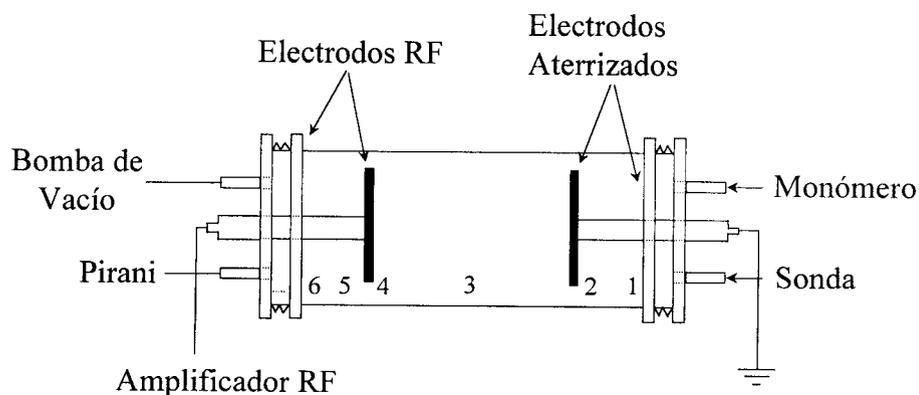


Figura 2.6 – Esquema del reactor y de la posición de los electrodos.

2.4.1 – Curvas Características

Las Figuras 2.7-2.13 muestran las curvas características de la sonda tomadas en diferentes puntos. Se identificaron 6 puntos importantes: La brida aterrizada, el electrodo aterrizado, el centro de los electrodos, el electrodo activo, entre la brida y el electrodo activo, y la brida activa. La Figura 2.7 muestra la curva característica de la sonda tomada en un medio prácticamente no ionizado, aire a presión atmosférica, y a 10^{-2} mbar. Nótese que la respuesta de la sonda es una línea recta correspondiente a la ley de Ohm. No tiene el perfil sigmoideal característico porque la ionización del medio es muy baja.

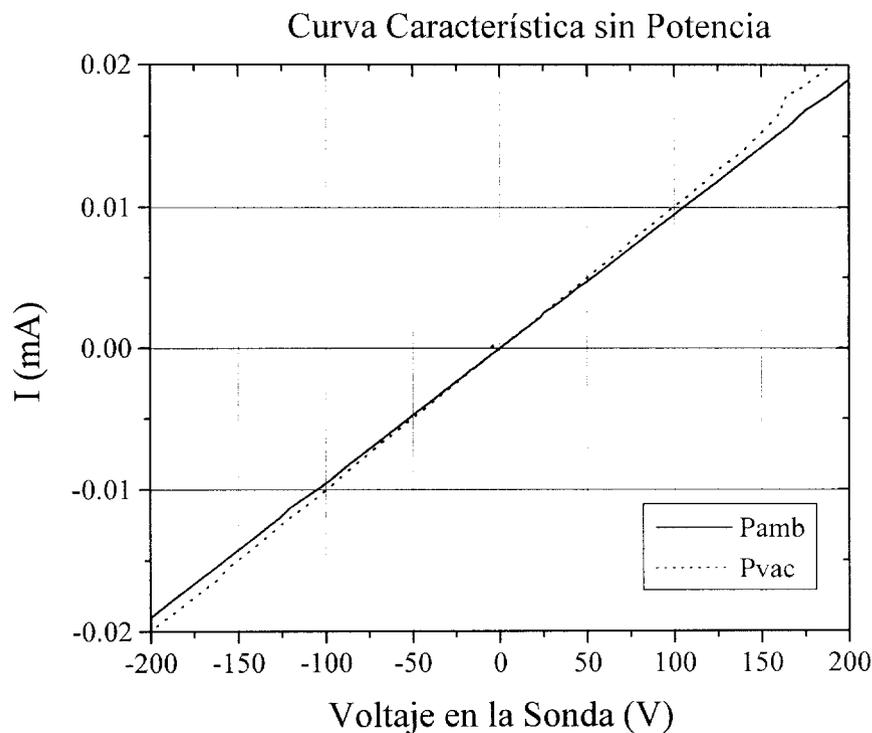


Figura 2.7 – Curva característica de la sonda sin descarga en el reactor.

La Figura 2.8 muestra la curva característica tomada en las cercanías de la brida aterrizada. La gráfica se parece a la curva característica tomada con el reactor apagado, ver Figura 6. De acuerdo con esta figura, la sonda no puede resolver los datos del plasma en esa zona. Posiblemente sea debido a que la separación de los electrodos de la sonda es muy grande y/o a que la ionización del medio es muy baja.

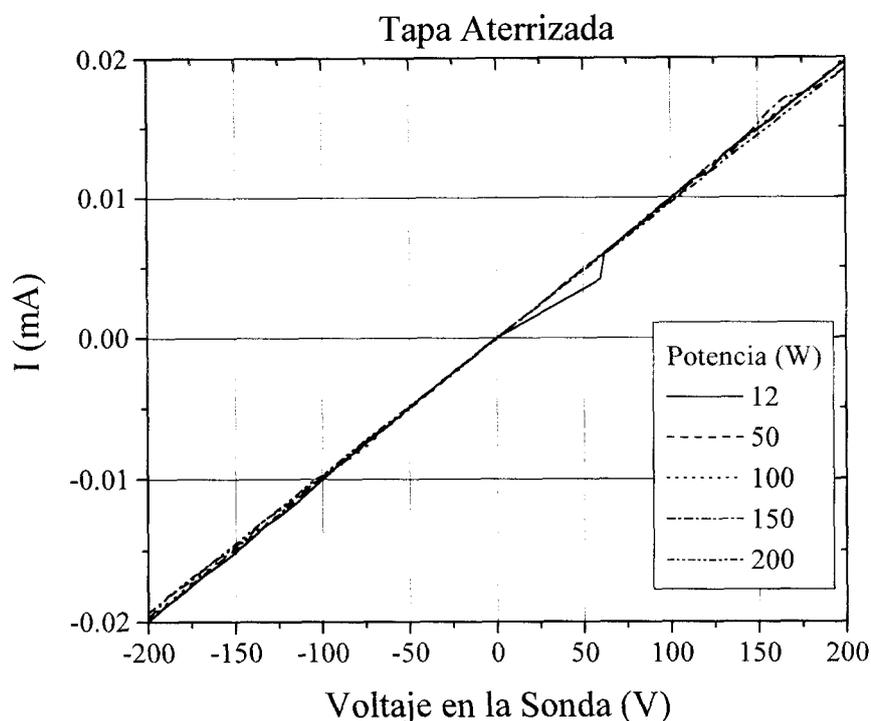


Figura 2.8 – Curvas características en la brida aterrizada.

La Figura 2.9 muestra la curva característica tomada en las cercanías del electrodo aterrizado. Las curvas se parecen a las de la Figura 2.8, con una pequeña diferencia; se notan ciertas inflexiones en las líneas que indican que hay cierta desviación de una recta en los datos centrales de la gráfica. Al igual que en la figura anterior, la sonda no aporta datos muy diferentes de los obtenidos por la ley de Ohm.

La Figura 2.10 muestra las curvas características tomadas en la zona del centro de los electrodos. El punto de medición se encuentra en la parte inferior, fuera del centro geométrico del reactor. En la figura se muestra definida la curva de 10 W, mientras que el resto de las líneas no exhiben claramente el perfil sigmoideal de la distribución de Boltzmann. Con la curva de 10 W se pueden estimar las variables del plasma que se encuentran graficadas en las Figuras 2.14-2.16.

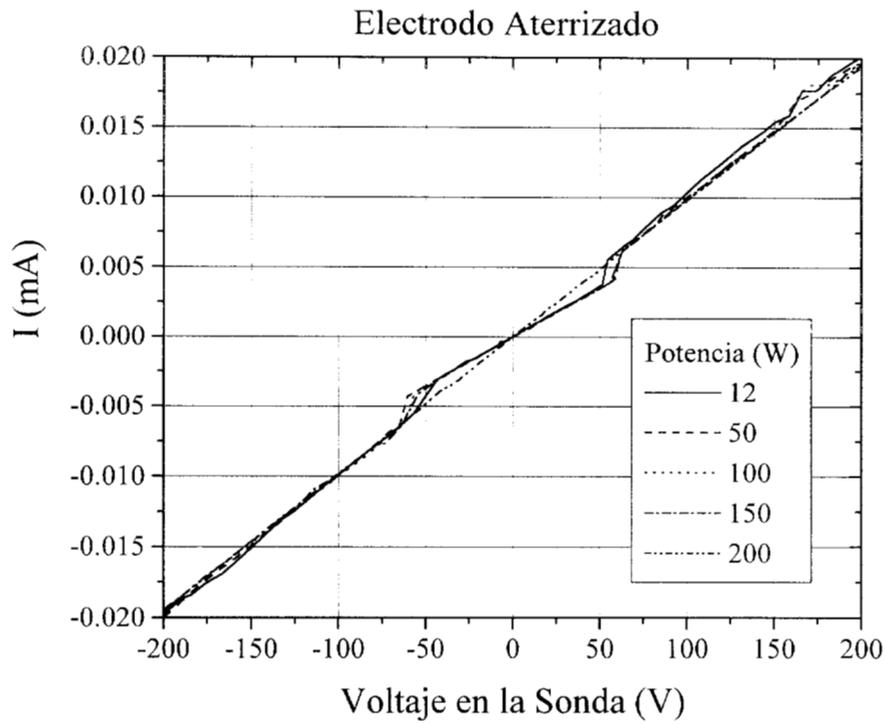


Figura 2.9 – Curvas características en los alrededores del electrodo aterrizado.

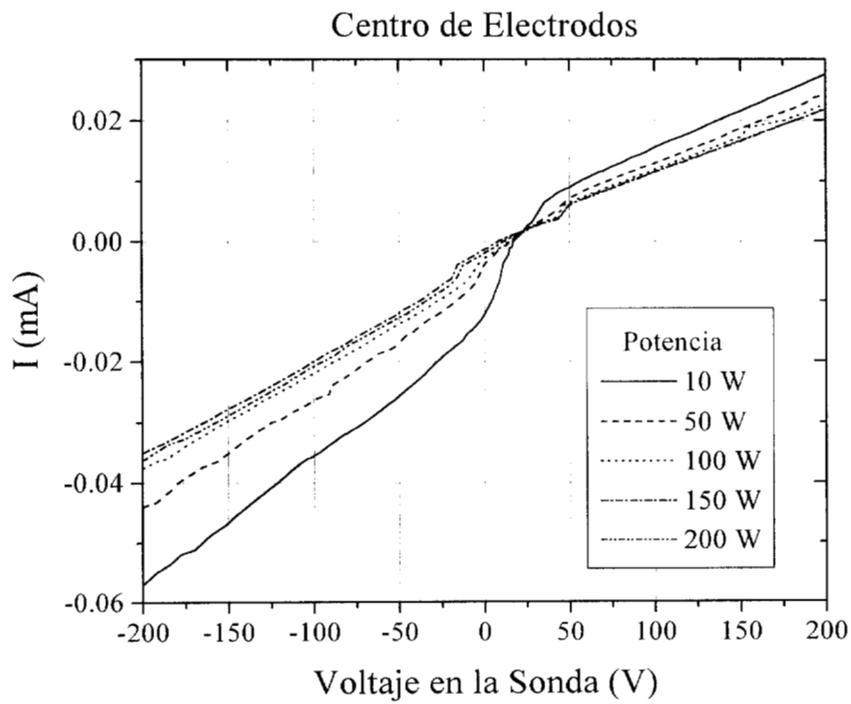


Figura 2.10 – Curvas características en el centro de los electrodos.

A partir del centro de los electrodos hacia la brida activa, las curvas características muestran un perfil sigmoidal más pronunciado. Las Figuras 2.11-2.13 muestran las curvas características de las zonas del electrodo activo, entre el electrodo y la brida activa y en las cercanías de la brida activa respectivamente. En estas curvas se nota que la parte iónica se hace cada vez más horizontal y la parte electrónica cada vez más vertical, incrementándose la corriente conforme se avanza hacia la brida activa. Esto indica que la potencia de la descarga afecta poco a la energía de los iones y mucho a la energía de los electrones.

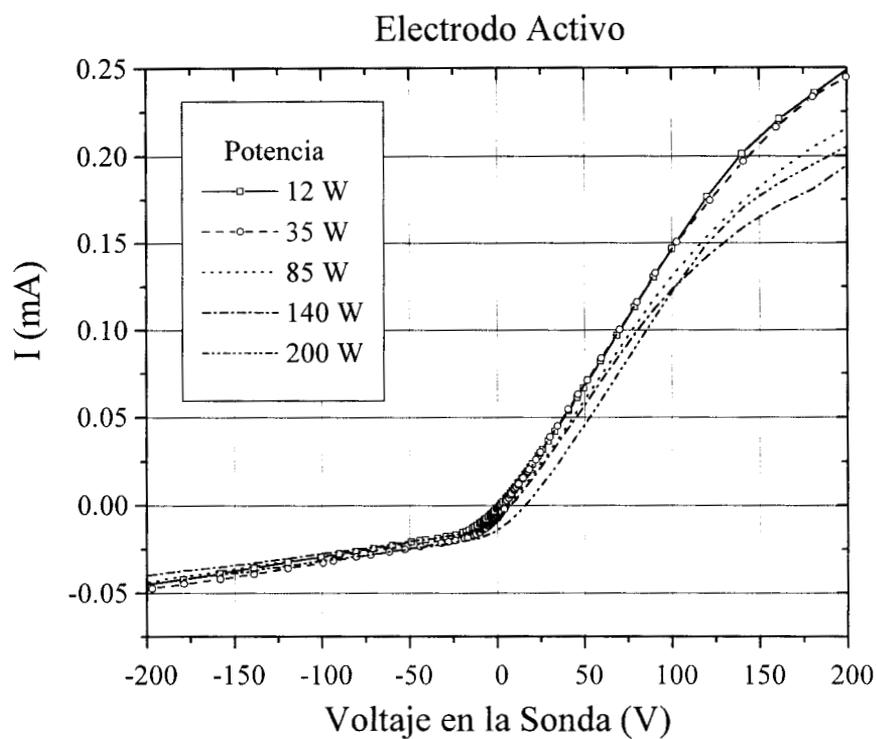


Figura 2.11 – Curvas características en los alrededores del electrodo activo.

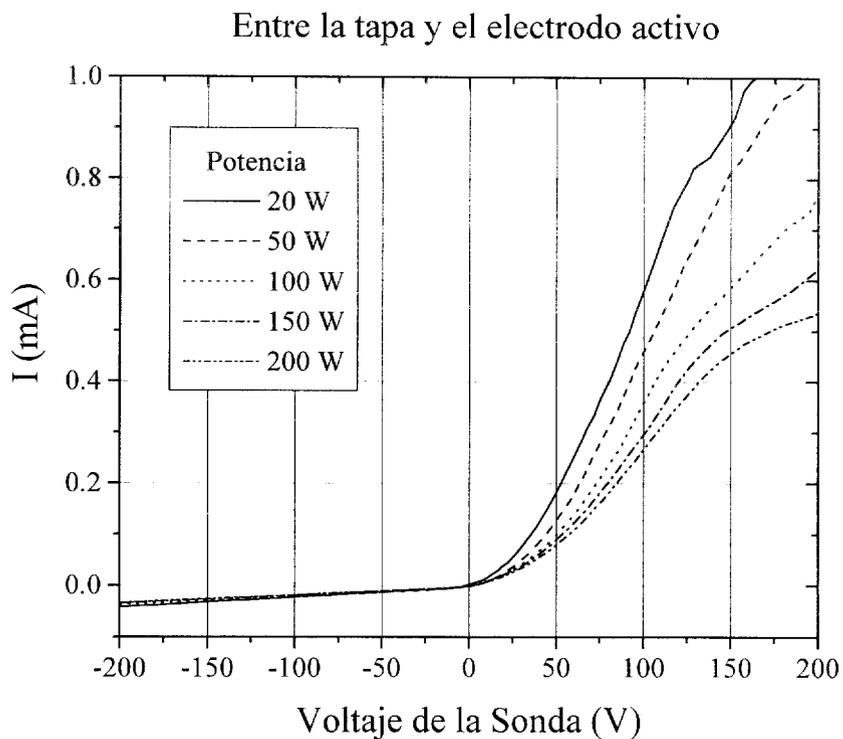


Figura 2.12 – Curvas características tomadas entre la brida y el electrodo activo.

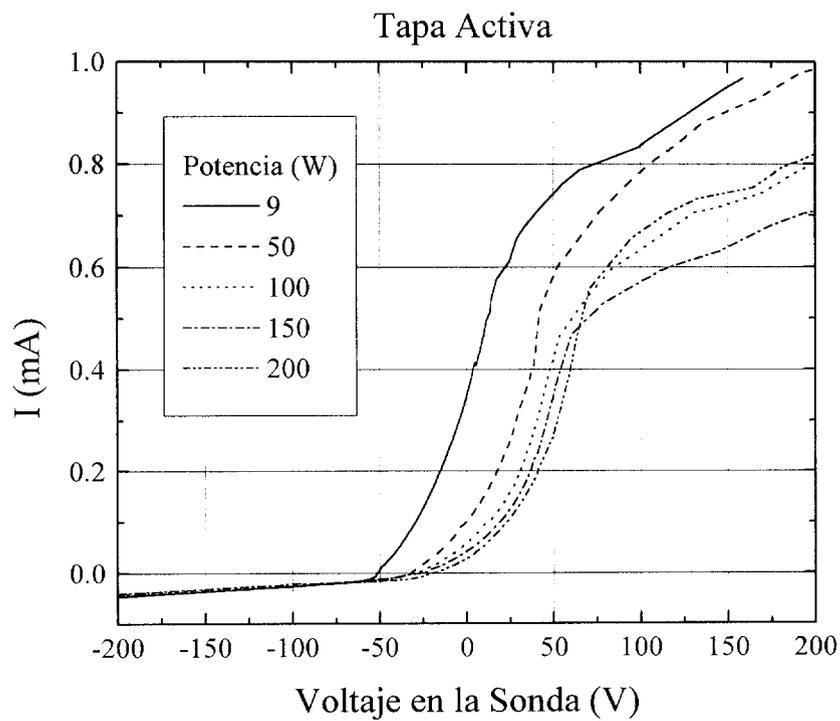


Figura 2.13 – Curvas características tomadas en las cercanías de la brida activa.

2.4.2 – Potencial del Plasma

El potencial del plasma, la densidad y la temperatura electrónica obtenidas aplicando las ecuaciones 1-6 a la parte electrónica de las curvas se encuentran graficadas en las Figuras 2.14 a 2.16 para las diferentes potencias.

El potencial del plasma presenta 2 regiones: una alrededor de 140 V para la zona entre la brida y el electrodo activo, y la otra entre 40-60 V para la zona cercana a la brida activa y en el centro de los electrodos. Las curvas para 140 V presentan una mayor fluctuación en los datos que las curvas de menor potencial del plasma.

Un mayor potencial del plasma indica que la aceleración de las partículas cargadas es mayor y que los choques entre estas partículas y las neutras pueden producir mayor cantidad de iones que en las zonas de más bajo potencial del plasma. La presencia de mayor o menor número de iones puede cambiar los mecanismos de las reacciones químicas. En especial las reacciones de polimerización pueden generar polímeros con diferente estructura si el mecanismo de propagación es iónico o por radicales libres.

Los polímeros semiconductores con enlaces iónicos pueden tener mayor conductividad eléctrica en presencia de moléculas polares, como el agua, ya que a la conductividad electrónica que poseen debido a la estructura del material, se le puede sumar el movimiento de los iones, lo cual repercute en el intercambio global de las cargas eléctricas entre las cadenas. Los mismos polímeros desarrollados con crecimientos por radicales libres pueden tener conductividad eléctrica insensible a moléculas polares. Así pues la estructura y algunas propiedades de los polímeros sintetizados por plasma pueden verse afectados por variaciones grandes en el potencial del plasma.

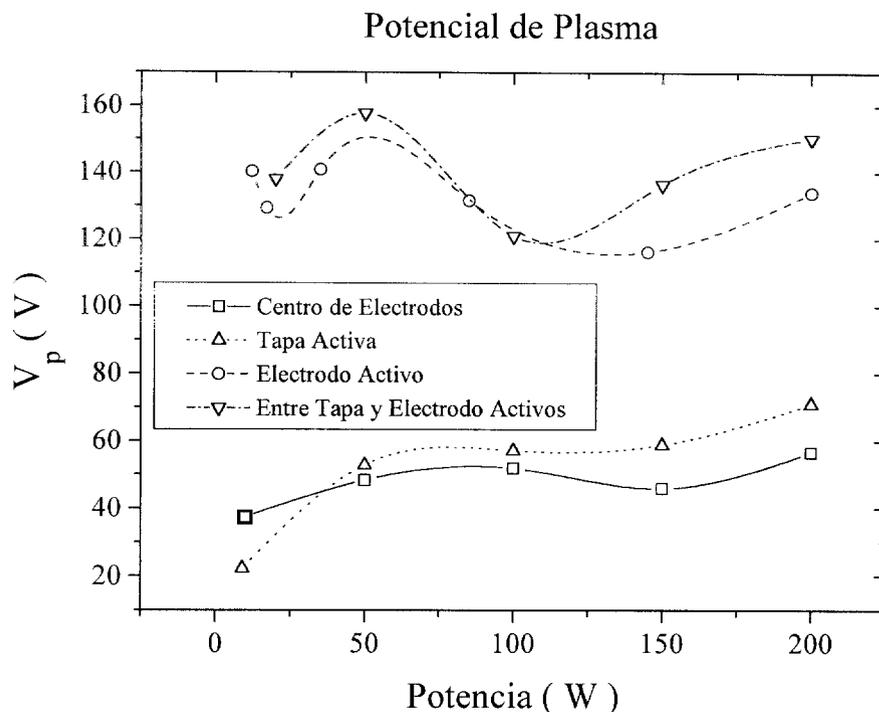


Figura 2.14 – Potencial del plasma en función de la potencia aplicada.

2.4.3 – Temperatura Electrónica

La Figura 2.15 muestra la temperatura electrónica en las diferentes regiones del reactor. El valor menor calculado, de aproximadamente 6 eV, es el punto correspondiente al centro de los electrodos. Los otros valores de la misma zona y de la zona aterrizada no fueron calculados debido a que las curvas características no presentaron una distribución sigmoideal. Los siguientes valores de energía fueron tomados en los alrededores del electrodo activo con temperatura electrónica de 12-14 eV. Se nota una tendencia aproximadamente horizontal en esta zona. El incremento en la potencia de la descarga no incrementa la temperatura de los electrones en esta zona. Los valores más grandes de temperatura fueron calculados para la zona cercana a la brida activa, 25-30 eV. Esta curva tiene un perfil descendente conforme se incrementa la potencia de la descarga.

Algunas consideraciones similares a las del potencial del plasma se aplican a la temperatura electrónica. Es evidente que los electrones tienen diferente energía dependiendo de la zona del reactor en la que se encuentren. La combinación de mayor potencial del plasma y mayor energía de los electrones tienden a producir mecanismos iónicos en las reacciones de polimerización. Las

zonas con menor potencial del plasma y menor energía tienden a producir mecanismos por radicales libres. La primer combinación se encuentra en la zona activa, y la segunda combinación se encuentra en la zona aterrizada.

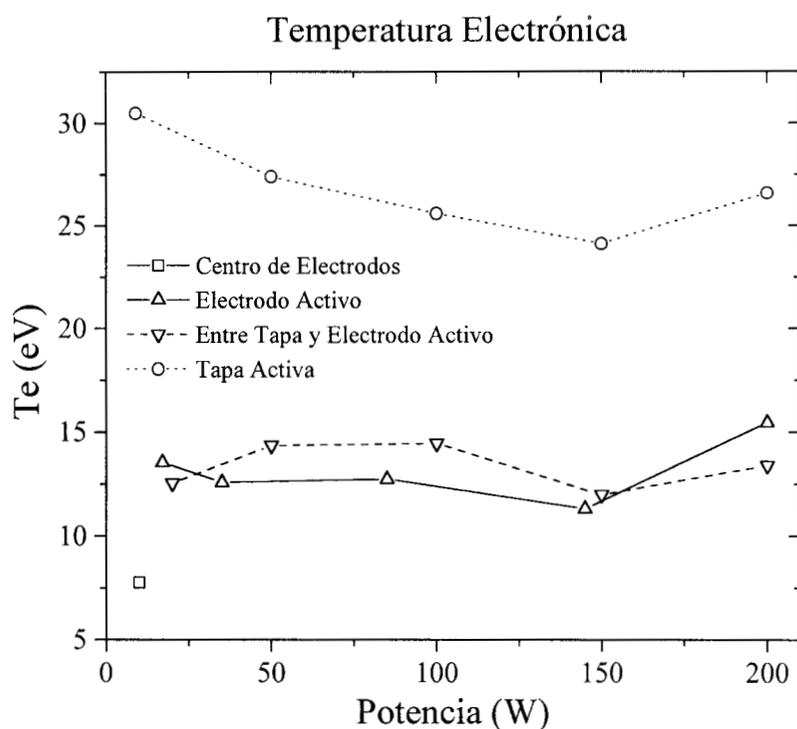


Figura 2.15 – Temperatura electrónica en función de la potencia aplicada.

2.4.4 – Densidad Electrónica

La Figura 2.16 muestra la densidad electrónica como función de la potencia de la descarga. A bajas potencias, y conforme ésta se incrementa, se tiene un crecimiento de la densidad electrónica hasta llegar a una aparente saturación. La saturación para la zona del centro de electrodo ocurre a partir de 100 W. Esta misma saturación parece obtenerse a partir de 50 W para las cercanías de la brida activa.

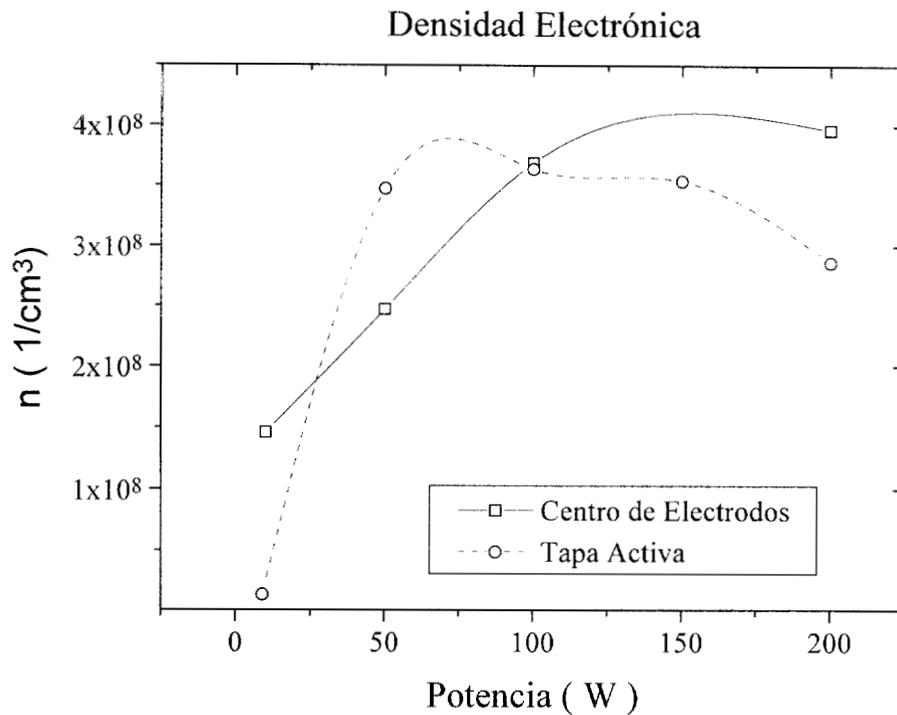


Figura 2.16 – Densidad electrónica en función de la potencia aplicada.

