



Universidad de Chile  
Facultad de ciencias Químicas y Farmacéuticas  
Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica

# Interacciones de Fullerenos con Compósitos Antiferroeléctricos Polímero:Monómero

---

Memoria para optar al título de Químico

Gastón Andrés Yavár Bardavid

**Santiago, Chile-2014**

Director y patrocinante: Dr. Eduardo Arturo Soto Bustamante  