2.4.5 – Comparación infrarroja de PAN de diferentes regiones del reactor

La Figura 2.17 muestra los espectros de dos películas de polianilina dopadas con yodo tomadas en la zona aterrizada y en la zona activa. Se nota una mayor absorción en las longitudes de onda 832 , 752 y 696 cm^{-1} que corresponden a las disubstituciones 1,4, 1,2 y 1,3 respectivamente del anillo de benceno de la polianilina. La disubstitución 1,4 produce una estructura lineal en la polianilina, mientras que las otras substituciones producen estructuras helicoidales. La estructura lineal tiene conformaciones electrónicas que favorecen a la conductividad eléctrica sobre las otras estructuras.



Figura 2.18 – Película de polipirrol con yodo sintetizada en los electrodos del reactor. (Ppyi-240-Eb)

La Figura 2.19 muestra otra micrografía de polipirrol tomada del polímero sintetizado en la zona aterrizada del reactor, dentro de la misma corrida experimental. La textura de esta película muestra una gran cantidad de arrugas. Esta última micrografía fue tomada con acercamiento de 200x con el mismo equipo. Ambas películas recibieron el mismo tratamiento para separarlas de las respectivas superficies donde fueron sintetizadas.

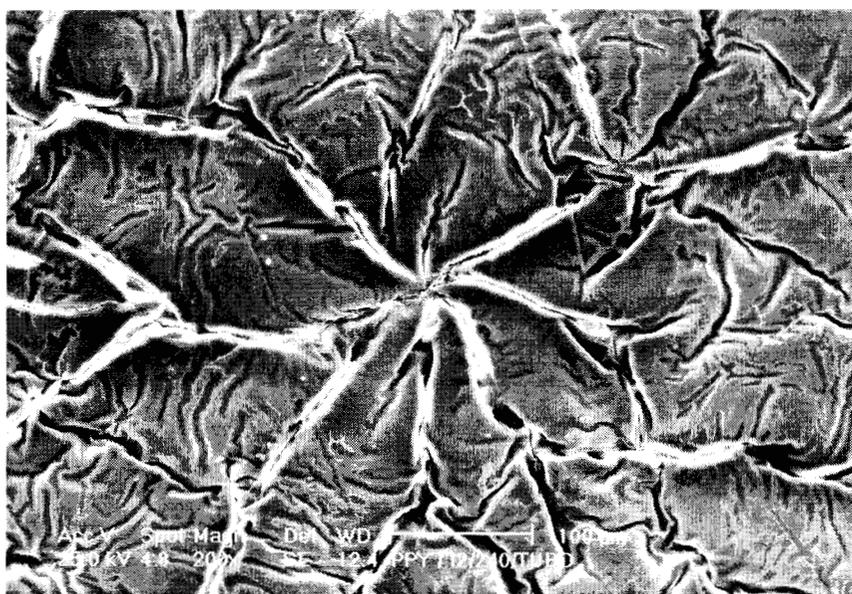


Figura 2.19 – Película de polipirrol con yodo sintetizada en la zona aterrizada. (Ppyi-240-t)

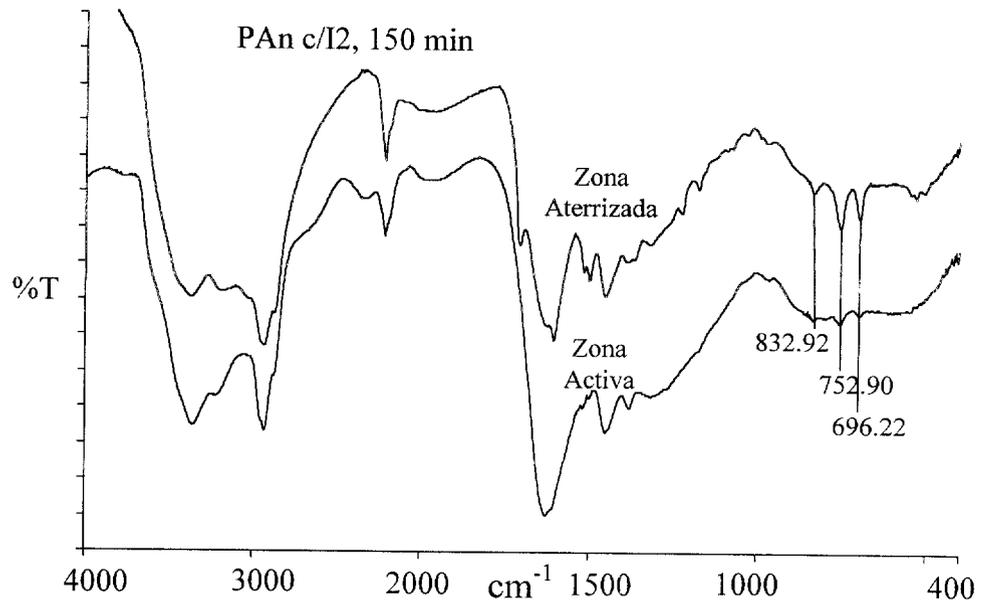


Figura 2.17 – Espectro IR de películas de polianilina dopadas con yodo tomadas en la zona aterrizada y en la zona cercana a los electrodos rf del reactor.

2.4.6 – Comparación morfológica de PPy de diferentes regiones del reactor

Desde el punto de vista morfológico, la diferencia en las condiciones del plasma también produce texturas diferentes en los polímeros sintetizados. La Figura 2.18 muestra la micrografía tomada con microscopio electrónico de barrido a 500x de la superficie de polipirrol dopado con yodo sintetizado en la superficie de los electrodos del reactor. Se nota una textura lisa con rayas producidas por la superficie de los electrodos.

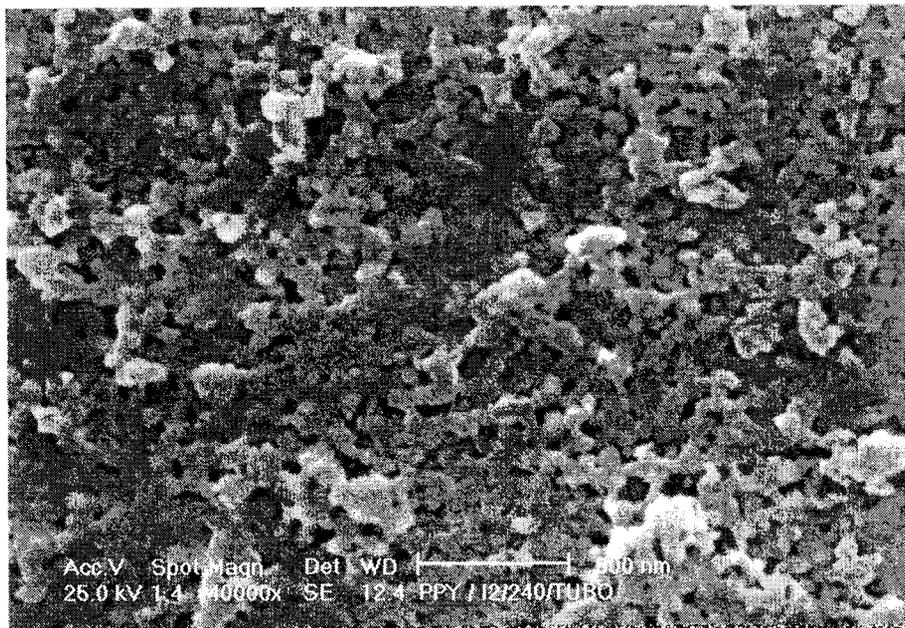


Figura 2.21 – Película de polipirrol con yodo a 40000x sintetizada en la zona aterrizada. (Ppy-240-tc)

2.5 - Conclusiones

La configuración eléctrica del reactor presenta 3 zonas importantes, aterrizada, intermedia y activa, que se denominan así por su cercanía con los electrodos aterrizados y rf. Las condiciones del plasma en cada una de estas zonas influyen en los mecanismos de iniciación y propagación de la formación de los polímeros, lo cual a su vez repercute en la estructura, morfología y en las propiedades físicas de los materiales.

Los electrones tienen diferente energía dependiendo de la zona en donde se encuentren dentro del reactor. La zona de más alta energía está en las cercanías de la brida conectada al electrodo activo. La zona de más baja energía se encuentra entre el electrodo y la brida aterrizados. Los electrones con más alta energía promueven reacciones iónicas y los de más baja energía promueven reacciones por radicales libres.

El nivel energético de los electrones influye sobre las reacciones químicas que se desarrollan dentro del plasma. Para el caso de la polianilina, la disubstitución 1,4 se favorece dentro de la zona entre el electrodo y la brida aterrizada. Las propiedades conductivas de esta polianilina resultan superiores a las de la polianilina sintetizada en las otras zonas del reactor.

La Figura 2.20 muestra una micrografía del mismo polipirrol sintetizado en la zona situada entre los electrodos RF del reactor. El acercamiento es de 40000x. La micrografía muestra una superficie homogénea, sin superposiciones, aunque pueden notarse pequeños espacios vacíos entre las piezas de un arreglo similar al de un rompecabezas.

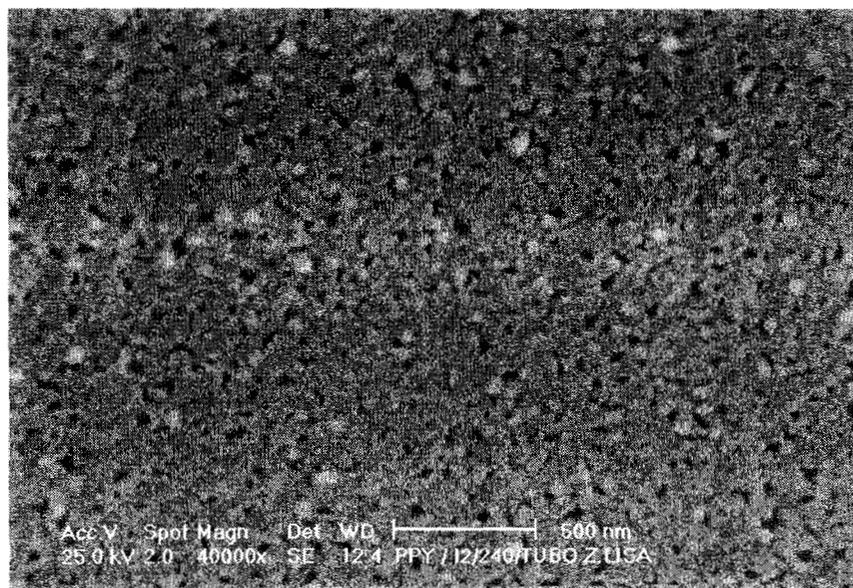


Figura 2.20 – Película de polipirrol con yodo sintetizada en la zona rf. (Ppyi-240-t3)

La Figura 2.21 muestra una micrografía con acercamiento de 40000x del polipirrol sintetizado en la zona aterrizada. Al igual que la figura anterior, se nota un arreglo similar al de un rompecabezas con elevaciones sobre la superficie. Esto produce una apariencia opaca en las películas.

La morfología de las películas de polipirrol con yodo sintetizadas en diferentes zonas del reactor muestra textura diferente que puede relacionarse con diferentes estructuras moleculares o con diferencias en el peso molecular aún para el mismo polímero.

2.6 - Observaciones

Con sondas de Langmuir se pueden estimar el voltaje, la temperatura y densidad electrónica e iónica dentro del plasma. Si hay muchas especies iónicas dentro del plasma, el cálculo se hace complejo y es difícil que este tipo de sondas puedan resolver el sistema. Sin embargo, el cálculo es realizable para electrones y una sola especie iónica.

En la zona aterrizada del reactor se tuvieron problemas para estimar la temperatura y densidad electrónicas. Para aumentar la resolución de la curva característica se necesitaría agregar un electrodo aterrizado. Con esto la parte activa de la sonda cerraría el circuito con el electrodo aterrizado a diferentes distancias aumentando la corriente que circula por la sonda.

2.7 - Referencias

- 1 - T. Suwa, M. Jikei, M. Kakimoto, Y. Imai, A. Tanaka, K. Yoneda, *Thin Solid Films*, 273 (1996) 258-262.
- 2 - H. Grunwald, H.S. Munro, T. Wilhelm, *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 1465-1469.
- 3 - M.C. Coen, P. Groening, G. Dietler, L. Schlapbach, *J. Appl. Phys.*, 77-11 (1995) 5695-5701.
- 4 - X. Xie, J.U. Thiele, R. Steiner, P. Oelhafen, *Synth. Met.*, 63 (1994) 221-224.
- 5 - K. Tanaka, Y. Matsuura, S. Nishio, T. Yamabe, *Synth. Met.*, 65 (1994) 81-84.
- 6 - R. López, L. Meléndez, A.M. Sánchez, E. Gaytán, E. Chávez, R. Valencia, G. Cruz, M.G. Olayo, A. Flores, *Rev. Sci. Instrum.*, 67-1 (1996) 185-187.
- 7 - H.M. Mott-Smith and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 28 (1926) 727-763.
- 8 - D.J. Ball, *J. Appl. Phys.*, 43-7 (1976) 3047-3057.
- 9 - E. Camps, R. Ondarza, G. Anguiano, *Rev. Mex. de Física*, 38-5 (1992) 825-835.

Capítulo 3

Síntesis y Caracterización de Polianilina

Resumen

Este capítulo presenta un estudio sobre la formación de polianilina usando la técnica de polimerización por plasma con descargas de resplandor y mecanismos resistivos de acoplamiento entre electrodos. El polímero fue obtenido a una frecuencia de 13.5 MHz y presión en el intervalo de $(2-10) \times 10^{-2}$ mbar. Se sintetizó polianilina y polianilina dopada con I_2 en forma de películas delgadas que pueden ser adheridas sobre superficies metálicas y de vidrio. Las películas de PAn crecieron a velocidad de 35.3 nm/min con espesor entre 2.1 y 10.6 μm , y las de PAn/I crecieron a una tasa de 63.8 nm/min con espesor entre 6.3 y 21.3 μm . El análisis infrarrojo muestra los picos característicos de la polianilina con evidencia de que algunos anillos de benceno son rotos por la energía de la descarga. El análisis termogravimétrico muestra un incremento en la descomposición del polímero como función del tiempo de síntesis. Este efecto, las características físicas y la solubilidad del polímero sugieren entrecruzamiento debido al continuo impacto de la lluvia electrónica sobre la superficie del polímero.

Se presenta también un estudio de la manera como la humedad relativa afecta la conductividad eléctrica en las películas de polianilina. A temperatura ambiente y humedad relativa de 40% la conductividad está en el intervalo de 10^{-10} a 10^{-12} S/cm. Cuando las películas fueron sintetizadas con I_2 , la conductividad resultó en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-11} S/cm para humedad relativa entre 40 y 90%.

3.1 - Introducción

La anilina se considera como monómero de partida para producir polímeros conductores, como homopolímero o por dopaje con diferentes aniones. La polianilina (PAn) se obtiene usual-

mente en solución por oxidación directa de la anilina o por oxidación electroquímica [1]. Este proceso se usa para obtener PAn lineal y algunas veces se combina con dopaje simultáneo para incrementar la conductividad. La PAn lineal es un polímero con muy baja conductividad, pero puede ser convertido a semiconductor dopándolo con halógenos y otros aniones. La PAn entrecruzada muestra un comportamiento similar con valores de conductividad más bajos.

Las películas de PAn son difíciles de sintetizar por los métodos químicos convencionales ya que el polímero tiende a formar polvo cuando se recupera de la solución ácida de partida. Algunas películas de PAn sobre sustratos aislantes han sido preparadas por oxidación química usando soluciones muy diluidas de anilina [2]. Películas delgadas de alrededor de 1 μm de espesor de PAn químicamente sintetizada han sido también preparadas por evaporación térmica a vacío del polímero en forma de polvo [3]. Recientemente Paloheimo [4] usó un método de depósito de película, capa por capa, para fabricar películas delgadas de polianilina.

Otro método poco usado para la síntesis de películas de PAn es el de polimerización por plasma. En este método la reacción se inicia en la fase gaseosa y, mientras el polímero crece, se deposita en la pared más cercana en donde la película se forma. Las reacciones químicas son promovidas por excitación y/o ionización producida por colisiones de las moléculas del monómero y de las especies intermedias con los electrones inmersos en el plasma generado por descargas eléctricas. El plasma más adecuado para polimerizar es el de las descargas de resplandor. En este proceso la polimerización ocurre sin la presencia de otros reactivos, como el oxidante y el solvente de la fase líquida, produciendo un polímero sin contaminación externa. Las reacciones también pueden ser combinadas con otros compuestos para obtener características específicas en el polímero final. No hay mucha información acerca de la polianilina sintetizada con esta técnica. Bhat [5] sintetizó películas de PAn mediante polimerización por plasma usando mecanismos de acoplamiento inductivos con radiofrecuencia (rf). El método de polimerización por plasma también ha sido usado para sintetizar otros polímeros conductores [6-8].

La Figura 3.1 muestra los cuatro estados idealizados de oxidación de la polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina, pernigranilina y sal esmeraldina. Las diferentes estructuras resultan en diferente comportamiento eléctrico del material. La sal esmeraldina es un compuesto parcialmente oxidado, protonado, con características de conductor eléctrico. La leucoesmeraldina es un compuesto completamente reducido con características de aislante eléctrico; no tiene dobles enlaces entre los anillos aromáticos y los grupos N-H. La esmeraldina es un compuesto aislante, par-

cialmente oxidado con pocos grupos N-H en la cadena principal. La esmeraldina cambia de aislante a conductor cuando es protonada con ácidos donadores de protones como HCl. Este cambio es una de las propiedades más interesantes de las polianilinas. La estructura de la PAN esmeraldina puede ser cambiada a sal esmeraldina removiendo un electrón del grupo N-H. La pernigranilina es un compuesto completamente oxidado sin características conductoras. No hay grupos N-H en la estructura. El nivel de protonación en la estructura causa cambios dramáticos en la conductividad eléctrica.

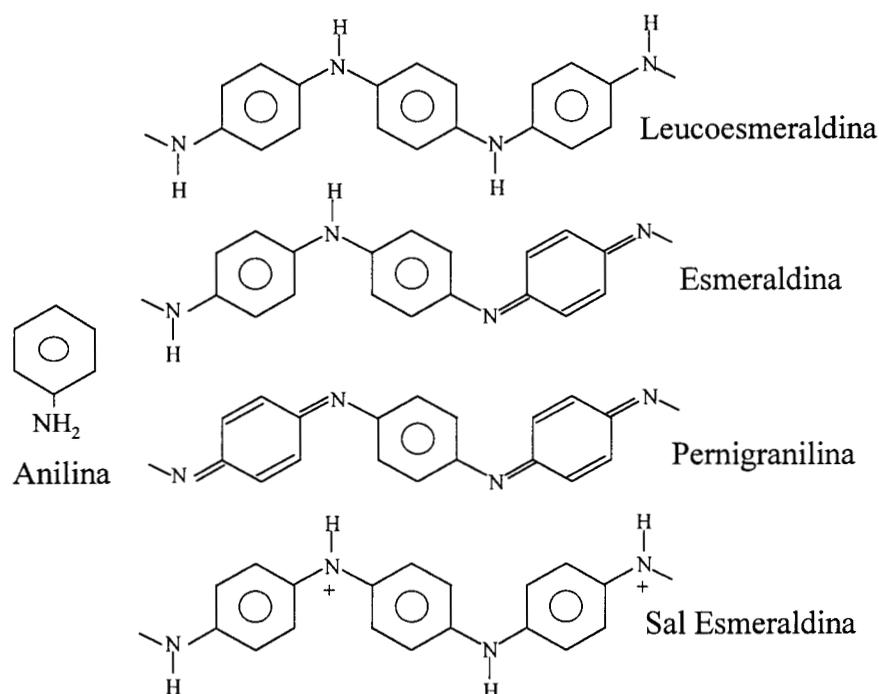


Figura 3.1 - Representación de los estados de oxidación idealizados de la polianilina.

Otro factor que afecta la conductividad en las polianilinas dopadas es la humedad. Es un hecho conocido que en la PAN dopada la humedad incrementa la conductividad por el cambio en la interacción electrostática entre aniones y las cargas positivas. El incremento en la conductividad reportada para PAN dopada con HCl o ácido sulfónico bajo humedad es de alrededor de un orden de magnitud [9].

En este capítulo se presenta el proceso para obtener películas de polianilina y polianilina dopada con I_2 simultáneamente con la síntesis por la técnica de polimerización por plasma usando descargas de resplandor por radiofrecuencia con mecanismo resistivo de acoplamiento. Se

estudia la influencia del dopante, los parámetros de síntesis y la humedad ambiental en las propiedades eléctricas de la polianilina. Ambas polianilinas, dopadas y no dopadas, son estudiadas por termogravimetría, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido para observar la estructura y los estados de oxidación de las polianilinas por plasma.

3.2 – Experimental

Se desarrollaron numerosas síntesis a tiempos diferentes, desde 60 a 300 min. El monómero entró al reactor en fase gaseosa debido a la diferencia de presión entre el recipiente que lo contenía y el reactor. La anilina fue Baker, grado reactivo, previamente destilada. El yodo, acetona, acetonitrilo, tetrahidrofurano (THF) y dimetil sulfóxido (DMSO) también fueron Baker grado reactivo.

La presión en el sistema fue de $(2-10) \times 10^{-2}$ mbar. La temperatura promedio en el reactor fue de alrededor de 90 C medida en la zona localizada entre los electrodos. La potencia estuvo en el intervalo de 10-12 W. Los datos termogravimétricos fueron tomados con un analizador termogravimétrico modificado Dupont 951. La rampa de calentamiento fue de 15 C/min, desde la temperatura ambiente hasta 1000 C. El analizador fue conectado a una consola TA Instruments 2100. Se usó una campana de vidrio para inducir humedad relativa de 35-90% a la atmósfera en donde se expuso a las películas de PAn.

3.3 - Resultados

La primera parte de los resultados corresponde a la síntesis de PAn, mientras que la segunda parte corresponde a la síntesis de PAn dopada con I_2 simultáneamente con la formación del polímero (PAn/I). Con la adición de I_2 se buscó un incremento de la conductividad eléctrica del polímero y de su sensibilidad a la humedad ambiental. El resultado de la reacción de polimerización fue una película delgada formada en la superficie interna del reactor. Las superficies metálicas y de vidrio fueron usadas para observar la adherencia de las películas. En todos los casos la película fue depositada con aproximadamente las mismas características. La excepción fue la superficie de los electrodos, donde parte de la película se quemó por efecto de la intensa lluvia electrónica que es más energética en esta zona.

Se realizaron reacciones al menos a 6 diferentes tiempos para cada uno de los polímeros, PAn y PAn/I. Aunque los experimentos tuvieron puntos fuera de estas condiciones, la mayoría del tiempo estuvieron dentro de esta región de presión, temperatura y potencia. A estas condiciones la reacción de polimerización tuvo los mejores resultados para el crecimiento de la película en nuestro sistema. A continuación se presentan los resultados.

3.3.1 – Solubilidad

Las polianilinas son difíciles de solubilizar. Dos de los solventes más comunes de las polianilinas preparadas por métodos químicos tradicionales son DMSO y THF. Las películas de PAn preparadas por plasma son casi inertes a estos solventes. Para lavar las películas de PAn y PAn/I se usaron acetona, acetonitrilo y DMSO. Con acetona la película se hinchó y se separó de la superficie donde estaba adherida. Los otros solventes fueron aplicados después para disolver la anilina, los oligómeros y la polianilina de bajo peso molecular. Ninguno de los tres solventes disolvieron el polímero, aún cuando el conjunto DMSO-PAn fue calentado hasta 140 C con agitación fuerte.

3.3.2 – Espesor de película

La Figura 3.2 muestra la evolución del espesor de las películas de PAn y PAn/I con el tiempo de reacción. Los puntos en la gráfica representan los valores promedio del espesor en diferentes regiones del reactor y en diferentes experimentos. En la gráfica se puede observar que las películas de PAn crecieron con incremento lineal en el espesor de 2.1 hasta 10.6 μm en el intervalo de tiempo de reacción de 60 a 300 min. La velocidad de crecimiento fue de 35.3 nm/min. Las películas de PAn/I mostraron también un incremento lineal, de 6.3 a 21.3 μm , con crecimiento de 63.8 nm/min. El crecimiento de PAn/I fue alrededor de 55% mayor que el de PAn. El volumen atómico del yodo, mayor que el del resto de los átomos del polímero, produce la diferencia en el crecimiento de las películas de PAn/I.

El crecimiento lineal que se observa indica que las películas fueron homogéneamente depositadas durante todo el proceso. La influencia del dopante en el polímero se nota por el mayor espesor en las películas dopadas, comparadas con el espesor de las películas sin dopante, para el mismo tiempo de reacción.

Bhat [5] reporta el crecimiento de películas de polianilina por plasma en corto tiempo, hasta 10 min, usando un mecanismo de acoplamiento inductivo a 40 W de potencia. En sus experimentos el espesor de la película tuvo un máximo de alrededor de $3.3 \mu\text{m}$ a 6 min de reacción con una tendencia de saturación en ese período. En nuestro caso, el tiempo de reacción fue más de 40 veces más grande usando un acoplamiento resistivo.

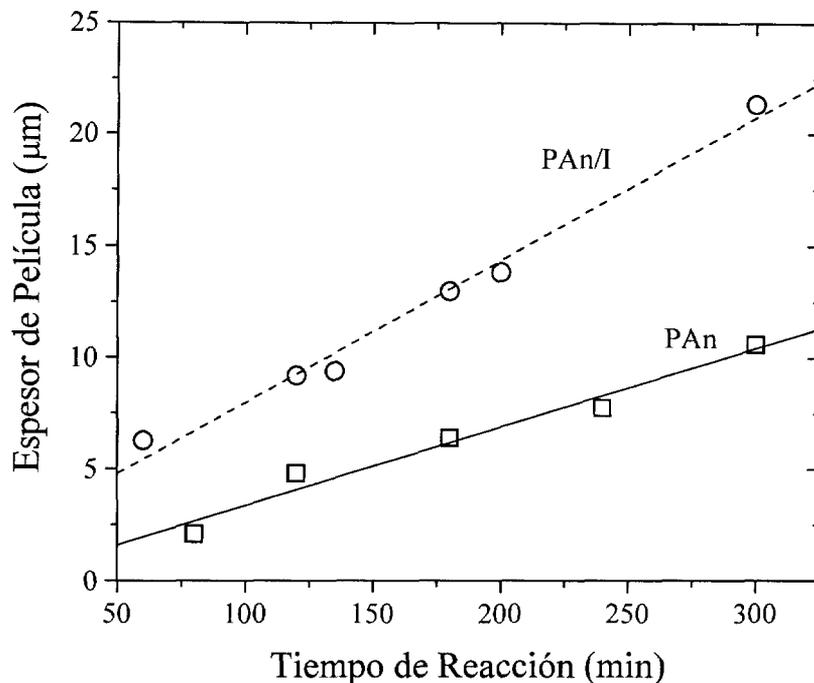


Figura 3.2 – Crecimiento de las películas de PAn en función del tiempo de reacción.

3.3.3 – Análisis Infrarrojo

La Figura 3.3 muestra el espectro IR de películas de PAn sintetizadas a diferente tiempo de reacción. Los espectros muestran las bandas de la vibración y deformación del enlace N-H en 3362 cm^{-1} . El pico que pertenece a la vibración alifática del C-H se localiza en 2932 cm^{-1} . La absorción en 1316 cm^{-1} puede ser asignada a las interacciones C-N de la metil anilina. Estos picos pequeños y medios sugieren la presencia de grupos alifáticos en las cadenas principales, probablemente debido al rompimiento de algunos anillos de benceno. La disubstitución 1,4 en los anillos bencénicos se encuentra en $830\text{-}840 \text{ cm}^{-1}$.

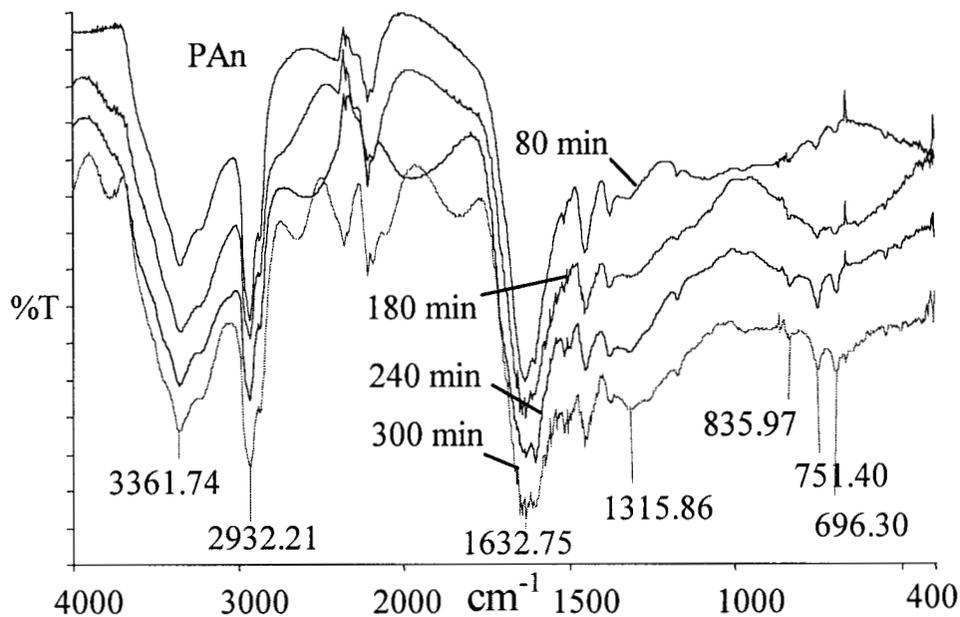


Figura 3.3 – Espectro IR de películas de PAN a diferentes tiempos de reacción.

La Figura 3.4 muestra los espectros de PAN/I en diferentes regiones del reactor. Las absorciones que pertenecen a las disustituciones 1,4, 1,2 y 1,3 de los anillos bencénicos, 832, 752 y 696 cm^{-1} respectivamente, son más intensas en la región etiquetada como opaca, que es la zona localizada entre el electrodo aterrizado y la entrada del monómero. La mayor intensidad indica que en esa zona hay menor destrucción de anillos. Las películas con mejor conductividad eléctrica fueron las sintetizadas en esta región. Por otro lado, la absorción compleja de las películas de PAN provenientes de la zona rf, etiquetada como transparente, y en los electrodos indica que hay muchas reacciones compitiendo en esos lugares. Esto se nota particularmente en los electrodos donde la lluvia electrónica es más intensa que en el resto del reactor.

La Figura 3.5 muestra el espectro de las películas de PAN/I a diferentes tiempos de reacción. Las absorciones en 545 y 507 cm^{-1} corresponden a los enlaces del yodo con el polímero. La intensidad de los picos entre 840-696 cm^{-1} es mayor en las películas de PAN/I que en las de PAN. Esta característica y la presencia de los átomos de yodo en el polímero pueden ser la diferencia estructural que produce una mayor conductividad eléctrica en PAN/I.

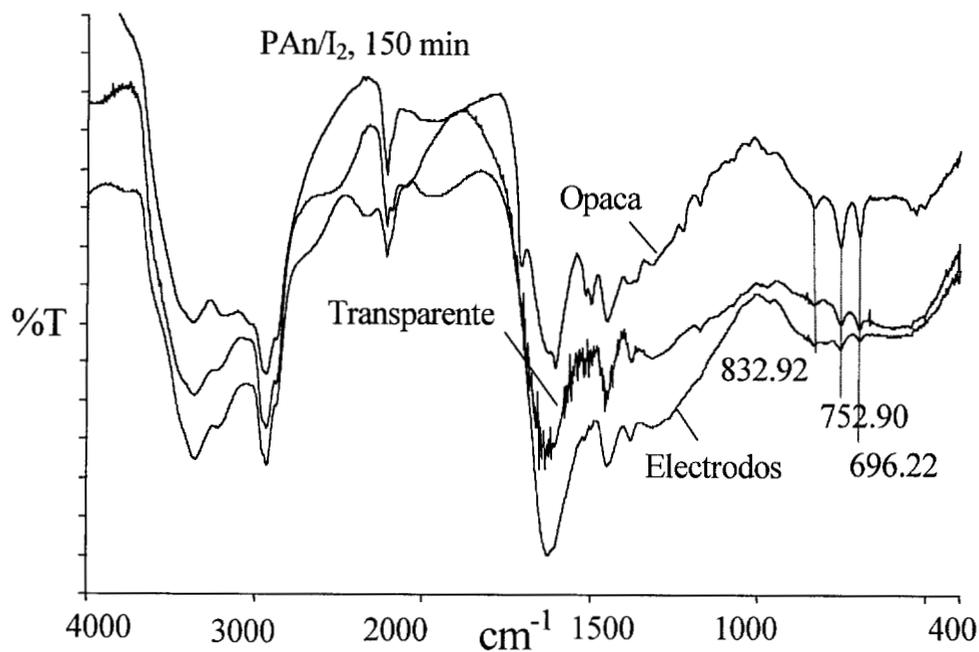


Figura 3.4 – Espectro IR de películas de PAn/I en diferentes regiones del reactor.

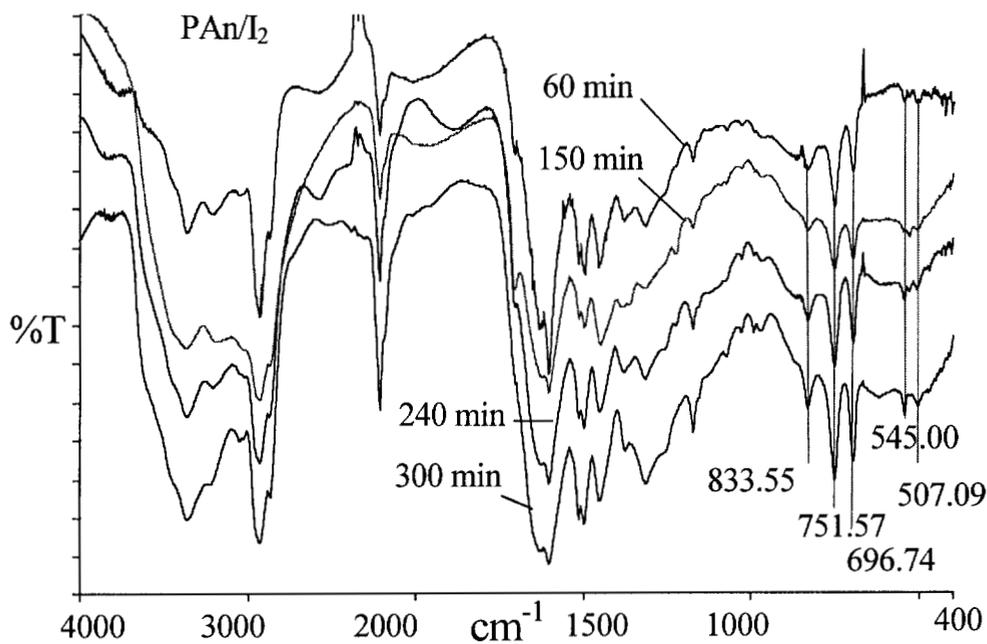


Figura 3.5 – Espectro IR de las películas de PAn/I a diferentes tiempos de reacción.

3.3.4 – Degradación Térmica

La PAn sintetizada por métodos químicos o electroquímicos es un polvo térmicamente

estable entre 0-300 C. La PAn lineal puede exhibir descomposición térmica proporcional a la temperatura sin grandes cambios en la tendencia de pérdida de masa. La Figura 3.6 muestra la descomposición térmica de las películas de PAn en atmósfera de nitrógeno. Las curvas pertenecen a películas con tiempo de reacción entre 60 y 180 min. A 100 C el polímero había perdido alrededor del 3% de la masa inicial, posiblemente debido a humedad y a restos de solvente atrapados en las películas. A continuación se presenta el largo inicio de la mayor pérdida de masa del polímero cuyo rápido decremento ocurre entre 150 y 500 C. Después, la pérdida de masa cambia a una tendencia moderada que continua hasta casi los 1000 C. La pérdida de masa del polímero acumulada entre 20-1000 C está entre 60 y 80% de la masa inicial.

Las curvas muestran que el polímero tiene la tendencia a perder más masa entre 150 y 500 C conforme se incrementa el tiempo de reacción. A 1000 C, la PAn de 60 min perdió alrededor del 60% de su masa con descomposición lenta, proporcional, casi lineal. Por otro lado, a 180 min, el perfil de la curva sugiere que el polímero se descompone rápidamente, con degradación simultánea en muchos lugares una vez que se ha alcanzado la energía para romper los primeros enlaces. Como la atmósfera durante el proceso de descomposición es de nitrógeno, se puede suponer que el mecanismo de descomposición es degradación del polímero en lugar de oxidación.

El entrecruzamiento puede reducir la estabilidad térmica del polímero haciendo que su estructura sea más rígida. Este fenómeno puede ser originado por la generación de radicales libres producto de la exposición de la película al continuo impacto electrónico dentro del reactor. Así, el calentamiento produce una creciente vibración de la estructura que rompe los enlaces aleatoriamente. Los fragmentos pequeños se volatilizan entre 150 y 500 C, pero los segmentos grandes permanecen hasta que el mismo rompimiento de enlaces reduce su tamaño lo suficiente para volatilizarlos; esto sucede a partir de los 500 C. Por otro lado, las cadenas lineales y/o pequeñas, como oligómeros, tienen suficiente libertad de movimiento para degradarse proporcionalmente con la energía de calentamiento. Otros estudios de PAn sintetizada químicamente muestran descomposición lineal a partir de alrededor 300 C y que termina hasta el intervalo de 500-600 C, dependiendo de las condiciones de síntesis [10].

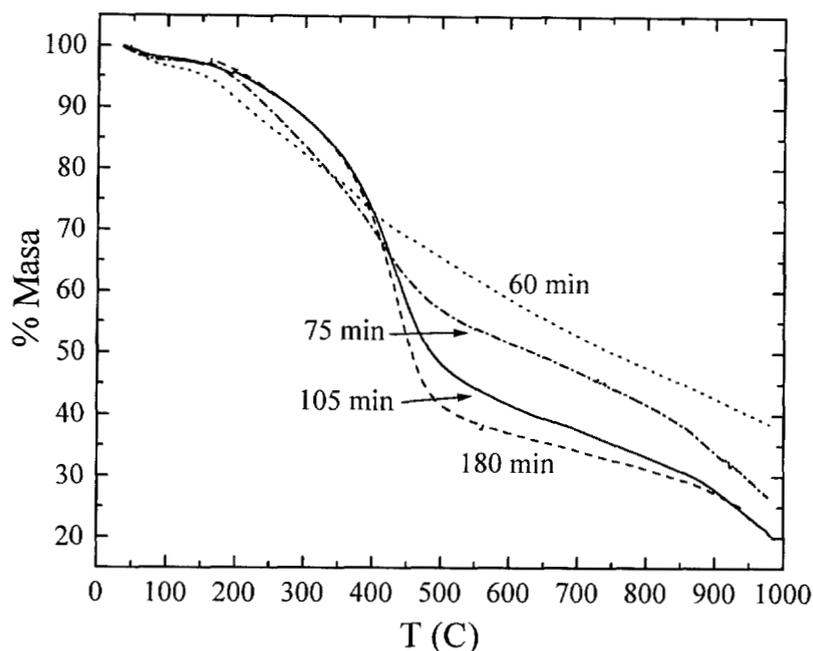


Figura 3.6 – Descomposición térmica de PAN.

La Figura 3.7 muestra la descomposición térmica de las películas de Pan/I con diferentes tiempos de reacción. La primera pérdida de masa esta en el intervalo de 2-7% y corresponde principalmente a la humedad. La segunda pérdida de masa inicia aproximadamente en 200 C y termina en 500 C. En esta región es donde se descompone el polímero con aproximadamente el mismo peso molecular. A partir de este punto se presenta otra pérdida de masa que supera los 1000 C. Esta sección corresponde a los fragmentos residuales que se volatilizan por el calentamiento. Al igual que en la descomposición de PAN, en el intervalo de temperatura usado no se llega a la degradación total del polímero, sino que a 1000 C todavía se presenta la tendencia continua a perder masa.

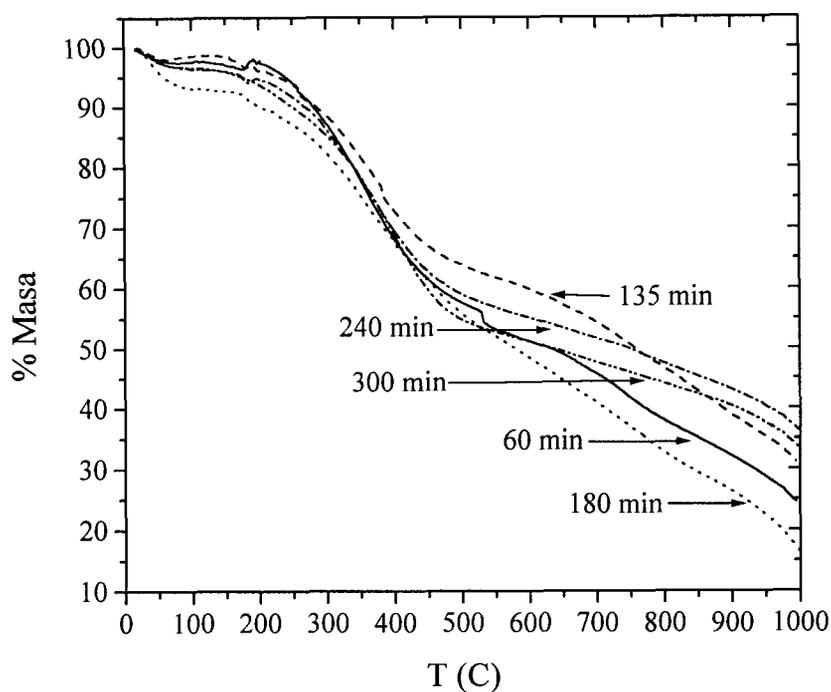


Figura 3.7 – Descomposición térmica de PAn/I.

3.3.5 – Conductividad Eléctrica

La Figura 3.8 presenta la variación de la resistividad de PAn en función de HR. Los valores están en el intervalo de 10^9 a 10^{12} Ω -cm para tiempos de reacción de 60 a 300 min y HR de 40 a 90%. Después de 90% HR el valor límite de tres de las curvas es cercano a 9×10^9 Ω -cm, mientras que el valor límite para la curva de 300 min es casi un orden de magnitud menor, 9×10^8 Ω -cm.

En la gráfica se observa que la resistividad decrece conforme la humedad y el tiempo de reacción se incrementan. Las tres primeras curvas tienen una forma que indica que hay dos regiones con tendencia diferente en el decremento de la resistividad con la humedad. La primera región está comprendida de 40-70% de HR en donde la resistividad decrece lentamente con la humedad. La segunda región comprende de 70% de HR en adelante. En esta zona la resistividad decrece rápidamente con la humedad. La tendencia de la curva de 240 min de síntesis es aproximadamente lineal y la curva de 300 min tiene un perfil más complejo que las curvas anteriores.

El punto de inflexión en la tendencia esta ubicado en los alrededores del 70% HR.

El perfil general de las curvas sugiere que el tiempo de reacción cambia la forma de cómo las películas de PAN responden a la humedad ambiental. A tiempos de reacción menores a 180 min las películas tienen una estructura tal que a baja HR no se producen cambios significativos en el transporte de las cargas eléctricas. Sin embargo, una vez llegado a un punto crítico en la HR, y por ende en la cantidad de humedad dentro de las películas, la movilidad de las cargas eléctricas se incrementa y la resistividad decrece rápidamente. La curva de 240 min tiene una respuesta aproximadamente lineal en todo el intervalo de HR. De acuerdo al análisis IR, se tienen indicios de que la PAN Leucoesmeraldina empieza a tener presencia a partir de 240 min. Es posible que este tipo de respuesta a la conductividad sea el de esta variedad de PAN.

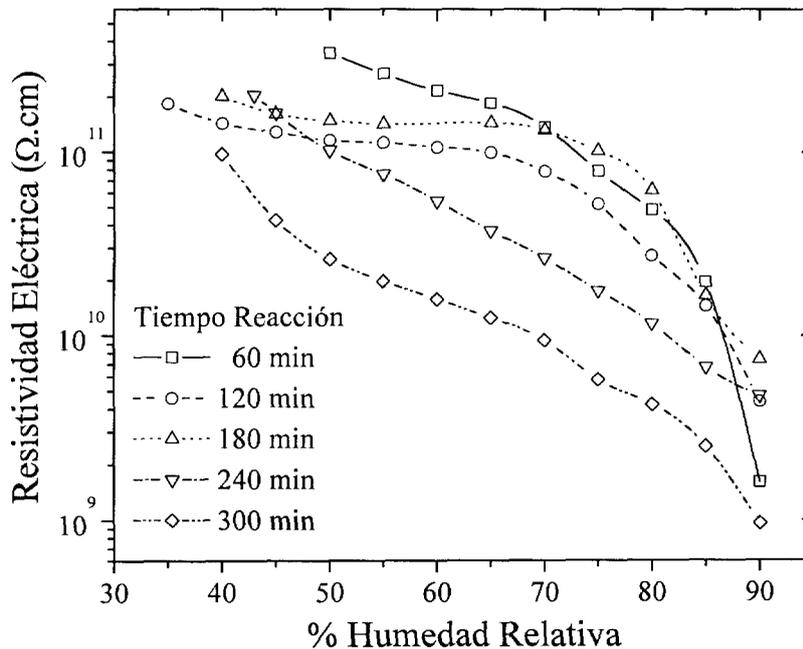


Figura 3.8 – Resistividad eléctrica de PAN en función de HR.

La Figura 3.9 presenta el comportamiento de la conductividad eléctrica como función del tiempo de reacción para diferente HR. La gráfica muestra un pequeño crecimiento en la conductividad conforme el tiempo de reacción se incrementa. Los valores están en el intervalo de 10^{-10} a 10^{-12} S/cm, los cuales son típicos para polianilina sintetizada por métodos químicos o electroquí-

micos sin dopado.

Las curvas no tienen una tendencia clara con respecto al tiempo de reacción. Como se discutió anteriormente, la exposición a la lluvia electrónica puede producir radicales libres en el polímero que generarían fragmentación y entrecruzamiento. Así que cuando el tiempo de reacción se incrementa se aumentaría también el entrecruzamiento de la estructura. Este efecto reduce las propiedades conductoras del polímero. Pero por otro lado, el mismo efecto incrementa la habilidad del polímero para absorber agua, lo cual incrementa la conductividad del sistema. Entonces, el entrecruzamiento tiene influencia sobre las características eléctricas en direcciones opuestas. Las curvas de la Figura 3.9 muestran el resultado final de la influencia del entrecruzamiento sobre la conductividad eléctrica a diferentes tiempos de reacción y condiciones de humedad relativa.

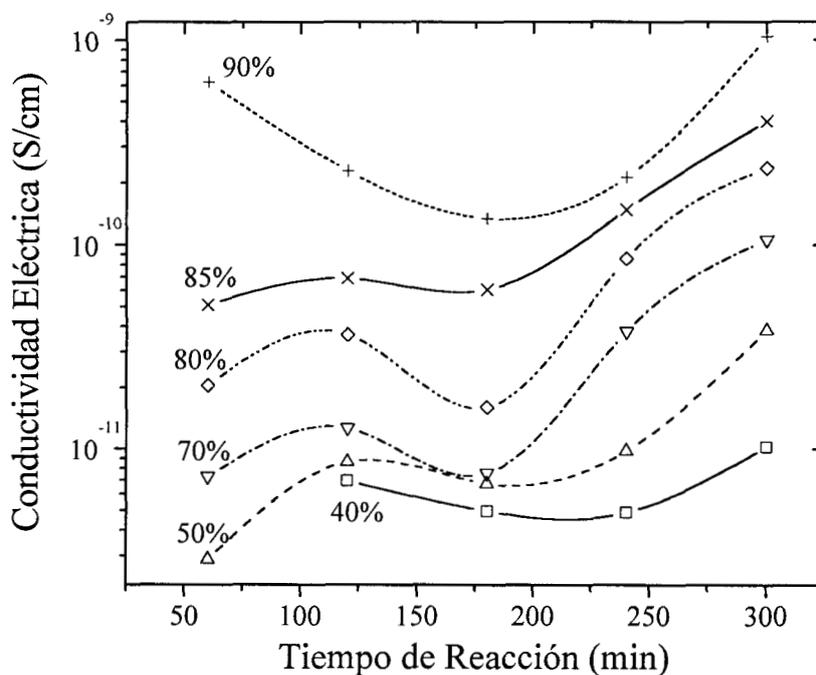


Figura 3.9 – Conductividad eléctrica de PAN en función del tiempo de reacción.

La resistividad eléctrica de PAN/I, al igual que la de PAN, se reduce cuando se incrementa HR. Sin embargo, en PAN/I el tiempo de reacción tiene el efecto opuesto en la resistividad comparado con PAN, la resistividad se incrementa con el tiempo de reacción. A tiempos cortos, 60

min, la resistividad decrece rápidamente con la humedad, alrededor de 6 ordenes de magnitud en todo el intervalo de HR. Pero conforme el tiempo se incrementa, el efecto de la humedad disminuye; hasta que a 300 min, la resistividad decrece tan solo un orden de magnitud, aún cuando la humedad se mantenga muy alta, 90%.

El yodo cambia la estructura conductora de los polímeros que se forman en este tipo de síntesis. Los perfiles de las curvas podrían ser asociados con la formación de estados de oxidación de la polianilina susceptibles de ser conductores al inicio de la polimerización, y mientras la reacción transcurre, la continua lluvia electrónica reduce la capacidad conductora a causa del incremento en el entrecruzamiento del polímero.

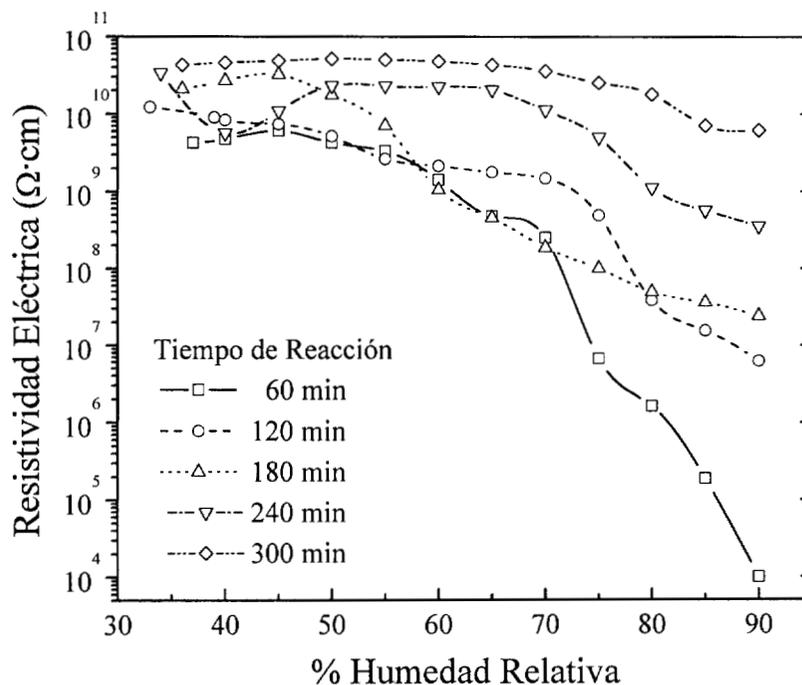


Figura 3.10 – Resistividad eléctrica de PAN/I en función de HR.

La conductividad eléctrica de PAN/I está en el intervalo de 10^{-10} a 10^{-4} S/cm. El dopante tiene una influencia significativa en la conductividad, como se puede ver en las Figuras 3.10 y 3.11, donde la conductividad se incrementa de 10^{-10} a 10^{-4} S/cm para HR de 40 a 90%. El agua atrapada en las películas incrementa la conductividad por 6 órdenes de magnitud, mientras que para PAN sin dopar la conductividad se incrementa solo 2 órdenes de magnitud.

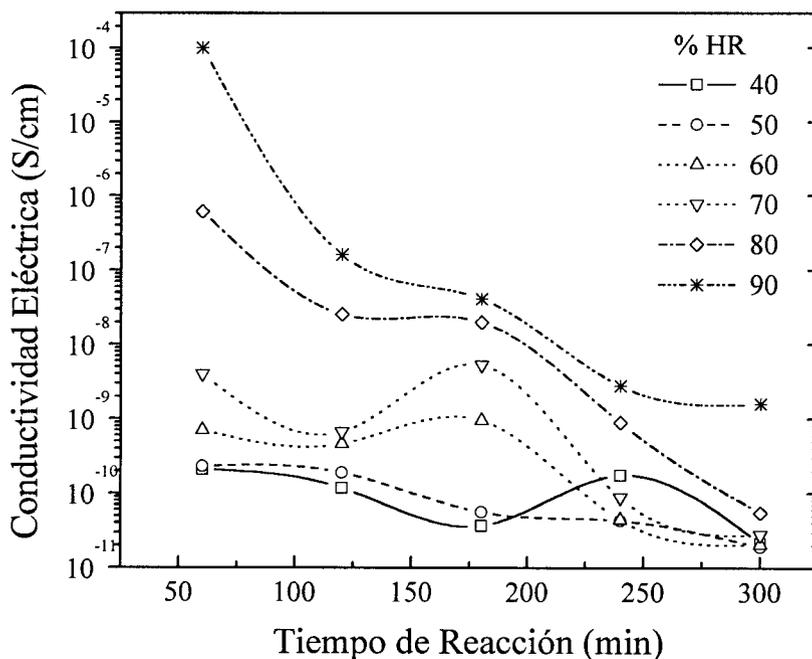


Figura 3.11 – Conductividad eléctrica de PAn/I en función del tiempo de reacción.

3.3.6 – Análisis Elemental

El análisis elemental fue tomado en la superficie de las películas por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). La Figura 3.12 muestra la composición peso de PAn en función del tiempo de reacción. Los tres elementos principales sobre los que se realizó el análisis fueron carbono, nitrógeno y oxígeno. Aunque este último no forma parte de la estructura ideal de las polianilinas, es un elemento que siempre se encuentra presente en estos polímeros debido a la oxidación que se desarrolla con el oxígeno del aire. Las tres composiciones tienen tendencia lineal, la del carbono es descendente y las de nitrógeno y oxígeno son ascendentes.

El porcentaje de oxígeno varía entre 5 y 10%. Sin embargo, la descomposición térmica muestra que la composición en peso de la humedad está entre 2 y 3%. Estos datos indican que aproximadamente un 30% del oxígeno encontrado en las películas de PAn es debido a su comportamiento higroscópico, el resto puede ser oxidación de las películas. El porcentaje de nitrógeno se encuentra en el intervalo de 15 al 18%. El de carbono varía del 75 al 80%.

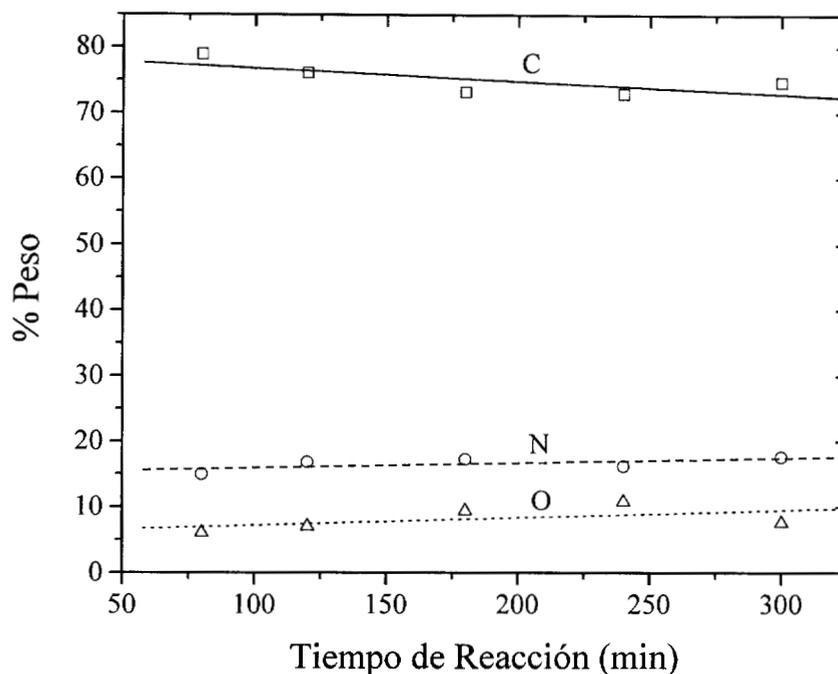


Figura 3.12 – Composición peso en PAN.

La Figura 3.13 muestra la variación de la composición peso de PAN/I con el tiempo de reacción. Todas las curvas tienen tendencia lineal, aunque presentan mayor dispersión en los datos que la composición de PAN. El oxígeno está presente en aproximadamente 5%. Esto se puede ver en la descomposición térmica en donde la presencia de la humedad varía de 2-5%. Así, el oxígeno encontrado en PAN/I puede ser considerado como humedad en su mayor parte. Comparando estos resultados con los de PAN, se tiene que PAN/I absorbe mucho menos humedad que PAN, pero esta menor cantidad de humedad tiene mucho mayor impacto en la conductividad térmica. Con respecto al yodo se observa que su porcentaje varía de aproximadamente 4-10% y que su presencia, en términos generales, decrece con el tiempo de reacción. La película que tiene más yodo es la de 180 min, y es la que pierde más masa en la descomposición térmica. Por el contrario, una de las que tienen menos yodo es la de 135 min y es la que pierde menos masa hasta la segunda región de la descomposición térmica.

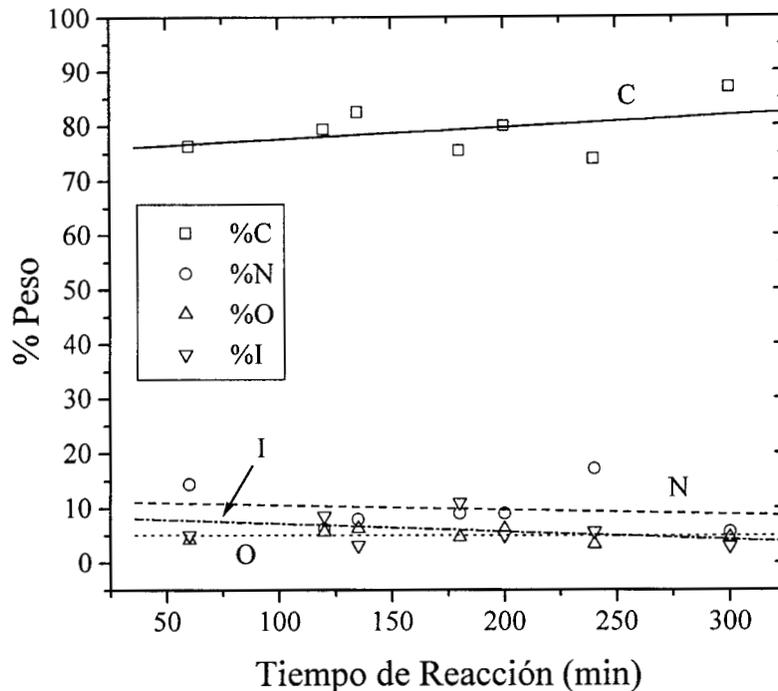


Figura 3.13 – Composición peso en PAN/I.

Las relaciones atómicas C/N y C/O de PAN se muestran en la Figura 3.14. La relación C/N tiene un valor promedio de 5.7. La relación C/N muestra una tendencia lineal horizontal con el tiempo de reacción. Esto significa que la proporción de nitrógeno no es afectada significativamente por el tiempo de irradiación. La relación ideal para PAN sería 6, ya que hay 6 átomos de carbono por cada átomo de nitrógeno en la molécula de la anilina. La variación sobre este valor puede originarse en que la precisión de la técnica se reduce mientras más ligero sea el átomo que se mida.

La relación C/O oscila sobre un valor promedio. Una suposición razonable sobre los átomos de oxígeno presentes en la superficie de la película es que provienen de la oxidación superficial de la película, ya que la variación del valor promedio es pequeña en el tiempo de reacción considerado, entre 13 y 14.

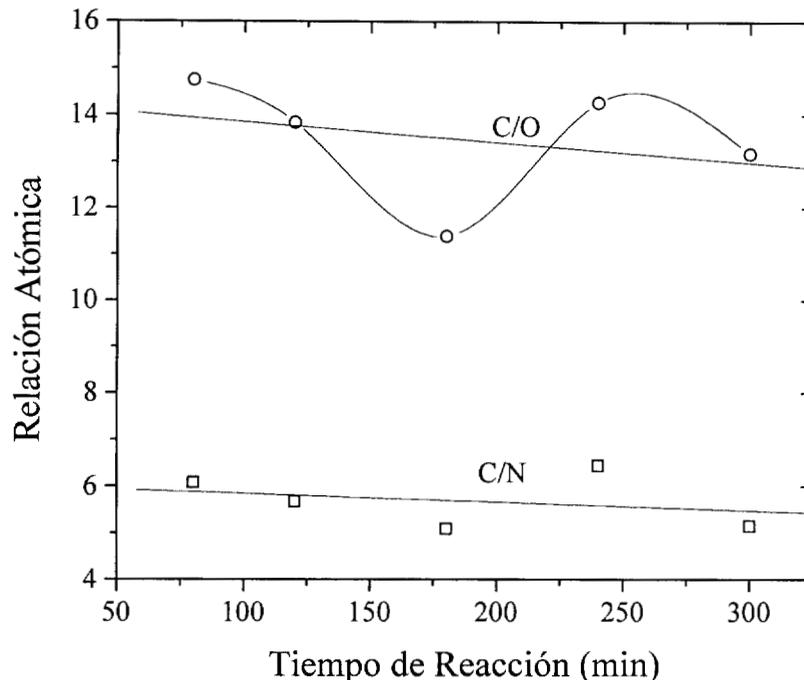


Figura 3.14 – Relación atómica C/N y C/O en PAn.

3.3.7 – Morfología

La Figura 3.15 muestra una micrografía de la película de PAn tomada con acercamiento de 350 x. La micrografía muestra que la película está formada por capas apiladas sobre el sustrato. Las capas tienen diferente espesor y están depositadas como un grupo de hojas de papel desordenadas. Las orillas agudas de las capas tienen la apariencia de fracturas en un cuerpo sujeto a tensión; esto se pudo generar cuando la película fue separada de la superficie. La estructura de capas puede implicar un mecanismo de depósito que agrupa el polímero en algún tipo de homogeneidad espacial cíclica. La Figura 3.2 muestra un incremento lineal del espesor de la película con el tiempo de reacción; así la apariencia de las capas no podría ser asignada a diferencias en el crecimiento de la película, sino a algún cambio periódico en la estructura que podría ser originado por entrecruzamiento del polímero.

La Figura 3.16 muestra una fotografía de PAn tomada con acercamiento a 2500 x. A esta amplificación la superficie exhibe dos regiones con diferente apariencia, una que consiste de película plana y otra que consiste de aparentes burbujas aleatoriamente distribuidas en la superficie.

El diámetro de las burbujas varía de 1-6 μm . La superficie plana es el polímero que creció homogéneamente. Las burbujas pueden ser atribuidas a gotas de monómero y/o oligómero atrapadas entre las capas que se vaporizan formando pequeñas burbujas en la película y que pueden ser el inicio de las tensiones que promueven las grandes fracturas que se muestran en la Figura 3.15.

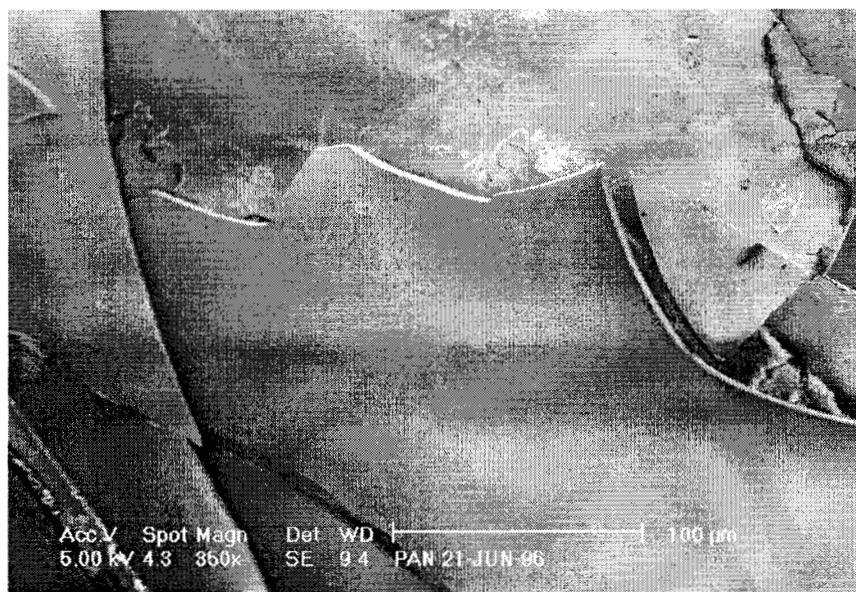


Figura 3.15 – Micrografía a 350 x de la película de PAN. (PAN-120)

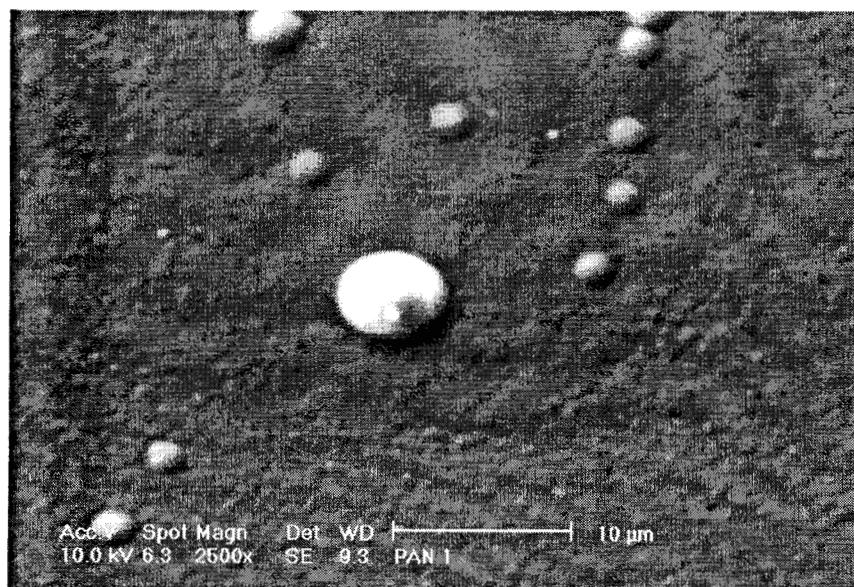


Figura 3.16 – Micrografía a 2500 x de la película de PAN. (PAN-240-0)

La Figura 3.17 muestra una micrografía de la película de PAn tomada a 20000 x. A este acercamiento la película presenta una superficie homogéneamente continua. Esta superficie es la región plana mostrada en la Figura 3.16. La superficie tiene la microestructura de un área cubierta de partículas colapsadas de diferente tamaño creciendo en un marco de estructura de capas.

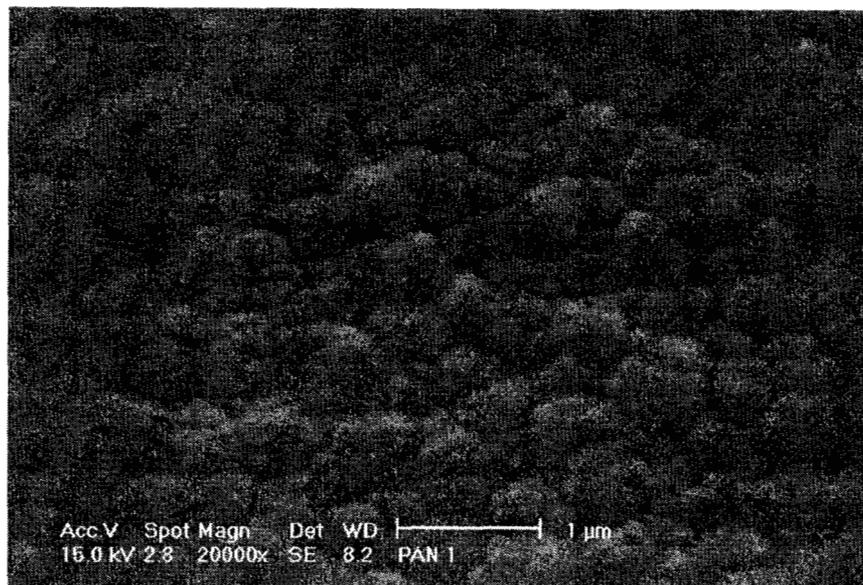


Figura 3.17 – Micrografía a 20000 x de la película de PAn. (PAn-240-d)

Las Figuras 3.18-3.21 muestran las microfotografías, con acercamiento de 10000 x, de la evolución de la superficie de las películas de PAn con el tiempo de reacción. Se puede notar que la superficie cambia de una apariencia rugosa, con pequeñas burbujas colapsadas a pequeños tiempos de reacción; a una superficie aproximadamente lisa a 180 min; y después vuelve a cambiar a una superficie rugosa a 300 min de reacción. Este comportamiento, de ir cambiando y luego regresar a los valores iniciales, se observa en la descomposición térmica, en la relación atómica y un poco en la conductividad eléctrica cuando se incrementa la humedad relativa.

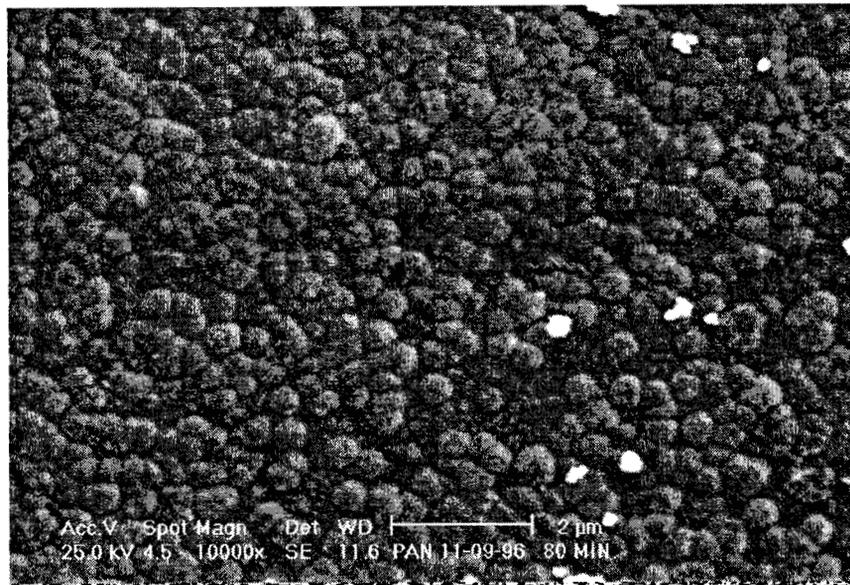


Figura 3.18 – Micrografía de PAN a 80 min de reacción. (Pan-80-3)

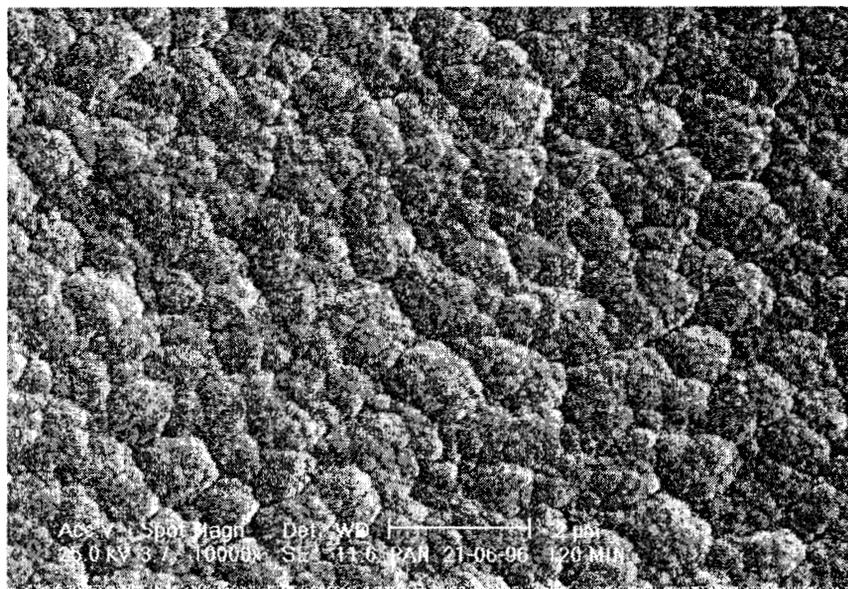


Figura 3.19 - Micrografía de PAN a 120 min de reacción. (Pan-120-3)

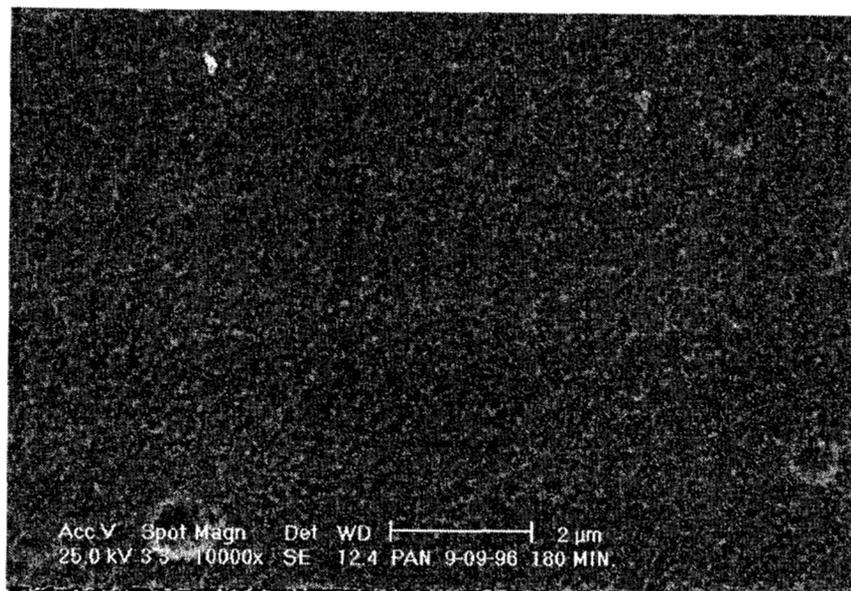


Figura 3.20 – Micrografía de PAN a 180 min de reacción. (Pan-180-3)

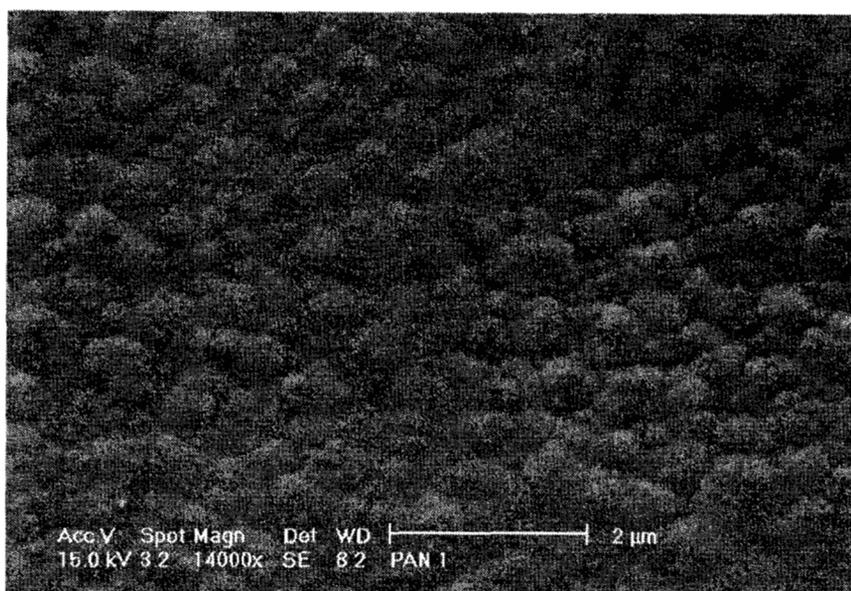


Figura 3.21 – Micrografía de PAN a 240 min de reacción. (Pan-240-c)

La superficie de PAN/I evoluciona con un comportamiento similar a la superficie de PAN. Las Figuras 3.22-3.27 muestran las micrografías de la superficie de las películas de PAN/I a 10000 x de acercamiento. Las películas muestran cómo la superficie se hace más lisa conforme la síntesis se acerca a 180 min de reacción para luego volverse más rugosa cuando se incrementa el tiempo de irradiación y de síntesis.

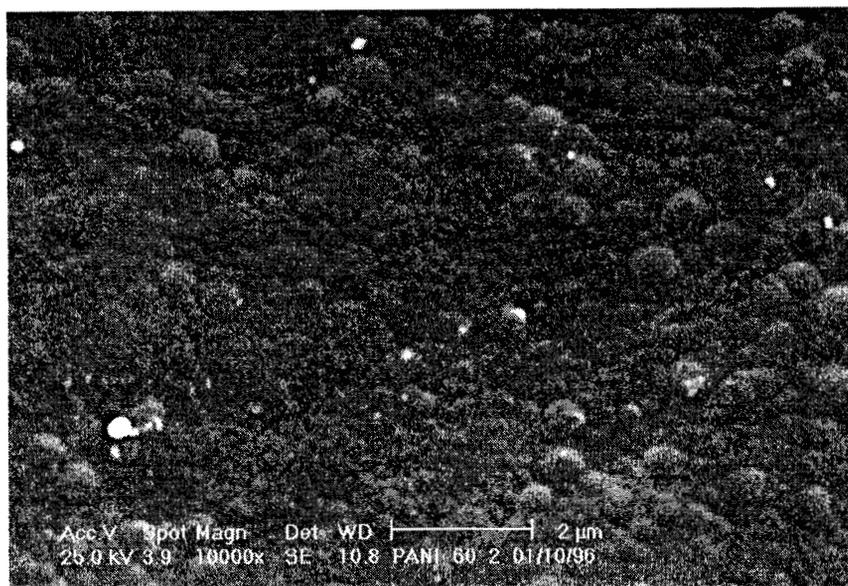


Figura 3.22 – Micrografía de PAN/I con 60 min de reacción. (Pani-60-2)

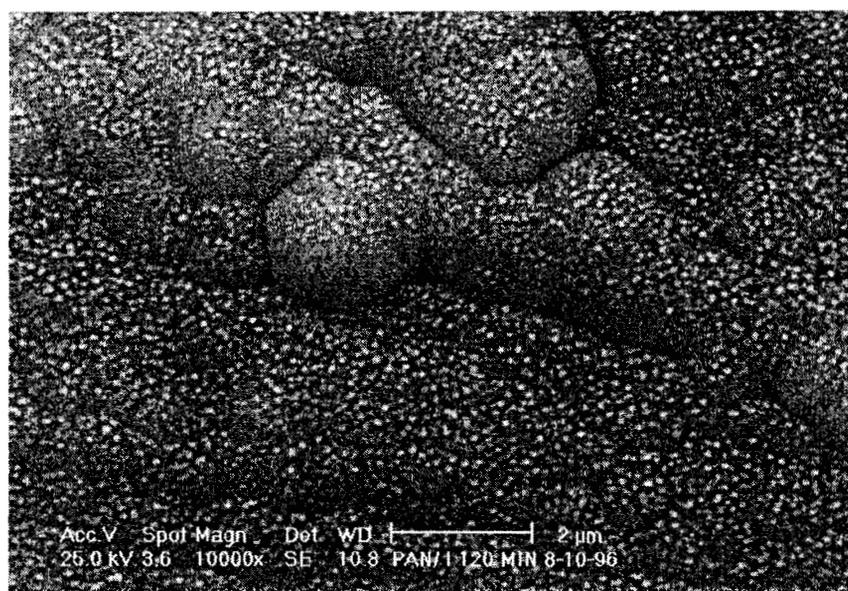


Figura 3.23 – Micrografía de PAN/I con 120 min de reacción. (Pani-120-3)

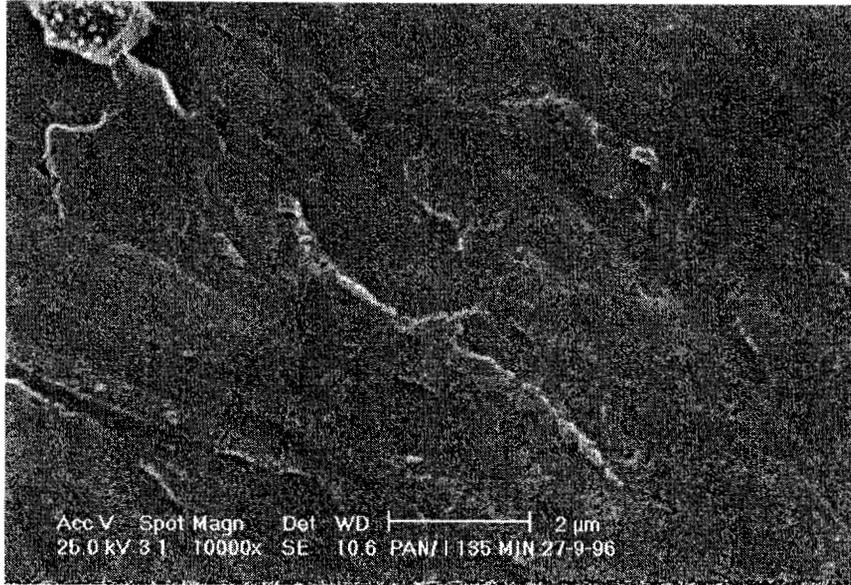


Figura 3.24 – Micrografía de PAN/I con 135 min de reacción. (Pani-135-3)

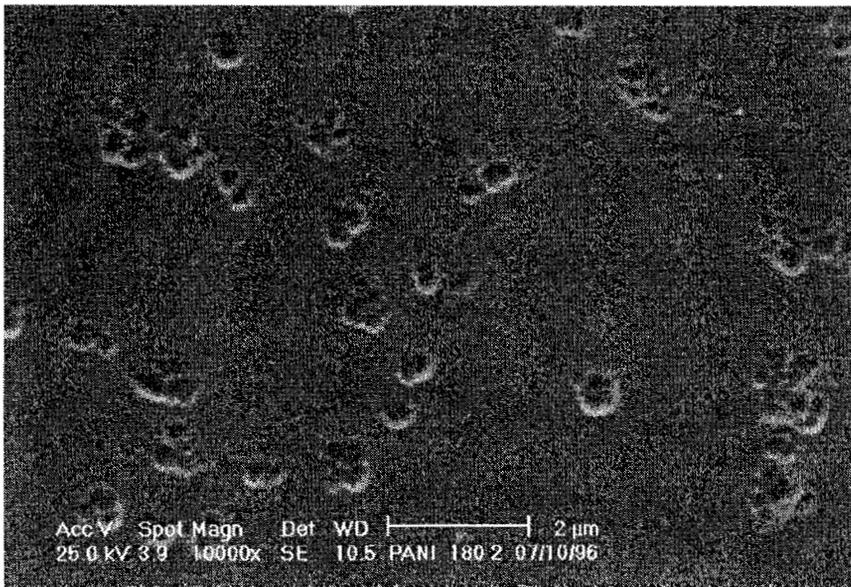


Figura 3.25 – Micrografía de PAN/I con 180 min de reacción. (Pani-180-2)

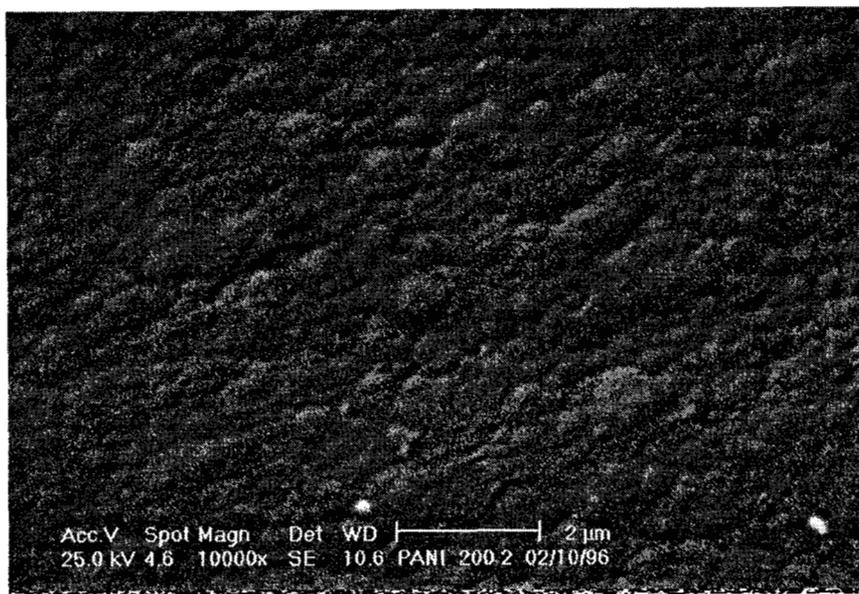


Figura 3.26 – Micrografía de PAN/I con 200 min de reacción. (Pani-200-2)



Figura 3.27 – Micrografía de PAN/I con 300 min de reacción. (Pani-300-4)

La Figura 3.28 muestra la superficie de la película de PAN/I sintetizada a 180 min y expuesta a atmósfera de yodo durante 24 horas después de la síntesis. El objetivo de este tratamiento es reducir la cantidad de oxígeno de la superficie. Este tratamiento tiene su origen en la suposición de que los átomos de oxígeno de las películas de polianilina provienen de la oxidación superficial después de que la reacción finaliza y de que el reactor se abre a la atmósfera. Esta fo-

tografía muestra que la superficie se modifica con la exposición al yodo cambiando a una apariencia granulosa, comparar las Figuras 3.25 y 3.28. En las siguientes 24 horas de la síntesis la mayor parte de los radicales libres pueden desaparecer provocando rearrreglos moleculares o aniquilándose entre sí.

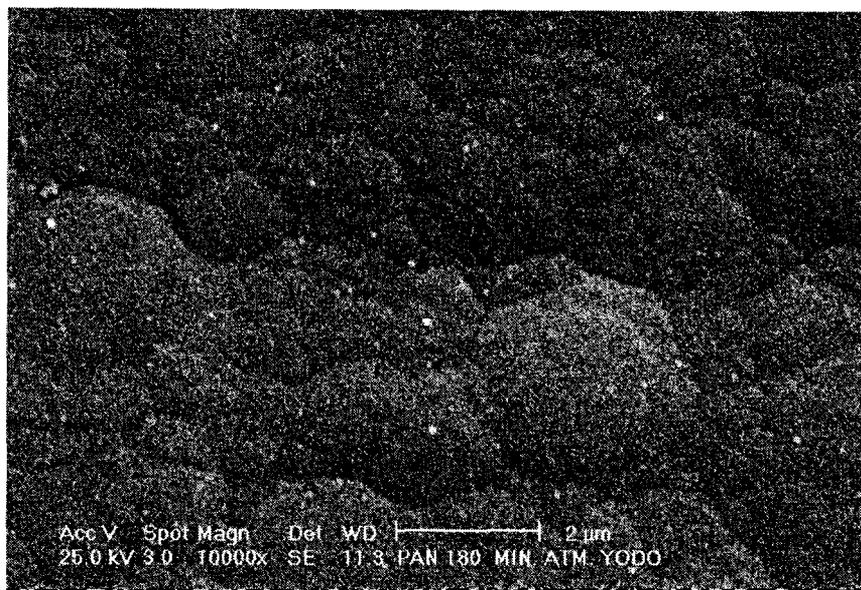


Figura 3.28 – Micrografía de PAN/I con 180 min de reacción expuesta a atmósfera de yodo por 24 hrs. (Pani-180-ai3)

3.4 - Conclusiones

La formación de películas de polianilina por polimerización por plasma fue llevada a cabo obteniendo una película delgada que puede ser adherida sobre superficies metálicas y de vidrio. Las condiciones de reacción influyeron sobre el crecimiento y la estructura de la película significativamente, ya que solamente en intervalos específicos de presión y potencia de la descarga se obtuvo un crecimiento razonable del espesor de la película. Fuera de este intervalo se produjo una cantidad muy pequeña de polímero.

De acuerdo a los espectros infrarrojos, la polianilina por plasma es un compuesto que mantiene los anillos de benceno de la anilina con sustituciones orto, meta y para en la cual las cadenas crecen para formar el polímero. Otro punto importante a considerar es que hay anillos bencénicos rotos por la energía de la descarga y que algunos fragmentos se enlazan con la cadena prin-

principal del polímero para formar grupos adicionales que hacen que la estructura sea diferente de las estructuras idealizadas de los estados de oxidación de la polianilina. La descomposición termogravimétrica parece mostrar que el polímero crece linealmente en las primeras etapas, pero que el continuo impacto de los electrones producidos en la descarga de resplandor promueve la formación de radicales libres que entrecruzan la estructura con los siguientes monómeros que llegan a la superficie. Mientras mayor sea el tiempo de reacción, mayor será el entrecruzamiento de las estructuras.

El polímero sin dopar exhibió conductividad eléctrica entre 10^{-10} y 10^{-12} S/cm para valores bajos de humedad relativa, pero conforme la humedad se incrementó, de 40 a 90%, la conductividad creció por alrededor de 2 ordenes de magnitud. Hay un orden de magnitud de diferencia en comparación con los datos reportados por Pinto [10] para PAN dopada con ácido sulfónico. La conductividad tiene también la tendencia de elevarse con el tiempo de reacción. El incremento fue de un orden de magnitud entre 60 y 300 min de polimerización. Cuando la anilina fue combinada con I_2 , el comportamiento de la conductividad cambió significativamente. La conductividad decreció cuando se incrementó el tiempo de reacción, de 10^{-10} a 10^{-11} para 40% HR y de 10^{-4} a 10^{-9} para 90% HR, contrariamente a la PAN sin dopar. La conductividad se incrementó 6 ordenes de magnitud con el incremento de HR de 50 a 90%. Esto es cuatro ordenes de magnitud más grande que la PAN sin dopar. De esta manera el polímero cambia su posición en la escala de conductividad, de aislante a semiconductor, en función de la humedad ambiental.

3.5 - Referencias

- 1 - E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.*, 36 (1990) 139-182.
- 2 - K.F. Schoch, W.A. Byers, L.J. Buckley, *Synth. Met.*, 72 (1995) 13-23.
- 3 - T.L. Porter, K. Caple, G. Caple, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12-4, Jul/Aug, (1994) 2441-2445.
- 4 - J. Paloheimo, J. Laasko, H. Isotalo, H. Stub, *Synth. Met.*, 68 (1995) 249-257.
- 5 - N.V. Bhat, N.V. Joshi, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 4-2 (1994) 151-161.
- 6 - X. Xie, J.U. Thiele, R. Steiner, P. Oelhafen, *Synth. Met.*, 63 (1994) 221-224.
- 7 - K. Tanaka, Y. Matsuura, S. Nishio, T. Yamabe, *Synth. Met.*, 65 (1994) 81-84.
- 8 - M. Grunwald, H.S. Munro, T. Wilhelm, *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 1465-1469.
- 9 - N.J. Pinto, P.D. Shah, P.K. Kahol, B.J. McCormick, *Phys. Rev. B*, 53-16 (1996) 10690-

10694.

10 - K. Amano, H. Ishikawa, A. Kobayashi, M. Satoh, E. Hasegawa, *Synth. Met.*, 62 (1994) 229-232.

Capítulo 4

Síntesis y Caracterización de Polipirrol

Resumen

Este capítulo presenta la síntesis por plasma y caracterización por espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, termogravimetría y conductividad eléctrica de películas de polipirrol, con y sin dopaje con yodo durante la polimerización. La síntesis fue llevada a cabo en un reactor de vidrio al vacío con tiempos de reacción de 60 a 300 min. El plasma fue producido por descargas de resplandor con mecanismo resistivo de acoplamiento a 13.5 MHz. Las películas de polipirrol fueron obtenidas con espesor entre 2.7 y 13.1 μm con velocidad de crecimiento de 48.2 nm/min y conductividad entre 10^{-12} y 10^{-9} S/cm. El espesor de las películas de polipirrol dopadas con yodo estuvo en el intervalo de 4.9 y 19.8 μm con velocidad de 64.4 nm/min y conductividad entre 10^{-9} y 10^{-3} S/cm. La conductividad eléctrica de los polímeros fue estudiada en función de su tiempo de polimerización y de la humedad ambiental. Se hicieron análisis de microscopía electrónica de barrido y de descomposición térmica para observar la morfología y la estabilidad térmica de las películas. Las propiedades eléctricas mostraron fuerte dependencia con la humedad en la cual dos regiones fueron claramente observadas. La primera región, que predominó desde baja humedad relativa hasta 70%, presentó un mecanismo electrónico en donde la humedad no tuvo influencia significativa en la conductividad. En la segunda región, a más de 70% de humedad relativa, la humedad incrementó la conductividad por muchos ordenes de magnitud.

4.1 – Introducción

Una de las propiedades de los polímeros sintéticos es su habilidad para actuar como aislantes eléctricos. Sin embargo, las posibilidades de modificar sus características físicas y químicas

para invertir esta propiedad y producir polímeros conductores han sido estudiadas por muchos años. En muchos casos los estudios de los polímeros conductores han sido orientados para sintetizar polímeros con elementos que incrementen sus propiedades eléctricas.

El polipirrol (PPy) es considerado como un polímero semiconductor en muchas aplicaciones tecnológicas a causa de su buena conductividad eléctrica y de su relativamente buena estabilidad térmica. Una de las características más interesantes de PPy es que su conductividad puede ser fuertemente influida por la presencia de otros elementos y/o compuestos en su estructura, como dopantes químicos, por implantación de iones, por copolimerización o como complejos químicos metálicos [1-4]. Las propiedades eléctricas de PPy han sido estudiadas desde diferentes perspectivas, en función de la temperatura, dopantes en el momento o después de la polimerización, y en función de la humedad ambiental. La Figura 4.1 muestra la fórmula estructural del pirrol y del polipirrol.

En años recientes la técnica de polimerización por plasma ha sido explorada para sintetizar películas delgadas de polímeros que no son fácilmente producidas in-situ por otras técnicas. La ventaja de esta técnica está en que la película se inicia a partir de reacciones en la fase gaseosa y que se propaga y completa en la superficie más cercana. Así, el monómero reacciona para producir el polímero sin introducir ningún compuesto químico oxidante. La oxidación se promueve por el impacto de los electrones libres que viajan a lo largo del campo eléctrico con los cuales colisionan las moléculas de monómero. En estas condiciones, el polímero sintetizado por plasma puede ser diferente de otros, ya que no hay compuestos químicos ajenos a los derivados del monómero de partida. Otra diferencia surge de las reacciones laterales que ocurren cuando el polímero crece, las cuales podrían resultar en ramificación y entrecruzamiento. Sin embargo, el entrecruzamiento, que puede mejorar algunas propiedades mecánicas en los polímeros, reduce otras propiedades del material, como puede ser la conductividad eléctrica.

Los polímeros electroconductores derivados del pirrol son usualmente sintetizados por oxidación química o electroquímica [5-9]. La polimerización por plasma y la electroquímica del pirrol pueden producir películas delgadas. En la síntesis electroquímica la superficie de los electrodos es el área activa involucrada en el depósito de la película, mientras que en la polimerización por plasma, la superficie activa involucra toda el área que esté en contacto con la descarga de resplandor. Las características físicas y químicas del producto dependen grandemente de las

condiciones de síntesis, geometría del reactor, de los elementos implantados, de la neutralización final, y algunas veces de los disolventes usados [10-15].

Así pues, la intención del trabajo en este capítulo es formar películas delgadas de polipirrol y polipirrol dopado con yodo (PPy/I) usando las corrientes eléctricas que se desarrollan en el plasma como el principal promotor de la polimerización. El objetivo del dopado con yodo fue incrementar las características electroconductoras del polipirrol. Ambos reactivos fueron introducidos al reactor separadamente para que reaccionaran en la fase gaseosa y produjeran PPy con átomos de yodo implantados en la estructura. Los polímeros fueron caracterizados por espectroscopía IR, termogravimetría y por microscopía electrónica de barrido. Las propiedades eléctricas fueron estudiadas en función del tiempo de síntesis y de la humedad ambiental relativa.

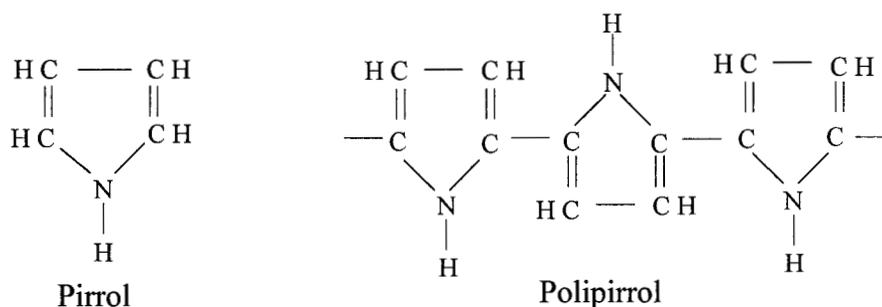


Figura 4.1 – Fórmulas estructurales de pirrol y polipirrol.

4.2 – Experimental

El pirrol, el yodo y la acetona usados fueron de grado reactivo. Un recipiente con el pirrol líquido fue conectado a la cámara por uno de los accesos. La cámara fue inundada durante las descargas con vapores de pirrol para la síntesis de PPy y de pirrol y yodo en el caso de la síntesis de PPy/I. No se usó gas portador para diluir el flujo de los reactivos. La potencia promedio fue de 18 W a 13.5 MHz de frecuencia. La temperatura promedio dentro del reactor fue alrededor de 90 C. La presión se mantuvo aproximadamente constante a 7×10^{-2} mbar.

La conductividad eléctrica se calculó a partir de la resistencia eléctrica. Se usó una cámara de vidrio para inducir humedad relativa en el intervalo de 10 al 92% a la atmósfera en la cual las películas fueron expuestas. La descomposición térmica se llevó a cabo con un analizador termogravimétrico Setaram TGDTA 92 con rampa de calentamiento de 15 C/min, entre 20 y 1000 C y con un flujo de Ar de 50 ml/min.

4.3 – Resultados

Se llevaron a cabo síntesis de polipirrol a diferentes tiempos, de 80 a 300 min para PPy y de 60 a 300 min para PPy/I. Cuando la reacción terminó, la película se lavó con acetona para disolver el monómero y los oligómeros remanentes y para separar la película de los substratos. A continuación se presentan los resultados.

4.3.1 – Energía de los electrones

Las curvas características de la sonda eléctrica permitieron el uso de una distribución de Maxwell-Boltzmann para la energía de los electrones, así la teoría de Langmuir puede ser aplicada [16-17]. Una vez establecidas las descargas y antes de que se llevaran a cabo las reacciones, la energía de los electrones fue estimada entre 15-26 eV, dependiendo de la posición en el reactor y de la potencia de la descarga. En la zona localizada entre los electrodos la energía de los electrones fue calculada en 15 eV. En los alrededores de los electrodos rf la energía fue de 26 eV. Estos números indican que la energía de los electrones depende también de parámetros geométricos, como la posición dentro del reactor.

4.3.2 - Espesor de Película

El espesor de la película está en el intervalo 2.7-13.1 μm para PPy y entre 4.9-19.8 μm para PPy/I. La Figura 4.3 muestra la gráfica del espesor de película en función del tiempo de reacción. Los valores graficados son el promedio del espesor medido en muchas regiones del reactor. Cada punto pertenece a diferente síntesis. Los puntos siguen una tendencia lineal cuya pendiente es la velocidad de crecimiento de las películas. PPy creció a una tasa de 48.2 nm/min y PPy/I creció a 64.4 nm/min. La diferencia entre ellos, alrededor del 33%, se debe a la presencia del yodo en la estructura del polímero. Para fundamentar esto se calculará el espesor aproximado de cada monocapa de polímero.

La forma estérica del anillo de pirrol es plana. Cuando el polímero crece linealmente los planos de pirrol se unen secuencialmente para formar también globalmente un plano. Así, se puede calcular el espesor promedio de cada capa de polímero calculando las distancias entre dos átomos vecinos a la mitad de una cadena y suponiendo que la distancia más grande es el espesor

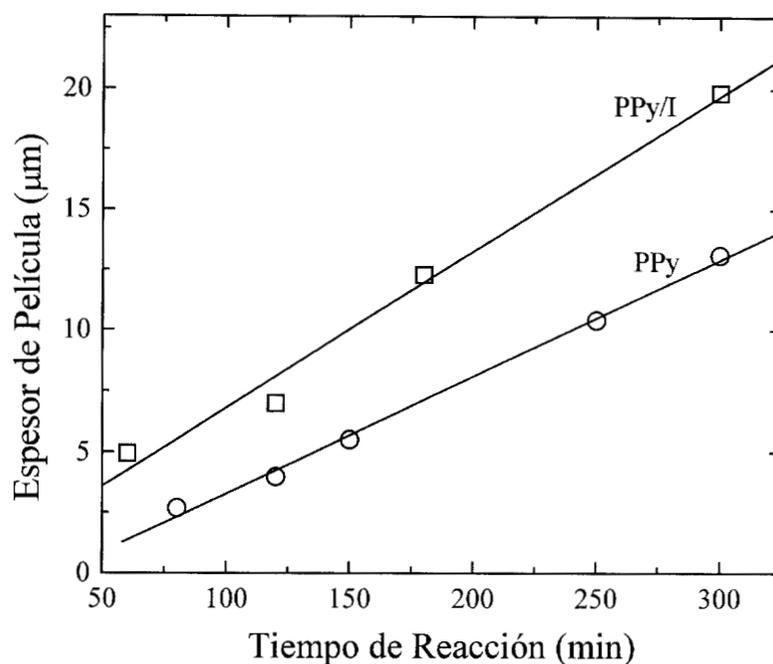


Figura 4.3 – Evolución del espesor de las películas de PPy y PPy/I.

4.3.3 – Análisis Infrarrojo

La Figura 4.4 muestra la evolución de la absorción IR de PPy con el tiempo de reacción. Cada espectro incluye los picos característicos del pirrol. Las aminas están presentes en 3349 cm^{-1} . Esta absorción y la contribución alrededor de 1642 cm^{-1} corresponde a las aminas en la estructura del pirrol. El pico ancho que cubre el intervalo $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ contiene muchas absorciones correspondientes a los alquenos provenientes de algunos anillos rotos. La anchura del pico indica la compleja absorción en el polímero a causa de la ramificación, el entrecruzamiento y la interacción entre las moléculas de PPy cercanamente empaçadas en la película. El pico se ensancha conforme el tiempo de reacción aumenta. Esto está relacionado con las colisiones de las moléculas de monómero en la fase gaseosa y con las colisiones de los electrones e iones con la película ya formada.

La longitud de las cadenas se incrementa en función de las colisiones entre las moléculas de monómero, los electrones y otras partículas. Con las colisiones, el monómero cambia su estado basal en niveles energéticos radicalizados o ionizados. El mecanismo predominante de reacción

en la polimerización depende de la energía de la descarga. Si la descarga tiene baja energía, el mecanismo tiende a desarrollarse con radicales libres, ya que la energía requerida para la excitación de las moléculas es menor que la requerida para la ionización. Pero si la energía se incrementa a niveles más altos que los necesarios para la ionización, el mecanismo tiende a ser iónico. Sin importar cual mecanismo predomine, los dos están siempre presentes. En estas condiciones, el monómero se enlaza con otras moléculas en el mismo estado para formar el polímero. Sin embargo, si las colisiones continúan con el polímero ya formado, algunos enlaces se pueden romper y las cadenas pueden ramificar con otros monómeros, o con los fragmentos de los anillos de pirrol que se rompen si la descarga es demasiado alta. Otra interacción posterior similar puede suceder cuando algunos puntos laterales de una cadena se enlazan con otros puntos laterales de las cadenas vecinas lo que resulta en entrecruzamiento. De esta manera, conforme el tiempo de reacción se incrementa, la absorción de los alquenos se hace más complicada y el pico entre 500 y 1000 cm^{-1} se hace más ancho.

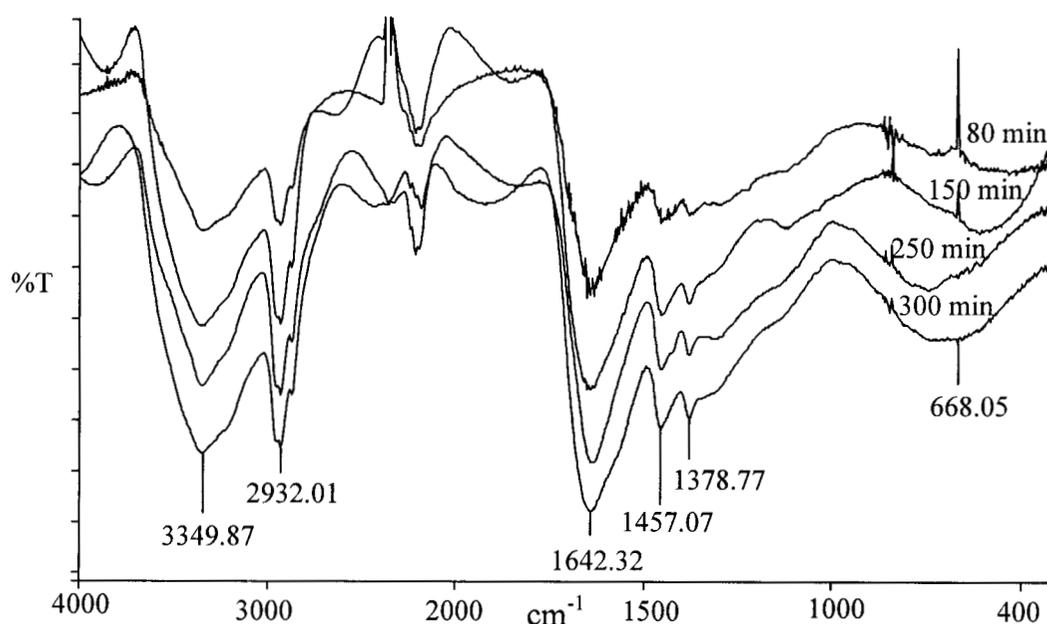


Figura 4.4 – Evolución de los espectros IR de PPy.

La Figura 4.5 muestra los espectros IR de las películas de PPy/I sintetizadas a diferentes tiempos. Los principales picos de las películas de PPy están incluidos en los espectros. Sin embargo, hay una diferencia en PPy respecto a PPy/I, esta es la anchura de los picos entre 2400 y 3600 cm^{-1} . Esta amplia zona comprende muchas absorciones de los enlaces N-H, O-H y C-H en

diferentes configuraciones. Las bandas para una absorción específica pueden estar traslapadas en estos picos. La absorción de los enlaces alifáticos C-H localizados en 2932 cm^{-1} es más intensa mientras más grande es el tiempo de reacción; contrariamente a la banda asociada con los enlaces C-H aromáticos, localizados en 3191 cm^{-1} , que decrece en las mismas condiciones. Esto sugiere que los anillos de pirrol se hacen más saturados conforme la reacción transcurre. La saturación en el polímero reduce la capacidad de movimiento de los electrones a lo largo de las cadenas, lo cual a su vez resulta en una reducción en la conductividad electrónica del polímero.

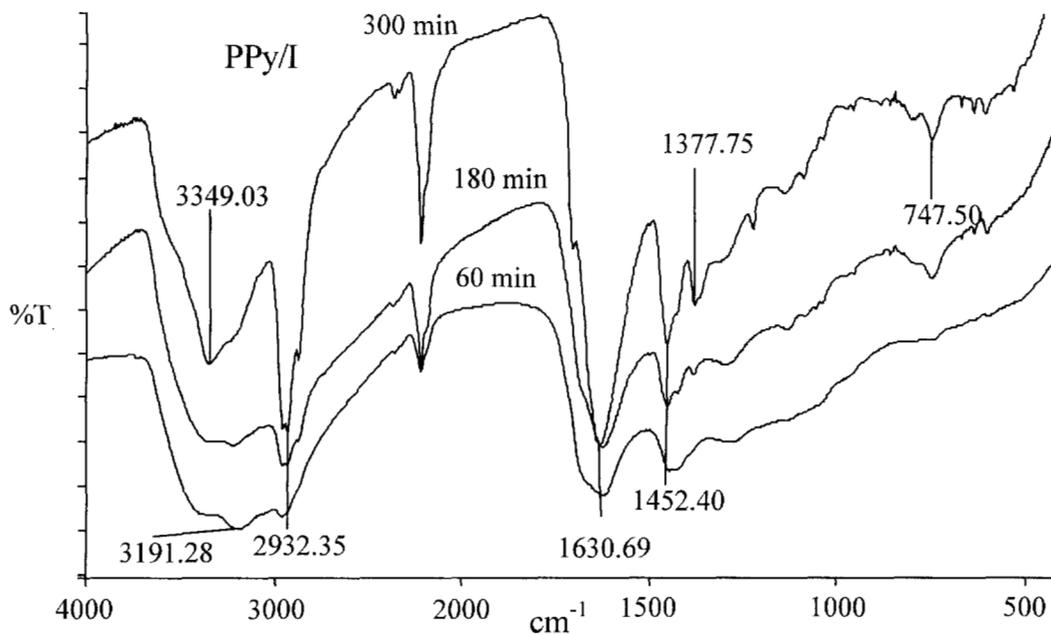


Figura 4.5 – Evolución de los espectros IR de PPy/I.

4.3.4 – Propiedades Eléctricas

El análisis de la conductividad eléctrica se realizó midiendo la resistencia eléctrica y el espesor de un conjunto de películas localizadas en el centro de un arreglo tipo capacitivo. El conjunto se introdujo en una cámara con humedad relativa (HR) variable. La HR inducida varió entre 30 y 90% para PPy y entre 10 y 92% para PPy/I. La resistencia de algunas muestras fue medida a diferentes voltajes, entre 1 y 120 V. La resistencia medida a bajos voltajes no fue muy diferente de la tomada a altos voltajes. La evolución de la humedad y la resistencia con el tiempo mostraron el mismo perfil, uno recíproco del otro, indicando que la resistencia responde a los cambios de humedad con la misma velocidad con la que se modificó la HR.

La Figura 4.6 muestra la conductividad de PPy en función de HR. La resistividad varió de 10^{11} Ω -cm a 30% HR, a 10^8 Ω -cm a 90% HR. La resistividad de las películas sintetizadas a 80 min decreció homogéneamente con el incremento de HR hasta 85%. En esta etapa apareció un punto de inflexión que sugiere que otro mecanismo de conducción se superpone en esta región. Es posible que el segundo mecanismo de conducción estuviera presente todo el tiempo, pero que al llegar a este punto ejerza más influencia que el primero.

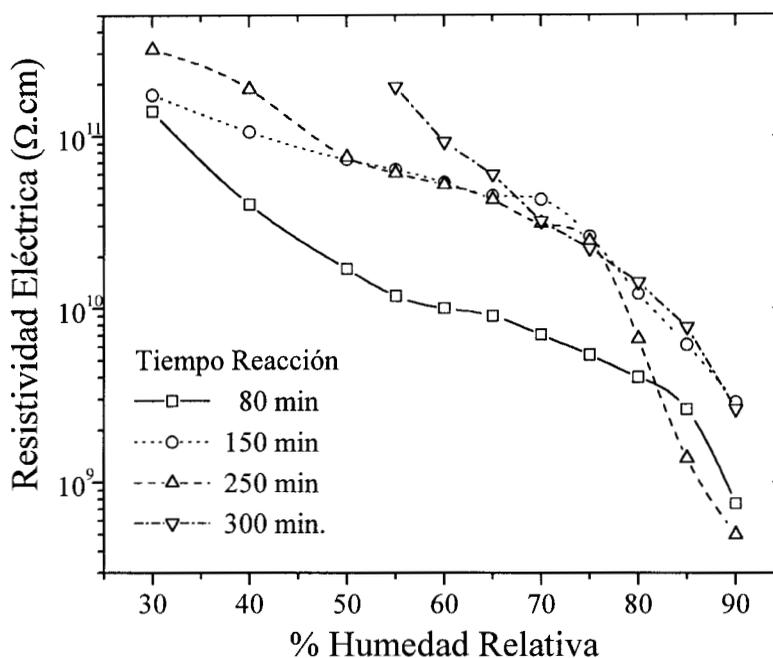


Figura 4.6 – Resistividad eléctrica en función de HR en PPy.

La conductividad eléctrica de PPy en función del tiempo de reacción se muestra en la Figura 4.7. La conductividad varía entre 10^9 y 10^{12} S/cm. A baja HR la gráfica sugiere que la conductividad decrece cuando se incrementa el tiempo de reacción, mientras que a HR grande no se presenta una clara dependencia, la conductividad fluctúa alrededor de un valor promedio. La influencia de la humedad incrementa la conductividad en dos órdenes de magnitud. Las moléculas de agua interactúan con el polímero permitiendo mayor movilidad, lo cual incrementa el orden molecular bajo la influencia de un campo eléctrico. Esto se manifiesta principalmente cuando HR supera el 75%.

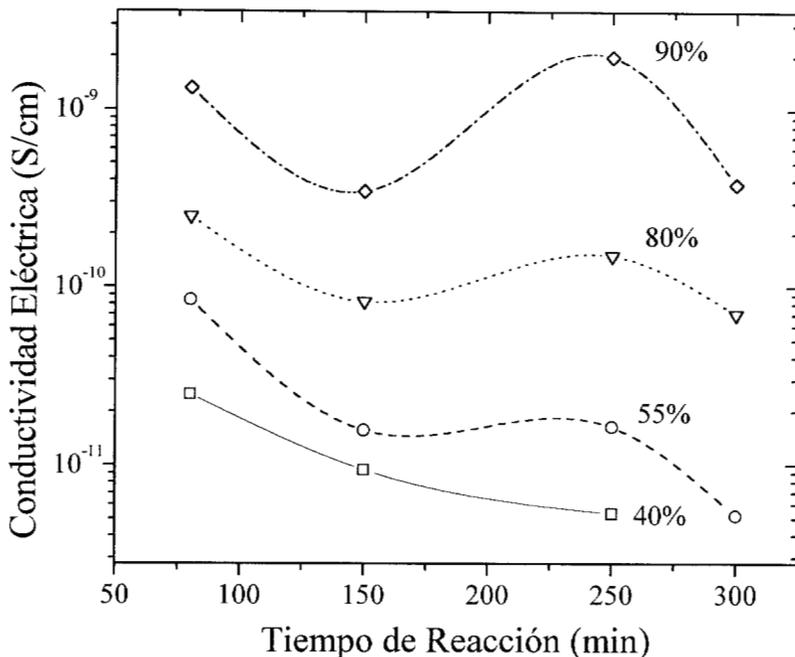


Figura 4.7 – Conductividad eléctrica de PPy en función de tiempo de reacción.

La Figura 4.8 muestra la resistividad eléctrica de PPy/I. A bajos niveles de humedad las películas tienen aproximadamente la misma resistividad, $10^9 \Omega\text{-cm}$, que las películas de PPy a altos valores de HR, 90%. Sin embargo, hay una gran diferencia en el comportamiento de la resistividad en ambos polímeros. La resistividad de PPy/I es casi constante, $10^9 \Omega\text{-cm}$ del 15% al 60% de HR. Después de este punto, la resistividad decrece abruptamente hasta $10^3 \Omega\text{-cm}$ a 92% HR; una diferencia de 6 órdenes de magnitud. El punto de relajación está localizado aproximadamente a la misma HR, alrededor de 75% para todas las curvas. En las películas de PPy la resistividad decrece casi proporcionalmente conforme HR se incrementa. El punto de relajación no es tan significativo como en PPy/I. Consecuentemente, en ambos casos las curvas definen dos regiones donde el mecanismo principal de conducción es diferente.

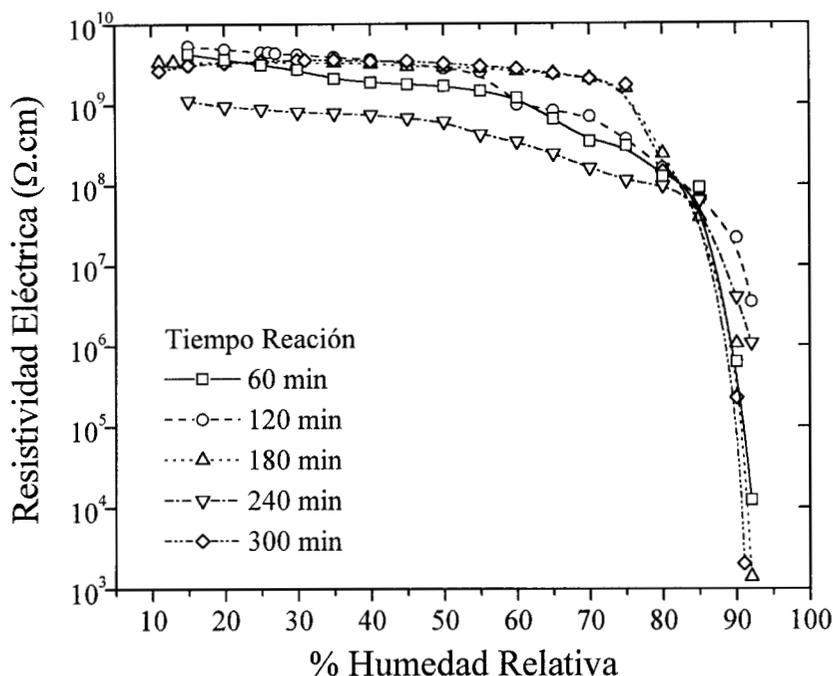


Figure 4.8 – Resistividad eléctrica de PPy/I en función de HR.

La Figura 4.9 muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica de PPy/I en función del tiempo de reacción a diferente HR. Las curvas no muestran dependencia con el tiempo de reacción. Este tiempo es un factor importante en la síntesis ya que la lluvia electrónica en la cual la película se forma puede también promover ramificación y entrecruzamiento en el polímero. Este factor afecta la conductividad de las películas de PPy, pero aparentemente no afecta la conductividad en PPy/I. Más aún, la HR no es un factor importante a valores menores al 75%. El dopado con yodo incrementa la conductividad en los polímeros mostrando que a baja humedad la ramificación y el entrecruzamiento hipotéticos no son factores significativos en la conductividad de PPy/I. Este hecho establece que la presencia de yodo reduce el efecto del posible entrecruzamiento en la conductividad eléctrica. A alta HR, de nuevo, la cantidad de agua es suficiente para promover movilidad en el polímero y el segundo mecanismo aparece fuertemente reforzado con la participación del yodo.

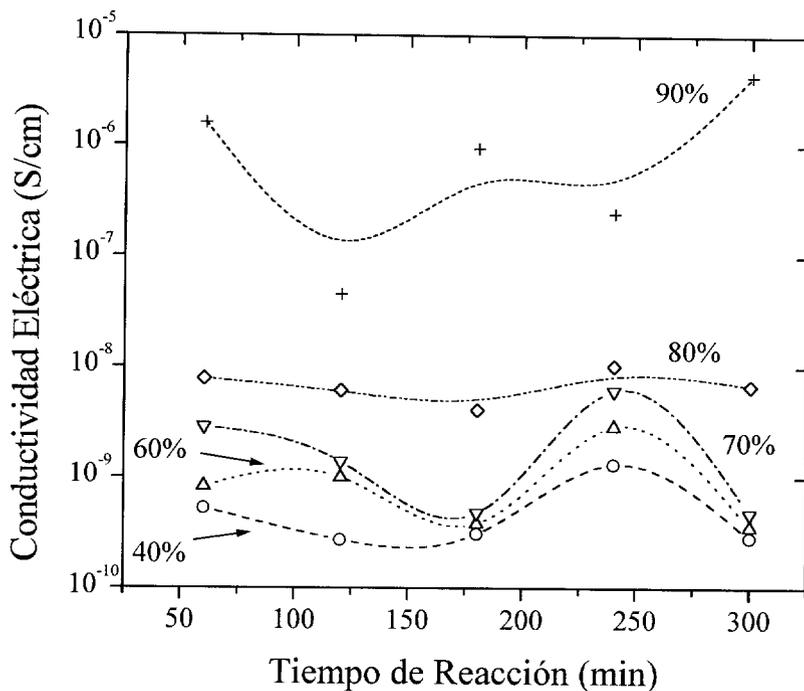


Figura 4.9 – Conductividad eléctrica de PPy/I en función del tiempo de reacción.

4.3.5 – Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de las películas tiene la intención de estudiar la influencia del yodo en la estabilidad térmica de los polímeros. La Figura 4.10 muestra la descomposición térmica de las películas de PPy. En la gráfica se observa que el polímero pierde de 5 a 10% de agua y disolventes entre 20 y 110 C. La descomposición de todas las películas de PPy se inicia entre 150 y 200 C con decremento de masa hasta de 50% para el polímero sintetizado a 300 min. Sin embargo, en las otras películas, una segunda pérdida de masa aparece con un valor acumulado menor al 60% a 1000 C. Se puede notar que a partir de 500 C la pérdida de masa se hace más “lenta” con el tiempo de reacción. El polímero que pierde menos masa es el sintetizado a 300 min y los que la pierden en mayor cantidad son los de 220 y el de 150 min.

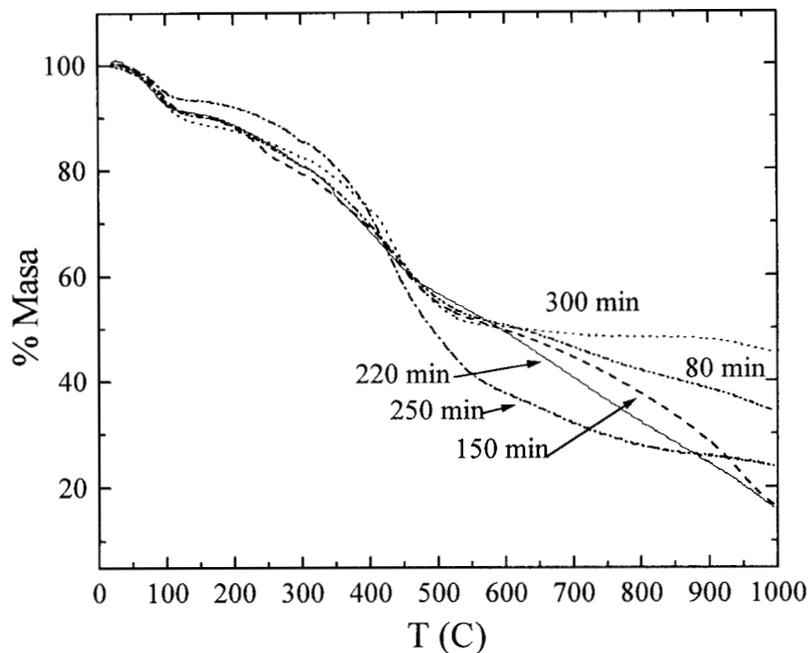


Figura 4.10 – Descomposición térmica de PPy.

La descomposición térmica de las películas de PPy/I se muestra en la Figura 4.11. Los termogramas tienen aproximadamente el mismo comportamiento que los de PPy. La pérdida de masa empieza a definirse claramente alrededor de 200 C. En las películas sintetizadas entre 60 y 180 min de reacción hay un incremento en la pérdida de masa conforme transcurre la reacción. Pero, después de 200 min, la tendencia se invierte y la pérdida de masa decrece. Esta es aproximadamente la misma tendencia que muestran las películas de PPy, con la particularidad de que solamente la curva de 300 min mejoró su estabilidad térmica. Las curvas de 240 y 300 min de PPy/I muestran esta tendencia. Es importante notar que la estabilidad térmica del polímero dopado no es mucho más pequeña que la del polímero no dopado.

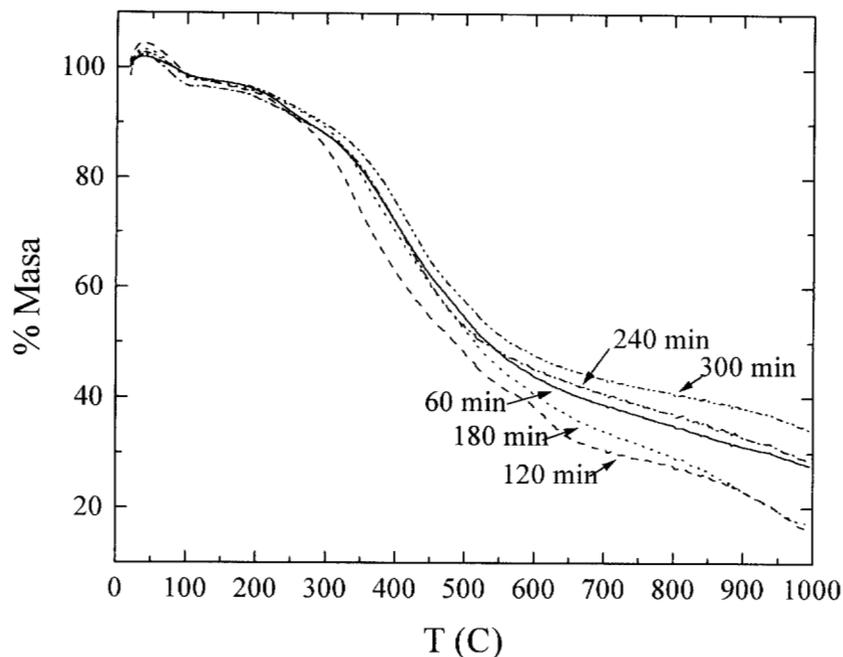


Figura 4.11 – Descomposición térmica de PPy/I.

Desde un punto de vista global se puede ver que el yodo reduce la capacidad de PPy/I para almacenar agua, ya que PPy tiene alrededor de 5% de más humedad que PPy/I. Este efecto produce cambios considerables en la resistividad de los polímeros, como se puede ver en las figuras 4.6 y 4.8. PPy/I no cambia significativamente su resistividad con la humedad hasta 75% HR, pero después de este punto, la resistividad se reduce drásticamente. Sin embargo, la resistividad de PPy declina gradualmente con la humedad mas allá del 75%.

4.3.6 – Análisis Elemental

El análisis elemental fue hecho en la superficie de las películas por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). La Figura 4.12 muestra la composición en peso de carbono, nitrógeno y oxígeno en PPy. Las tres composiciones presentan comportamiento lineal con respecto al tiempo de reacción.

El oxígeno varía de 10 al 15%. Esto está ligado con la humedad que muestra la descomposición térmica de PPy, de 8 a 10%, ya que se puede afirmar, de acuerdo a estos datos, que una gran propor-

ción del oxígeno encontrado en PPy corresponde a la humedad. Esta proporción es de aproximadamente 75%. El resto puede ser oxidación del polímero.

La composición de nitrógeno está en el intervalo de 20-23% en peso, lo cual indica que el nitrógeno tiene el porcentaje esperado de alrededor del 22.6% de acuerdo a la composición de la fórmula de PPy.

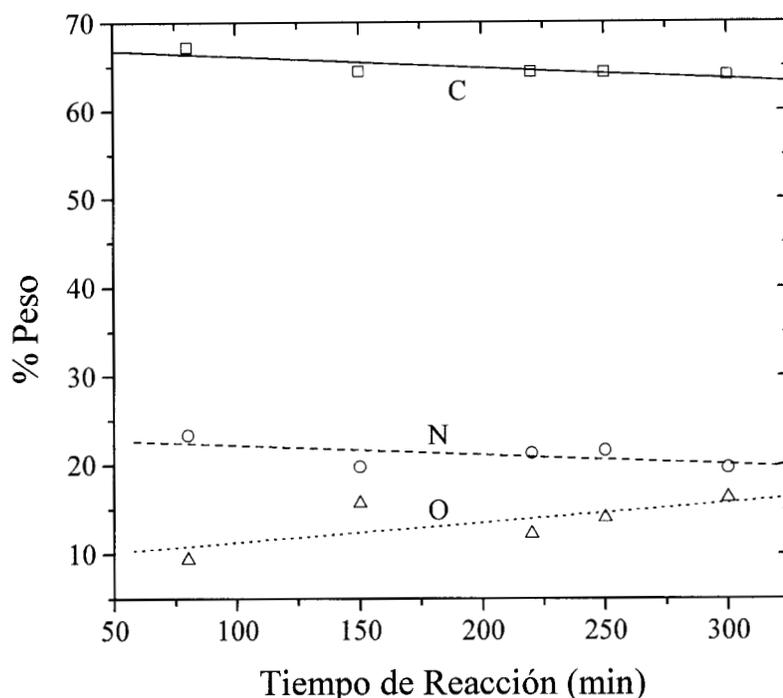


Figura 4.12 – Composición peso de PPy.

La presencia de carbono es del 65-68%. Estos valores son importantes ya que la descomposición térmica de PPy tiene valores finales de masa, a 1000 C, del 18 al 45%. Si suponemos que la masa residual de la pirólisis son los carbonos que no se volatilizaron como cadenas cortas de polímeros o como CO_2 , sino que permanecieron como polímeros hasta que fueron reducidos a cenizas, entonces tenemos que a 450 C los polímeros tienen una masa residual de aproximadamente 60%, que es equivalente a la presencia del carbono. A partir de este punto las películas pierden masa con tendencia aproximadamente lineal. Después de este punto, se tienen a los polímeros que siguen perdiendo masa y que podrían ser las cadenas lineales que se siguen fragmentando y volatilizando; y los

polímeros que ya casi no pierden masa y que podrían ser los polímeros con entrecruzamiento. El tiempo de síntesis en que se encuentra la separación de estos dos grupos es aproximadamente a 250 min.

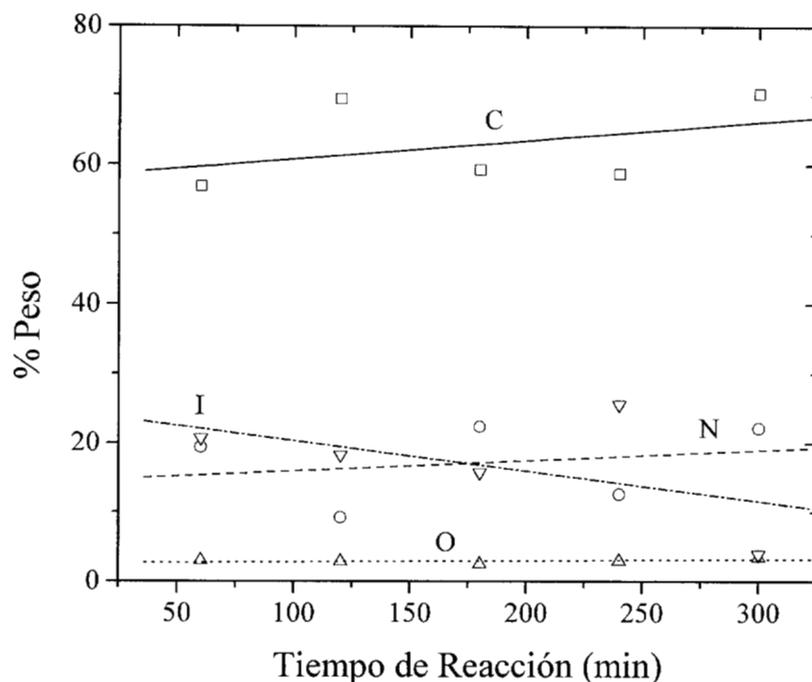


Figura 4.13 – Composición peso de PPy/I.

La Figura 4.13 muestra la composición en peso de PPy/I. El carbono varía de 58-70%, el nitrógeno de 10 a 22%, el oxígeno varía alrededor del 5% y el yodo está en el intervalo de 5-25%. Excepto el oxígeno, estos valores tienen variación más grande que los de PPy. Sin embargo, el análisis es similar al de PPy. La humedad que se observa en la descomposición térmica de PPy/I, 5%, es equivalente a la presencia del oxígeno en el análisis elemental. Esto sugiere que la oxidación de PPy/I no es significativa. La región donde termina la pérdida principal de masa de la descomposición térmica está aproximadamente en 550 C con 40-45% de masa residual. La diferencia con PPy que tiene 60% de masa residual en este punto está en la presencia del yodo, cuyo porcentaje promedio es del 15%. Otra diferencia es el comportamiento global de las curvas que es muy parecido en PPy/I, sin la marcada diferencia de las curvas de 250 y 300 min que podrían ser películas con entre-

cruzamiento. El efecto del yodo puede ser el de reaccionar con los radicales producidos por la descarga sobre la película ya formada evitando parte del entrecruzamiento que se puede llevar a cabo a prolongados tiempos de reacción.

Las relaciones atómicas para las películas de PPy se muestran en la Figura 4.14. El porcentaje de átomos a lo largo de la reacción muestra un comportamiento lineal, horizontal para la relación C/N con promedio de 3.9. En una estructura ideal esta relación sería 4, ya que hay 4 átomos de carbono por cada átomo de nitrógeno en la unidad monomérica.

La relación C/O también presenta un comportamiento horizontal lineal entre 7.3 y 7.4. Sin embargo, la dispersión de los datos es mucho más grande comparada con la de la relación C/N. Estos valores representan aproximadamente un átomo de oxígeno por cada dos anillos de pirrol sobre la superficie de la película. El tiempo de reacción casi no ejerce influencia en promedio sobre la concentración de oxígeno en la superficie. Más bien parece que el factor importante en esta relación es la oxidación por las condiciones atmosféricas. Los radicales libres formados por la lluvia electrónica son neutralizados con el oxígeno atmosférico cuando el reactor se abre al final de la síntesis. Esta concentración de oxígeno en la superficie produce una relación C/O relativamente baja. Idealmente, la cantidad de oxígeno en PPy sería extremadamente baja. Sin embargo, dos factores, la reactividad del oxígeno atmosférico con los radicales libres remanentes en la superficie y las moléculas de agua atrapadas en la película producen un comportamiento más complejo en la relación C/O.

Ambas relaciones, C/N y C/O, influyen en la conductividad de las películas. La proporción de oxígeno sobre la superficie afecta la conductividad negativamente a causa de que los átomos de oxígeno pueden servir de puente para el enlace entre dos cadenas, o entre dos segmentos de la misma cadena, produciendo entrecruzamiento de la estructura. Así, aún cuando el oxígeno se ligue con un solo átomo de carbono con doble enlace, este hecho modifica la aromaticidad del anillo de pirrol con una reducción en el movimiento de los electrones a lo largo de las cadenas del polímero. El resultado de este efecto es que la conductividad decrece.

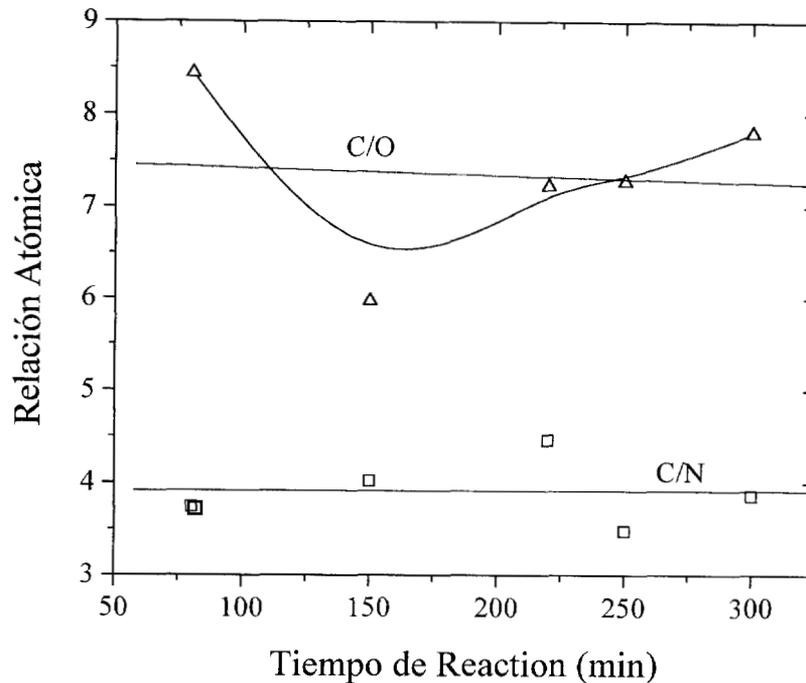


Figura 4.14 – Relaciones atómicas C/N y C/O en PPy.

La Figura 4.15 muestra las relaciones atómicas C/N, C/I y C/O de la superficie de las películas de PPy/I. Las curvas tienen tendencia horizontal lineal para las relaciones C/N y C/O. La relación C/N tiene un promedio de 4.5. Si los anillos de pirrol no se rompen con la descarga, o si los anillos se rompen en más de un fragmento, pero todos los fragmentos reaccionan entre ellos, entonces la relación C/N será 4. Así cualquier configuración de la estructura del polímero dará 4, a menos que los átomos de nitrógeno salgan del reactor o que reaccionen con pequeños fragmentos de pirrol y que esos fragmentos salgan del reactor sin ninguna otra interacción, lo cual es muy improbable. Por lo tanto, el valor de 4.5 en la relación C/N puede ser asignado a diferencias experimentales de los datos.

La curva C/O tiene un promedio de 28.9. Esto significa que la superficie contiene aproximadamente un átomo de oxígeno por cada siete anillos de pirrol. La presencia del oxígeno puede deberse a la oxidación de la superficie después de la descarga. Con el impacto de los electrones se crean muchos radicales libres, este es el principal promotor de la polimerización, pero inmediatamente después de la descarga, muchos radicales en la superficie están libres para reaccionar con los átomos

más cercanos, reorganizándose entre ellos con los átomos vecinos de la estructura o creando nuevos enlaces con otros elementos. Después de la descarga, las películas son expuestas a la atmósfera ambiental, y el oxígeno y el nitrógeno son los elementos disponibles más cercanos con los cuales reaccionar. Así, las películas se oxidan en proporción de la formación de iones y radicales libres. En otros métodos de síntesis de PPy, la etapa de neutralización es el paso final de la síntesis, neutralizando los ácidos residuales y cerrando los enlaces abiertos. La neutralización, en la síntesis química tradicional, juega el papel de la oxidación en la técnica de polimerización por plasma.

La relación C/I esta entre 29.5 y 141.3 con crecimiento rápido a partir de 200 min. La proporción de los átomos de yodo en la estructura decrece con el tiempo de reacción. En los primeros minutos de síntesis el polímero tiene aproximadamente un átomo de yodo por cada siete anillos de pirrol, pero a 300 min de reacción, la proporción cambia a 35 anillos de pirrol por cada átomo de yodo. Sin embargo, las propiedades eléctricas no reflejan este cambio en la proporción de yodo, la resistividad se comporta aproximadamente en la misma forma en todas las películas de PPy/I. Ver la Figura 4.8.

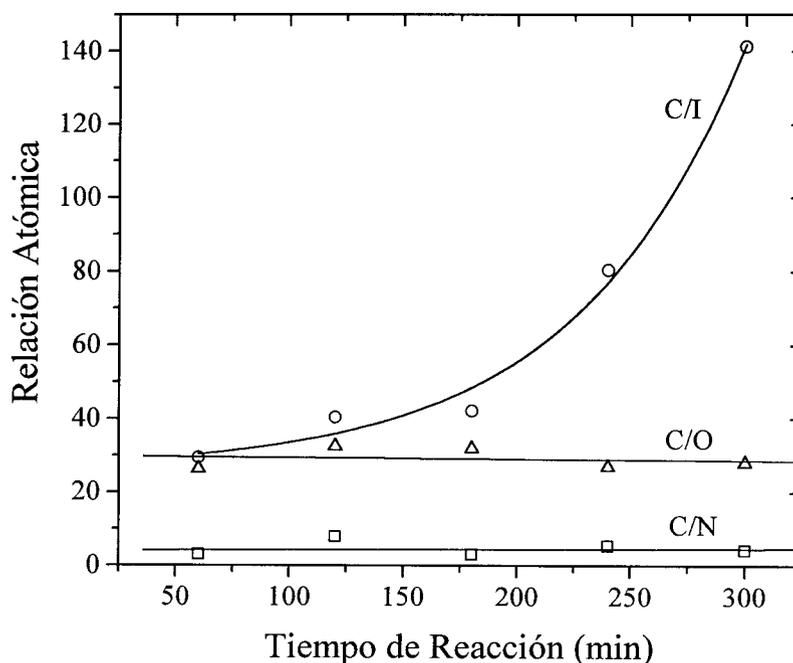


Figura 4.15 – Relaciones elementales C/N, C/I y C/O en PPy/I.

4.3.7 – Análisis Morfológico

Las Figuras 4.16-4.19 muestran micrografías a 10000 x de amplificación de la evolución morfológica de las películas de PPy. En la Figura 16 puede observarse que la película crece en forma de capas. Al inicio de la síntesis la superficie que presenta el polímero es aproximadamente plana con pequeñas esferas de 500 nm de diámetro. Las esferas pueden ser originadas por la presencia de oligómeros y monómeros atrapados entre las capas del polímero. Conforme la reacción avanza, la superficie tiene una apariencia menos lisa sin burbujas, pero con rugosidad aglomerada en zonas de 2 μm de diámetro. La rugosidad puede ser el resultado del colapso de las burbujas que genera círculos extendidos de 2 μm de diámetro a lo largo de la superficie. Después, a 300 min de reacción, las películas tienen superficie más homogénea con rugosidad aglomerada en zonas de menos de 500 nm de diámetro.

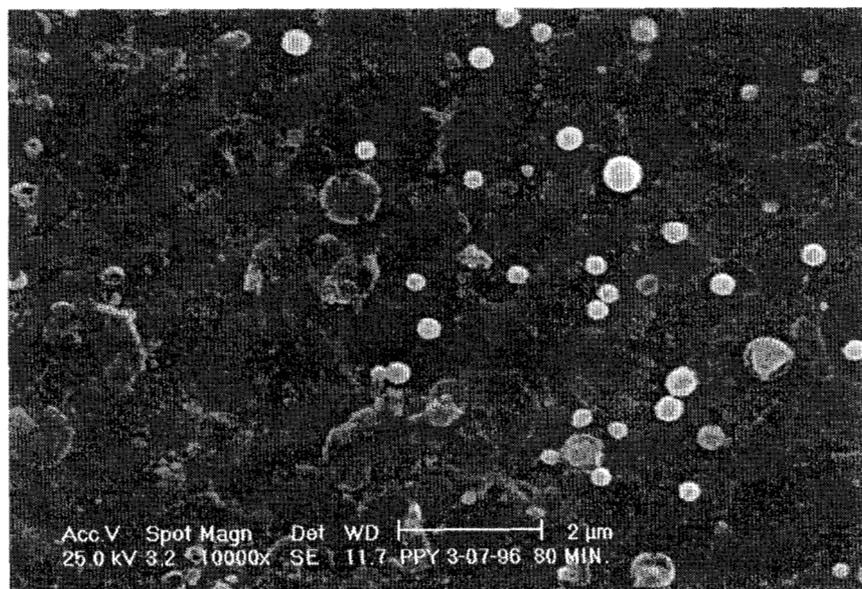


Figura 4.16 – Micrografía de película de PPy con 80 min de reacción. (PPy-80-3-Au)

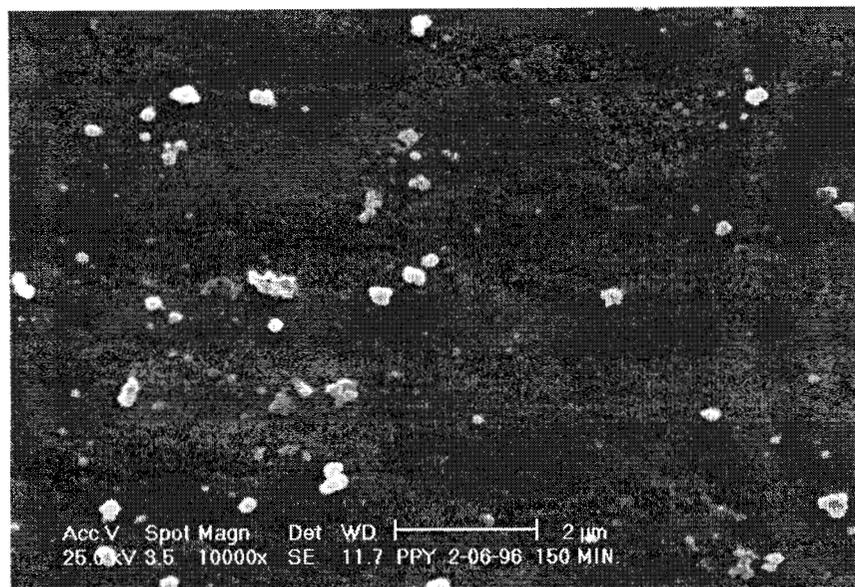


Figura 4.17 – Micrografía de película de PPy con 150 min de reacción. (PPy-150-1-Au)

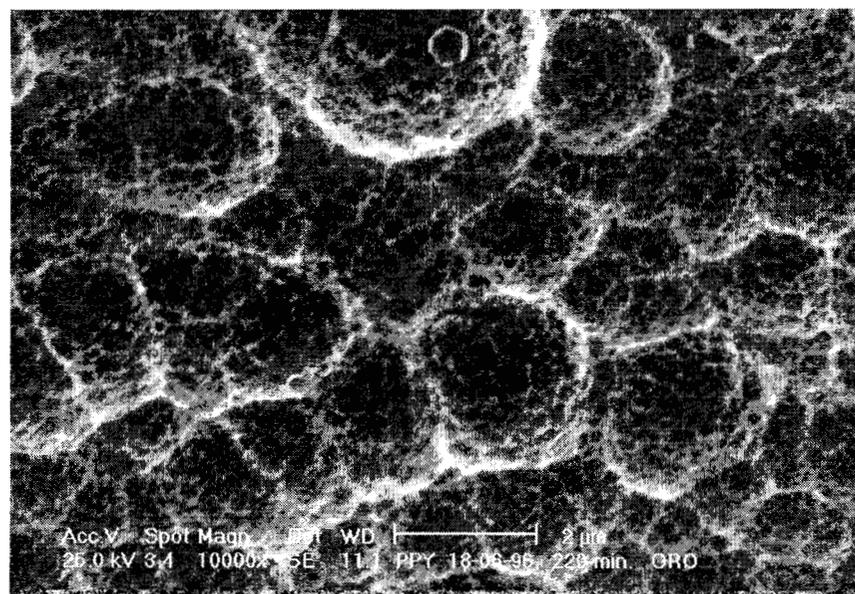


Figura 4.18 – Micrografía de película de PPy con 220 min de reacción. (PPy-220-2-Au)

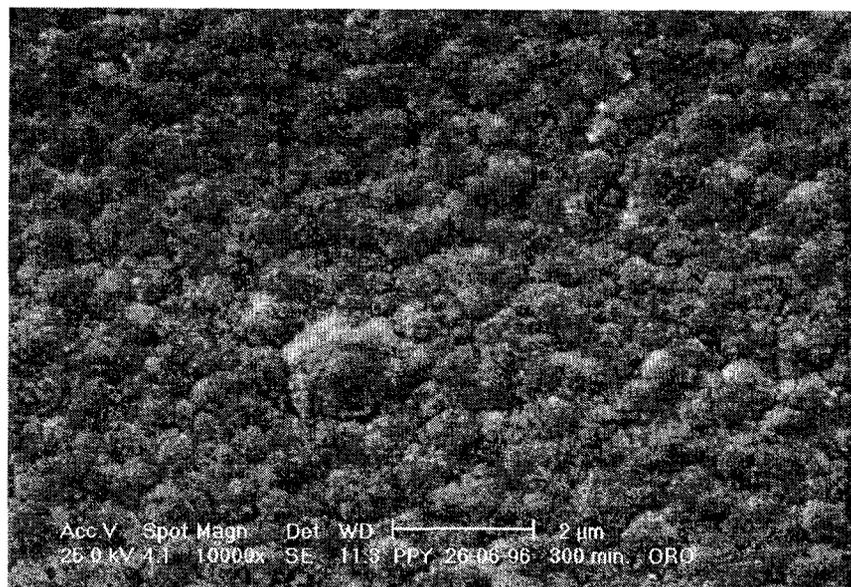


Figura 4.19 – Micrografía de la película de PPy con 300 min de reacción. (Ppy-300-2-Au)

Las Figuras 4.20-4.22 muestran micrografías de la superficie de las películas de PPy/I a ampliación de 5000-10000 x. La Figura 4.20 presenta superficie continua y homogénea en la película sintetizada a 60 min de reacción. Conforme la reacción avanza, aparecen pequeños puntos en la superficie, los cuales pueden ser las huellas de pequeñas burbujas colapsadas. El número de burbujas se incrementa conforme el tiempo de reacción crece y la superficie completa cambia a una apariencia granulosa a 240 min de reacción.

La superficie de las películas de PPy/I es más plana que la de PPy. La inclusión de átomos de yodo en la reacción produce un crecimiento más homogéneo de las películas sobre sustratos de vidrio. Sin embargo, las películas provenientes de diferentes secciones del reactor tienen diferente morfología. La razón de esto puede encontrarse en la diferencia de la energía de los electrones a lo largo del reactor.

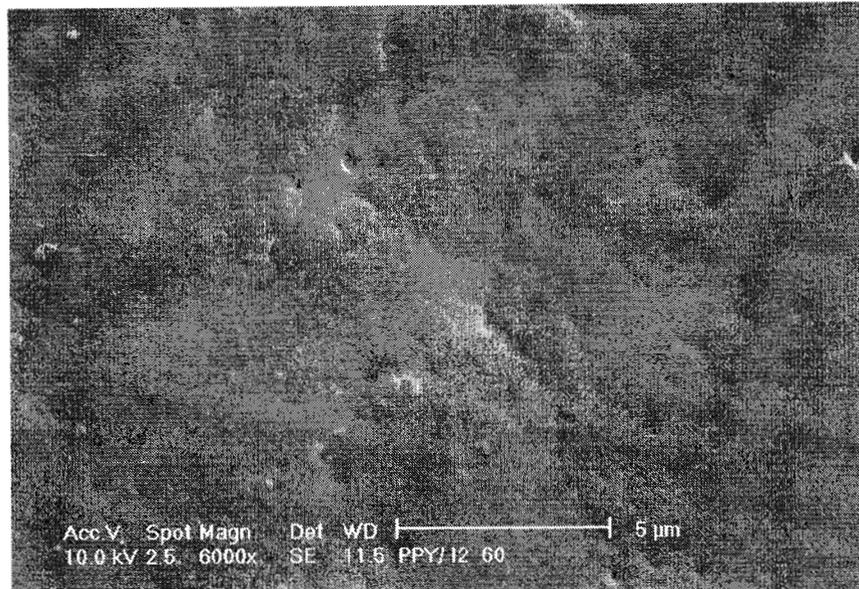


Figura 4.20 – Micrografía de la película de PPy/I con 60 min de reacción.

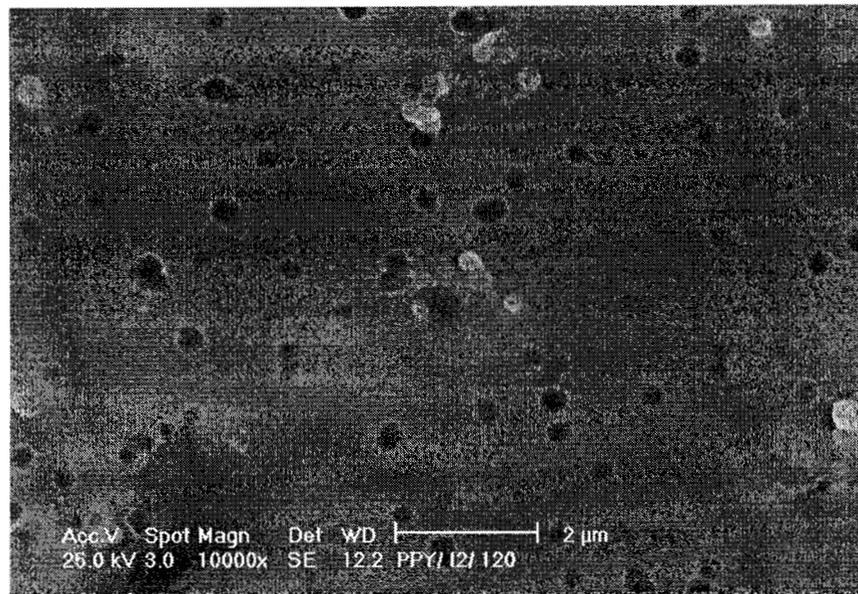


Figura 4.21 – Micrografía de la película de PPy/I con 120 min de reacción.

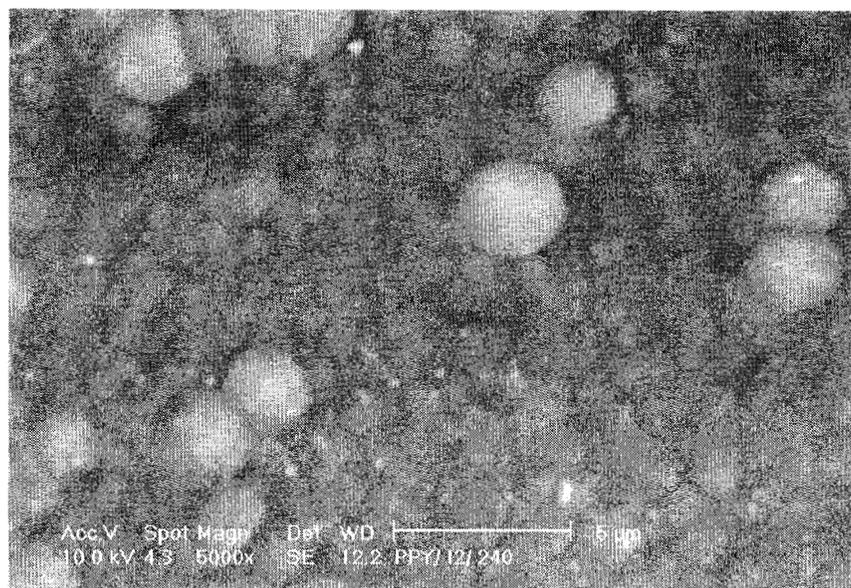


Figura 4.22 – Micrografía de la película de PPy/I con 240 min de reacción.

4.4 - Conclusiones

PPy y PPy/I fueron sintetizados por plasma como películas delgadas sobre sustratos de vidrio. El espesor de las películas puede ser expresado como funciones lineales del tiempo de reacción bajo las condiciones de síntesis consideradas. Los reactivos químicos usados fueron solamente pirrol, yodo y electrones moviéndose en el campo eléctrico de una descarga de resplandor. No hubo ningún otro reactivo químico involucrado en la reacción. La síntesis de PPy y PPy/I en esas condiciones produjo polímeros sin la influencia de los compuestos intermedios que surgen de otros agentes oxidantes encontrados en la polimerización típica de PPy.

Las películas de PPy y PPy/I mostraron un comportamiento higroscópico. Ellos absorbieron agua de la humedad ambiental que produjo cambios en las propiedades eléctricas. Las moléculas de agua que rodean el polímero pueden producir una pequeña ionización e incrementar la movilidad de las cadenas del polímero, lo cual incrementa la conductividad. PPy tiene más capacidad para absorber agua que PPy/I, pero PPy/I tiene un gran incremento en la conductividad una vez que las moléculas absorbieron suficiente agua del ambiente.

La conductividad eléctrica de PPy medida a 30% HR fue alrededor de 10^{-12} S/cm, mientras que la misma variable para 90% HR fue estimada en 10^{-9} S/cm. Tres ordenes de magnitud de diferencia como resultado de la humedad ambiental. La influencia del yodo en PPy produjo cambios significativos en la conductividad eléctrica. Las películas de PPy/I exhibieron conductividad

de 10^{-10} S/cm para 30% HR, el cual fue el valor más pequeño, y cambió hasta 10^{-6} S/cm para 90% HR. Sin embargo, a 92% HR la conductividad se elevó hasta 10^{-3} S/cm. La diferencia del peor al mejor valor de conductividad fue de siete órdenes de magnitud.

La composición elemental de PPy y PPy/I tiene relaciones C/N cercanas al valor ideal (4) conforme a la fórmula estructural de los polímeros. La relación C/N y los datos IR sugieren que las películas están constituidas de PPy y que los anillos del monómero sobreviven a las condiciones del plasma como fue observado en otras síntesis similares [18]. Los resultados también indican que las películas tienen suficiente estabilidad térmica para empezar su descomposición térmica hasta 200 C.

La morfología de las películas muestra que la superficie es cada vez más granulada conforme las películas son irradiadas por la lluvia electrónica de la descarga de resplandor. Sin embargo, como los electrones no tienen las mismas condiciones energéticas a lo largo del reactor, la morfología puede ser diferente de acuerdo con la posición dentro del reactor.

4.5 - Referencias

- 1 - M.B. Inoue, K.W. Nebesny, Q. Fernando, M.M. Castillo-Ortega, M. Inoue, *Synth. Met.*, 38 (1990) 205-212.
- 2 - C.T. Kou, T.R. Liou, *Synth. Met.*, 82 (1996) 167-173.
- 3 - M. Omastová, S. Kosina, J. Pionteck, A. Janke, J. Pavlinec, *Synth. Met.*, 81 (1996) 49-57.
- 4 - A. Bozkurt, U. Akbulut, L. Toppare, *Synth. Met.*, 82 (1996) 41-46.
- 5 - Y. Kudoh, *Synth. Met.*, 79 (1996) 17-22.
- 6 - E.L. Kupila, J. Kankare, *Synth. Met.*, 82 (1996) 89-95.
- 7 - M.M. Castillo-Ortega, M.B. Inoue, M. Inoue, *Synth. Met.*, 28 (1989) C65-C70.
- 8 - G.B. Street, T.C. Clarke, M. Krounbi, K. Kanazawa, V. Lee, P. Pfluger, J.C. Scott, G. Weiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83 (1982) 253-264.
- 9 - J.C. Thiéblemont, M.F. Planche, C. Petrescu, J.M. Bouvier, G. Bidan, *Synth. Met.*, 59 (1993) 81-96.
- 10 - R. Singh, A.K. Narula, R.P. Tandon, *Synth. Met.*, 82 (1996) 63-70.
- 11 - K.G. Neoh, E.T. Kang, K.L. Tan, *J. App. Pol. Sci.*, 43 (1991) 573-579.

- 12 - J.C. Clark, G.G. Ihas, A.J. Rafanello, M.W. Meisel, M. Reghu, C.O. Yoon, Y. Cao, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 69 (1995) 215-216.
- 13 - I.W. Kim, J.Y. Lee, H. Lee, *Synth. Met.*, 78 (1996) 177-180.
- 14 - R. Singh, A.K. Narula, R.P. Tandon, S.U.M. Rao, V.S. Panwar, A. Mansingh, S. Chandra, *Synth. Met.*, 79 (1996) 1-6.
- 15 - K. Dhanalakshmi, R. Saraswathi, C. Srinivasan, *Synth. Met.*, 82 (1996) 237-243.
- 16 - D.J. Ball, *J. Appl. Phys.*, 43-7 (1976) 3047-3057.
- 17 - H.M. Mott-Smith and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 28 (1926) 727-763.
- 18 - R. Hernández, A.F. Diaz, R. Waltman, J. Bargon, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 3333-3337.

Capítulo 5

Influencia de la Temperatura en la Conductividad Eléctrica de Polianilina y Polipirrol

Resumen

Se presenta la variación de la conductividad eléctrica en función de la temperatura de películas de polipirrol y polianilina polimerizadas por plasma. La conductividad eléctrica se midió por medio de placas paralelas en condiciones de baja humedad para observar la energía de activación y los parámetros de la conductividad electrónica, que se han manifestado preponderantemente a baja humedad ambiental en polianilina y polipirrol. Los resultados indican que la energía de activación es, en promedio, de 1.15 eV para polianilina y 0.75 eV para polipirrol. Estos valores son menores que 2 eV, valor que divide a los semiconductores del resto de los materiales. De los dos polímeros estudiados, el polipirrol es el que presenta menor energía de activación, lo cual indica una mayor disponibilidad electrónica para conducción.

5.1 - Introducción

El proceso de síntesis de películas semiconductoras por plasma ha llegado a ser una técnica reconocida industrialmente. Particularmente se ha aplicado en áreas como la producción de circuitos electrónicos, de ahí el interés en los polímeros electroconductores, ya que las propiedades eléctricas y térmicas que adquiere el material al polimerizarse pueden variar de acuerdo a las condiciones de síntesis.

La adición de elementos metálicos en las cadenas del polímero, unidos químicamente o físicamente, cambia grandemente la conductividad eléctrica de los polímeros. El metal proporciona electrones cuyo movimiento puede necesitar menor energía inicial que los electrones de los elementos de la cadena del polímero. Además, el metal introduce al conjunto de cadenas puntos

de dislocación en los posibles arreglos cristalinos que se pueden formar. Esta combinación de metales y segmentos amorfos y cristalinos hace del estudio de la conductividad eléctrica en polímeros un campo interesante en la física de los sólidos.

Entre los polímeros que presentan conductividad eléctrica relativamente grande se encuentran el poliacetileno, polipirrol, polianilina y politiofeno. A este tipo de sólidos se les llama frecuentemente metales moleculares o metales sintéticos. Aunque el comportamiento de su conductividad eléctrica tiende a parecerse más a la de los metales por su magnitud, pero no por el comportamiento con la temperatura. En los metales la conductividad disminuye al incrementarse la temperatura y en los polímeros la conductividad se incrementa con la temperatura.

Se pueden considerar 4 niveles de interacción de las estructuras de los materiales que influyen en la conductividad eléctrica. El primer nivel es la estructura electrónica de los átomos del material. Esta interacción comprende la manera de cómo los electrones llenan los niveles de energía dentro del átomo, sobre todo las capas electrónicas exteriores, lo cual indica la magnitud de la disponibilidad de electrones para conducción. La segunda interacción es la estructura del polímero conforme al arreglo de la sucesión monomérica. Esta es la influencia de la estructura lineal o ramificada del polímero en el transporte de las cargas eléctricas. La tercera interacción es la influencia de las cadenas poliméricas dentro del sólido. Esta interacción comprende la manera en que las cadenas se arreglan para formar cristales. Algunos tipos de cadenas forman cristales a temperaturas más altas que otros. La formación de cristales en los polímeros es, ante todo, una interacción eléctrica entre segmentos de cadenas. Así, una estructura que contenga cierto ordenamiento de cargas como en un cristal facilita el transporte de cargas incrementando la conductividad eléctrica. Las condiciones del medio en que se encuentra el sólido constituyen el cuarto factor que afecta la conductividad eléctrica en los polímeros. Por ejemplo, la interacción con disolventes puede dar movilidad a las cadenas y esto cambia su arreglo dentro del sólido en un campo eléctrico, y cambia el comportamiento de la conductividad. Estas interacciones se pueden aplicar también a otros materiales estableciendo las equivalencias pertinentes. La influencia de cada uno de estos niveles de interacción depende del tipo de material. En algunos casos, como en los metales, puede influir más la estructura electrónica y en otros, como en los polímeros, puede ser una influencia de aproximadamente la misma magnitud, en cuyo caso la suma de los cambios en la interacción de cada uno de los niveles produce cambios en uno u otro sentido de la conductividad eléctrica.

En este capítulo se presenta un estudio de la influencia de la temperatura sobre la conductividad eléctrica en películas delgadas de polianilina y polipirrol dopadas con yodo y sintetizadas por plasma. El intervalo de temperatura en el que se basa el estudio está en las cercanías de la temperatura ambiente, que es la temperatura en la que se desarrollan muchos procesos en los que potencialmente se pueden aplicar este tipo de polímeros semiconductores. El capítulo da particular atención al significado que tiene la energía de activación en la conductividad electrónica de los polímeros electroconductores sintetizados por plasma, ya que en capítulos anteriores se discutió que ambos, PAN y PPy, presentan una superposición de conductividades electrónica e iónica que depende de la cantidad de humedad presente en el ambiente. La medición de la conductividad se hizo a humedad relativa muy baja para aumentar el efecto de la conductividad electrónica, que ha mostrado manifestarse preponderantemente a baja humedad relativa.

5.2 – Regiones de Conductividad Eléctrica

De acuerdo a su capacidad para conducir la electricidad, los materiales se clasifican en aislantes, semiconductores y conductores. En primera instancia la diferencia entre ellos es la magnitud de su conductividad (σ). Los metales conductores presentan un valor de σ de 10^4 a 10^6 S/cm, en los aislantes σ es menor a 10^{-6} S/cm y en los semiconductores la conductividad varía de 10^{-5} a 10^3 S/cm. Pero esta forma de clasificarlos lleva a confusiones ya que los límites en ocasiones se traslapan como es el caso de polianilina y polipirrol que en presencia de dopantes y/o agua en su estructura incrementan su conductividad hasta 6 o 7 ordenes de magnitud. También se tienen algunas cerámicas que con la inclusión de pequeñas cantidades de elementos químicos en su estructura incrementan su conductividad por arriba de 10^{25} S/cm. Ver la Figura 5.1.

Otra forma de distinguir entre estos tres tipos de materiales es por medio del comportamiento de σ en función de la temperatura. En el caso de los metales, la conductividad decrece conforme la temperatura aumenta y ocurre lo contrario en el caso de los semiconductores y de los aislantes como se puede ver en la tendencia de las curvas de la Figura 5.2.

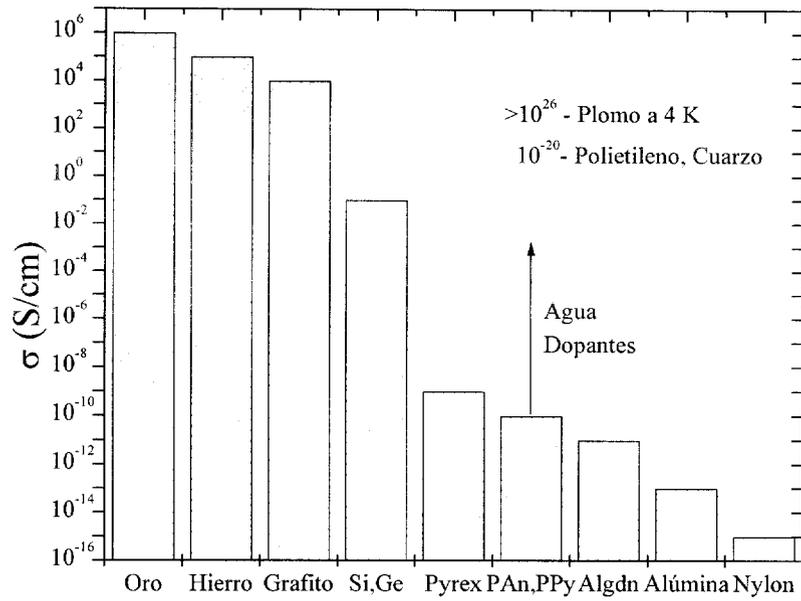


Figura 5.1 - Conductividad eléctrica de diferentes materiales.

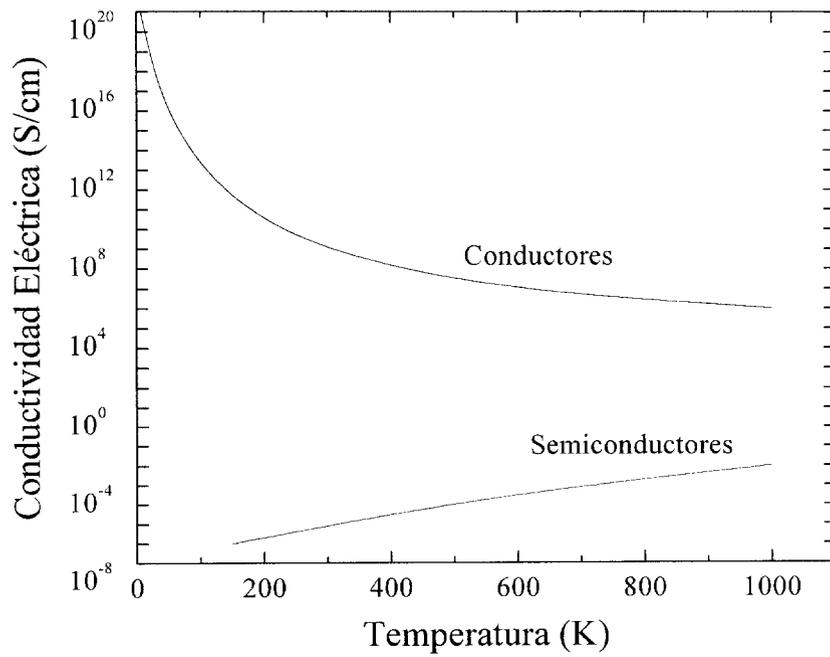


Figura 5.2 - Conductividad eléctrica de conductores y semiconductores.

5.3 – Conducción en Sólidos

Tanto aislantes como semiconductores muestran un comportamiento térmicamente activado, ya que hay un número mayor de portadores de carga por la excitación electrónica debida al incremento en temperatura. La diferencia entre los dos tipos de materiales se establece por la magnitud de la energía de activación electrónica y el valor de σ . La energía de activación es la energía necesaria para que un electrón entre a la banda de conducción.

La dependencia de la temperatura mostrada por los diferentes materiales puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\sigma = nq\mu$$

esta expresión indica que la conductividad depende directamente de la densidad de portadores de carga (n), la carga en cada portador (q) y la movilidad del portador (μ). La movilidad es la velocidad media de los portadores, llamada también velocidad a la deriva (v), dividida entre la intensidad del campo eléctrico aplicado (E).

$$v = \mu E$$

En las tres clases de materiales antes mencionados el factor q es constante. En los metales n es muy grande ya que en los conductores los electrones son los portadores de carga y su número varía muy poco con el cambio de temperatura. El comportamiento observado en estos materiales se puede explicar basándose en la influencia de la movilidad μ , la cual se afecta por los choques de los electrones con los átomos en vibración en la red (fonones). En este caso, el aumento en la temperatura lleva a un incremento en la amplitud de las vibraciones de la red la cual provoca una mayor frecuencia de choques y, finalmente, una reducción de la conductividad.

Para que σ sea muy grande se requiere que al menos alguna de las tres variables de la que σ es función sea muy grande. La carga q es una cantidad fija, la densidad electrónica n no puede incrementarse mucho para un mismo material ya que el número de electrones esta determinado por el número de protones en el núcleo, entonces solo queda la movilidad de los electrones. En un sólido los electrones libres pueden moverse en cualquier dirección dentro de las restricciones impuestas por los enlaces. Pero cuando se aplica un campo eléctrico al sólido, los electrones adquieren dirección y velocidad que es función del campo eléctrico aplicado. Mientras más grande sea la diferencia de potencial aplicada más grande será la velocidad de los electrones.

Sin embargo, los núcleos del sólido vibran en función de la energía del sistema. Si todos los núcleos vibraran a la misma frecuencia todo el cristal se movería y los electrones se moverían en fase con la red. Esto generaría una movilidad electrónica independiente de la temperatura. Pero si algún núcleo vibrara fuera de fase con sus vecinos, el movimiento de los electrones se modificaría al pasar por su cercanía y entonces la movilidad electrónica sería afectada por la temperatura.

En un sólido cristalino los electrones también se dispersan debido a imperfecciones en el cristal. Los fonones, y las imperfecciones en la red del sólido hacen que la movilidad de los electrones se reduzca y por ende la conductividad eléctrica, ver la Figura 5.3. Conforme se reduce la energía vibracional, en las cercanías de 0 K, las vibraciones en el sólido se reducen y en algunos casos los centros iónicos vibran en la misma frecuencia con lo que los electrones libres entran en fase con los núcleos. En estas condiciones la movilidad de los electrones, aparte de que se hace independiente de la temperatura, se incrementa por que se reduce la vibración de los núcleos. Esto hace que la conductividad eléctrica se incremente notablemente.

En los semiconductores los portadores de carga también pueden ser los iones de la estructura, en cuyo caso, es crítico el número de portadores. A bajas temperaturas hay pocos portadores, y con el aumento en la temperatura se incrementa el número de electrones en la banda de conducción. Este efecto sobrepasa con mucho la disminución de σ por choque entre fonones y electrones.

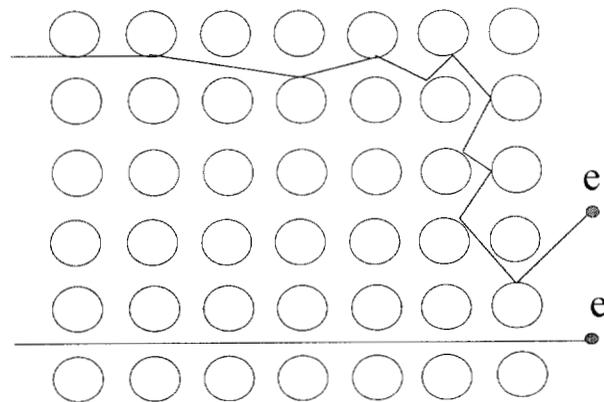


Figura 5.3 – Movimiento de los electrones dentro de la red ordenada de un sólido.

La resistividad eléctrica de los metales es dominada a temperatura ambiente por colisiones de los electrones de conducción con los fonones del arreglo cristalino. Conforme la temperatura tiende a 0 K la resistividad es dominada por colisiones con las impurezas atómicas y con las im-

perfecciones de los cristales.

5.4 - Conductividad Iónica

La conductividad iónica en un sólido es el resultado del movimiento de los iones dentro de la estructura atómica por efecto de un campo eléctrico externo. Los iones se pueden mover de una posición contigua a otra si hay algún lugar vacante en la estructura. A este movimiento se le llama mecanismo de vacancias, porque parece que el lugar vacante se desplaza en sentido contrario al desplazamiento de los iones. Al ser el movimiento de una posición contigua a la otra, el movimiento es en una distancia finita a la vez. Por esta razón se le ha llamado también modelo de saltos. Otro mecanismo parecido al de vacancias es el movimiento intersticial de los iones. En este proceso los iones se mueven sin la necesidad de vacancias, pues brincan de una posición intersticial a otra vecina sin alterar grandemente la estructura del sólido. La Figura 5.4 muestra un ejemplo de los dos mecanismos.

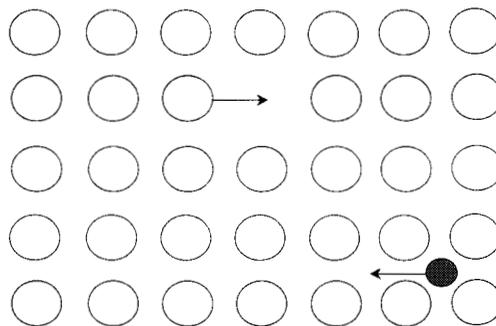


Figura 5.4 – Movimiento iónico en un sólido.

Aunque los iones se pueden mover dentro de la estructura del sólido, su movimiento es restringido en comparación con el de los electrones, debido a su gran masa y a que los iones participan más activamente que los electrones libres dentro de la estructura cristalina del sólido. Sin embargo el movimiento de los iones tiene a su favor la vibración de la red, que al incrementarse la temperatura incrementa la energía de vibración del sólido facilitando el movimiento de los iones. Así pues, la movilidad de los iones depende de la temperatura y puede expresarse por medio de la ecuación de Arrhenius.

5.5 – Modelo de Arrhenius

La naturaleza precisa de la conductividad en función de la temperatura, para los semiconductores está en función de la naturaleza de la producción de portadores de carga por la activación térmica. Para este mecanismo la densidad de portadores se incrementa exponencialmente con la temperatura; esto es,

$$n \propto e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

donde E_g es la energía de activación para que el electrón entre a la banda de conducción, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Esto representa un comportamiento de acuerdo a la ecuación de Arrhenius. El crecimiento exponencial de n domina la dependencia general de la temperatura de σ , lo que permite escribir:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

donde σ_0 es una constante. Al tomar el logaritmo de ambos lados de la ecuación se tiene:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{k_B T}$$

esto indica que una gráfica semilogarítmica de $\ln \sigma$ contra T^{-1} genera una línea recta con pendiente $-E_g/k$.

Hasta ahora se ha tomado en cuenta que la conductividad eléctrica es función de los portadores de carga negativos, o sea los electrones. Sin embargo, las contribuciones de los portadores de carga positivos son también muy importantes en el proceso de conducción. Cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la de conducción se genera un hueco de carga negativa en la banda de valencia que tiene carga positiva con relación al resto de la banda. Las dos contribuciones se pueden expresar como:

$$\sigma = n_n q_n \mu_n + n_p q_p \mu_p$$

donde los subíndices n y p se refieren a los portadores negativos y positivos. La movilidad de las cargas es diferente pero la densidad de los portadores y la carga eléctrica es la misma, entonces se puede escribir la ecuación anterior como:

$$\sigma = nq (\mu_n + \mu_p)$$

la densidad de los portadores puede expresarse ahora como

$$n \propto e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

el factor 2 en el exponente es debido al par electrón-hueco que promueve la conductividad, la cual ahora puede escribirse como

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

5.6 - Teoría de Bandas

Se sabe que los electrones en un átomo simple ocupan niveles discretos de energía. El principio de exclusión de Pauli dice que cada nivel de energía puede contener sólo dos electrones con espines antiparalelos. Así pues, cuando N átomos se unen para producir un sólido, de acuerdo al principio de Pauli, sólo dos electrones antiparalelos en todo el sólido pueden tener la misma energía. Los electrones, entonces, se arreglan en niveles de energía diferentes. Pero si hay un número muy grande de átomos, la diferencia de energía entre los electrones se hace muy pequeña y el nivel energético se convierte en una banda donde se pueden despreciar los espacios entre los niveles de cada uno de los electrones y suponer que se forma una banda continua de energía. A la banda con mayor energía se le conoce como banda de valencia y la banda de menor energía se conoce como banda de conducción, ver la Figura 5.5.

Los electrones de la banda de mayor energía solo pueden moverse hacia las bandas de menor energía. El número de electrones que se mueven de una banda a otra varía con la temperatura de manera exponencial. Pero si la banda de menor energía está llena, entonces no habrá intercambio electrónico, este sólo puede suceder si las bandas están parcialmente vacías. Los sólidos con bandas de energía parcialmente ocupadas son buenos conductores electrónicos [1]. Es posible que se forme una brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción donde no se encuentren niveles de energía permitidos, a esta región se le conoce como banda de transición.

Las propiedades eléctricas de los materiales dependen de cómo se llenan las bandas [2]. Cuando las bandas están llenas o vacías, no hay conducción. Si la banda de transición es pequeña, la excitación térmica a temperatura ambiente puede ser suficiente para pasar los electrones de la banda de valencia a la banda conductiva y el material conduce la electricidad. Esto último es lo

que sucede con los semiconductores clásicos. Cuando la banda de transición es muy ancha, la energía térmica puede ser insuficiente para excitar a los electrones hacia la banda de conducción y el sólido se comporta como aislante. La alta conductividad de los metales se debe a bandas parcialmente ocupadas, o a la falta de la banda de transición.

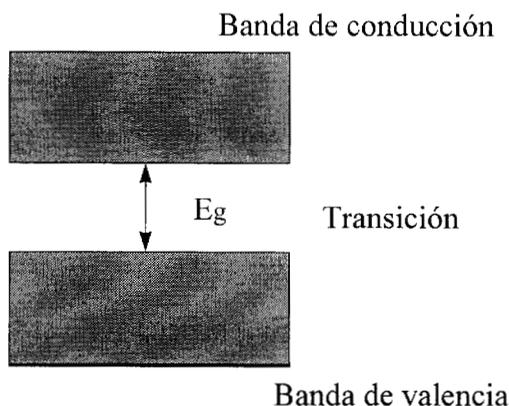


Figura 5.5 - Bandas de conducción y de valencia.

La separación en término de energía entre las bandas de valencia y de conducción para los semiconductores a temperatura ambiente es menor a 2 eV [2]. Este valor es arbitrario, sin embargo es comúnmente usado para establecer la región de semiconducción entre los materiales.

5.7 - Resultados

La síntesis de las películas de PAN y PPy se realizó en un reactor diseñado para plasma de baja temperatura inyectando por un acceso yodo y en otro los monómeros. Cada una de las síntesis fueron independientes. Las síntesis de los polímeros fueron a diferentes tiempos. A estas películas se les realizaron diferentes caracterizaciones para establecer su estructura y la respuesta de la conductividad en función de la temperatura y la humedad ambiental. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

La Figura 5.6 muestra la gráfica de la variación del logaritmo natural de la conductividad respecto al inverso de la temperatura de películas de polianilina dopadas con yodo sintetizadas a 180 min. La energía de activación tiene un valor de 1.151 eV. La conductividad hipotética máxima, a temperatura infinita, es de 2.92×10^8 S/cm. Se le llama hipotética porque con el incremento de temperatura el polímero puede llegar a degradarse rápidamente. El intervalo de temperatura es

de 300 a 306 K y el de conductividad es de 1.4×10^{-11} a 2.8×10^{-11} S/cm. El dominio global de la conducción, en este intervalo de temperatura, lo presenta la conducción electrónica debido al comportamiento lineal global.

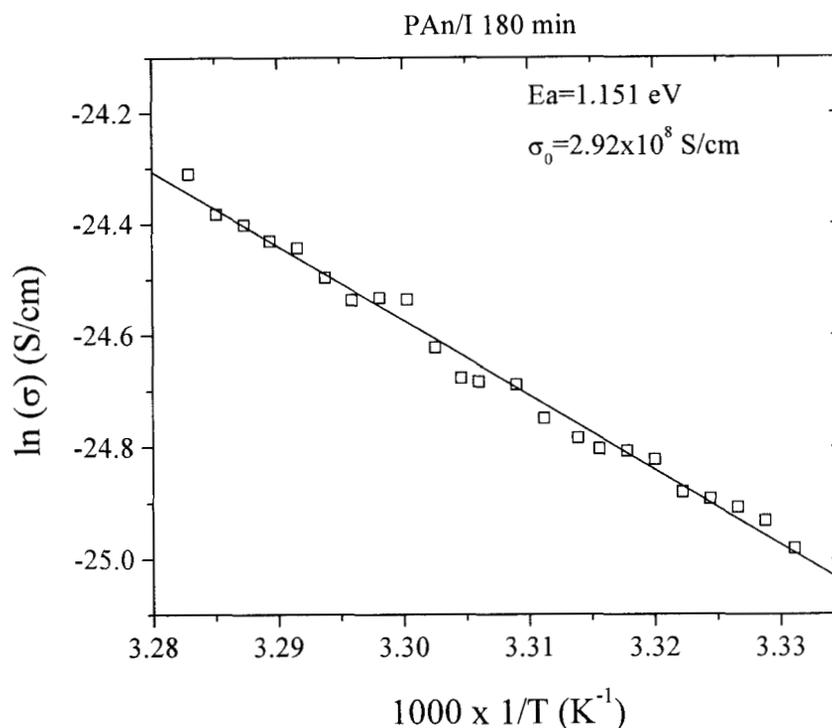


Figura 5.6 - Conductividad de PAn/I en función de la temperatura.

La Figura 5.7 muestra el comportamiento de la conductividad de las películas de polipirrol dopadas con yodo sintetizadas a 120 min de tiempo de reacción. La energía de activación tiene un valor de 0.7857 eV con una conductividad hipotética máxima de 217 S/cm en el intervalo de temperatura de 297 a 302 K y de conductividad de 1.2×10^{-11} a 2.8×10^{-11} S/cm.

Al igual que con el comportamiento de PAn/I, en esta figura se presenta también un esquema del mecanismo de saltos con energías de activación de 1.579 y 1.908 eV aproximadamente. Los saltos en la conductividad son más pronunciados en las películas de PPy/I de 120 min que en las películas de PAn/I. Aunque la energía de activación global es menor en PPy/I que en PAn/I

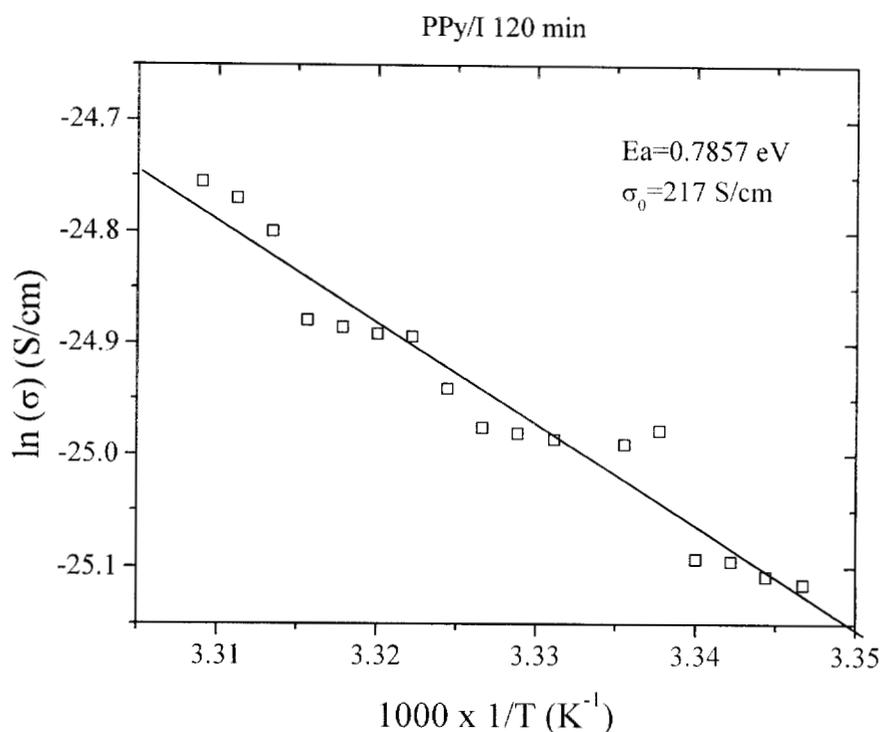


Figura 5.7 - Conductividad de PPy/I de 120 min de síntesis en función de la temperatura.

La Figura 5.8 muestra la conductividad de las películas de polipirrol dopadas con yodo sintetizadas a 240 min de tiempo de reacción. La energía de activación es de 0.7259 eV y la conductividad hipotética máxima es de 398 S/cm. El intervalo de temperatura es de 277 a 300 K y el de la conductividad es de 3.5×10^{-11} a 3×10^{-10} S/cm. En esta película de PPy/I no se presenta claramente el mecanismo de saltos. Aunque evidentemente hay dos tendencias globales de conducción, una con energía de activación de 1.105 eV y otra con 0.7928 eV. Las dos zonas pueden ser originadas por un ajuste en el arreglo de las cadenas poliméricas al campo eléctrico al incrementarse la temperatura.

La influencia del tiempo de reacción en la estructura global del polímero radica en la reticulación mayor que se obtiene al exponer más tiempo el polímero al continuo impacto de electrones dentro del reactor. Al estar el polímero más reticulado, los iones de la estructura están más rígidos y su movimiento se restringe dejando el peso de la conducción de cargas al movimiento de los electrones.

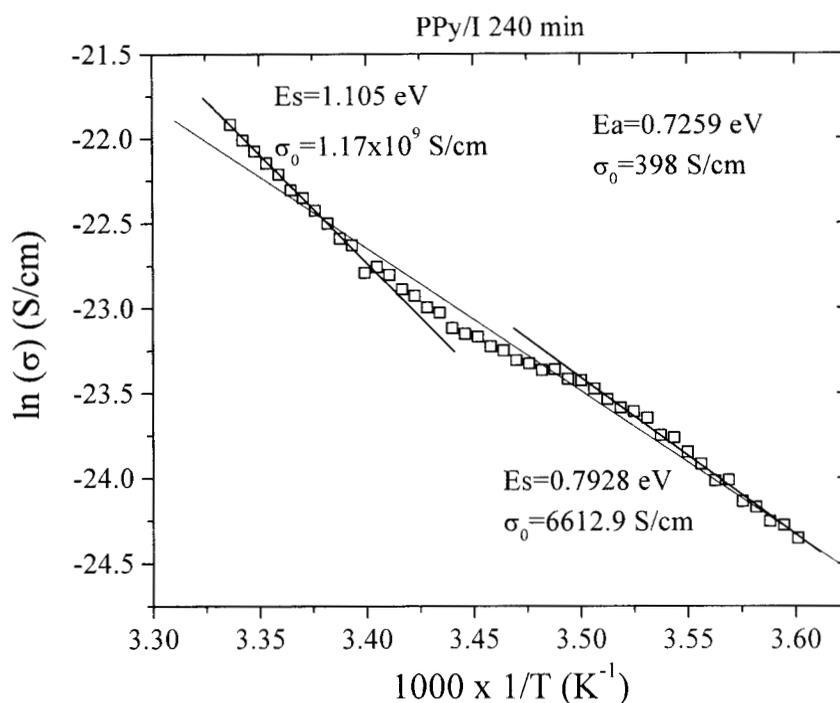


Figura 5.8 - Conductividad de PPy/I de 240 min de síntesis en función de la temperatura.

5.8 - Conclusiones

La teoría de bandas de conducción puede aplicarse a sólidos donde hay cierto orden en su estructura. La aplicación de este concepto, sin embargo se hace compleja cuando se tiene una cadena que responde a los parámetros de conducción como un todo, es decir toda la cadena responde, y también por cada uno de los elementos que la constituyen, los electrones también responden a factores como la temperatura. Desde este punto de vista, el concepto de energía de activación tiene implicaciones más complejas que en las de los sólidos cristalinos. En los polímeros la energía de activación puede implicar la movilidad de los portadores de carga, que pueden ser los iones y a cambios en los niveles energéticos de los electrones. Los polímeros que se estudian en este trabajo presentan el comportamiento lineal esperado, aunque segmentado, del logaritmo de la conductividad en función del inverso de la temperatura de la ecuación de Arrhenius.

Las energías de activación de las polianilinas sin dopaje preparadas por Amano [3] varían de 0.45 a 0.52 eV. En este trabajo la energía de activación de la película de polianilina dopada

con yodo fue de 1.151 eV con una conductividad hipotética máxima de 2.92×10^8 S/cm. Las energías de activación para polipirrol dopado también con yodo fueron entre 0.7259-0.7857 eV. Esto indica que se tiene que proporcionar un poco más del doble de energía en la polianilina preparada por plasma que en la preparada en una síntesis tradicional por Amano para que el polímero pase de aislante a semiconductor. Las condiciones de síntesis y las de dopaje marcan la diferencia.

La energía de activación del polipirrol está entre los valores de las polianilinas mencionadas anteriormente. Sin embargo los valores son parecidos a los del alquiltiofeno fotodopado con diferentes sustancias reportados por Sentein [4] de 0.7645-0.8789 eV. Todos los valores de la energía de activación están por debajo de 2 eV, que es lo que marca la diferencia entre un material semiconductor y un aislante.

5.9 - Referencias

- 1 - L. Smart, E. Moore, "Química del Estado Sólido", Ed., Addison-Wesley Iberoamericana, 1995, 75-100.
- 2 - J.F. Shackelford, "Ciencia de Materiales para Ingenieros", 3ª. Ed. Prentice Hall Hispanoamericana, (1992), 527-615.
- 3 - K. Amano, H. Ishikawa, A. Kobayashi, M. Satoh, E. Hasegawa, Synthetic Metals, 62 (1994) 229-232.
- 4 - C. Sentein, B. Mouanda, A. Rosilio, C. Rosilio, Synthetic Metals, 83 (1996) 27-37.

Capítulo 6

Conclusiones

Se diseñó un reactor y se preparó la técnica para sintetizar por plasma polímeros en forma de película delgada. El estudio de las condiciones del plasma en el que se llevaron a cabo las reacciones reveló que la energía de los electrones tiene diferentes valores que dependen de la posición dentro del reactor. La zona de mayor energía está en las cercanías de los electrodos rf y la de más baja energía se encuentra en la zona aterrizada. Los resultados indican que se obtienen polímeros con estructura diferente en función del lugar en que se encuentren con respecto a los electrodos. Así, la morfología y los espectros infrarrojos de las películas formadas en los electrodos es diferente de las formadas en otras superficies.

Se sintetizaron polianilina y polipirrol con y sin yodo actuando como dopante durante el transcurso de la polimerización. El crecimiento de la película, la morfología y las propiedades eléctricas indican que se tiene homogeneidad y reproducibilidad en la síntesis. Este resultado es valioso ya que las reacciones de polimerización dentro del plasma incluyen a gran cantidad de productos intermedios que pueden llevar la reacción principal hacia la formación de productos diferentes si no se tiene un manejo adecuado sobre las condiciones de la síntesis.

El dopaje se llevó a cabo fácilmente en el momento de la polimerización con yodo y puede realizarse también con otros elementos o compuestos. Dependiendo del número de reactivos involucrados en la reacción, el dopaje se puede convertir en copolimerización. En estas condiciones el dopaje tiene la ventaja de que el yodo no se separa fácilmente del polímero, sino que se necesita energía suficiente para el rompimiento de los enlaces, con lo que el proceso se transformaría en degradación del polímero en vez de separación del dopante.

Los resultados indican que cuando ambos polímeros son sintetizados en presencia de yodo, la respuesta de la conductividad eléctrica a la humedad ambiental se incrementa por varios órdenes de magnitud en comparación con la respuesta del polímero sintetizado sin yodo. La humedad

cambia el régimen de conducción de aislante a semiconductor aproximadamente a 70% de humedad relativa en este tipo de polímeros. Una vez en régimen de semiconducción, los cambios pequeños en la humedad se reflejan en grandes cambios en la conductividad eléctrica. Los polímeros sintetizados sin yodo también presentan este cambio, aunque su magnitud es considerablemente menor.

La polianilina y el polipirrol presentan variación de la conductividad con respecto a la temperatura que desde un punto de vista inicial responde al modelo de Arrhenius. La energía de activación de ambos polímeros tiene valores menores a 2 eV que es el límite que algunos autores señalan como la frontera entre un material semiconductor y un aislante para conductividad preponderantemente originada por la estructura electrónica del material. Sin embargo, ya que la conductividad responde también a cambios en la humedad ambiental, se supone que otros factores también influyen en el movimiento de las cargas eléctricas a través del material. Estos factores podrían ser el movimiento de los iones, aunque esta suposición tendría que ser comprobada con más evidencia experimental, lo que puede llevarse a cabo en otro proyecto dentro del mismo campo de investigación.

Por otro lado, el tiempo de reacción no produce cambios significativos en la conductividad como lo hace la humedad. Al incrementarse el tiempo de reacción, la película ya formada continúa siendo sometida al impacto de los electrones con lo que la reacción puede seguir con el rompimiento de enlaces y la formación de nuevos arreglos moleculares que pueden llevar a la ramificación y/o entrecruzamiento del polímero. Dentro del intervalo de tiempo en el que se desarrollaron las síntesis, la influencia del entrecruzamiento se observó a partir de los 200 min de reacción. Sin embargo, el cambio de régimen de conducción, de aislante a semiconductor, se observó prácticamente en todos los polímeros sintetizados con yodo a diferentes tiempos de reacción. Así, el nivel de entrecruzamiento al que se llegó no parece rigidizar la estructura al grado de reducir grandemente el movimiento de las cargas eléctricas.

Los estudios sobre polimerización por plasma que se han desarrollado hasta la fecha han estado orientados a relacionar las variables macroscópicas del proceso con la estructura final del material sintetizado. Sin embargo, las variables macroscópicas de este tipo de reacciones están fuertemente ligadas a las variables microscópicas del plasma como es la energía y densidad de los electrones y el potencial del plasma. La energía de los iones positivos también es un factor importante que influye sobre las reacciones, pero la cantidad de especies iónicas que se generan en

la polimerización es tan grande, que estimar la energía promedio de cada una de las especies es una tarea que requiere de un gran esfuerzo computacional. Así, los estudios sobre las variables microscópicas del plasma y su influencia sobre las reacciones químicas de polimerización pueden ser las direcciones en que se continúen los esfuerzos realizados en el presente proyecto de investigación.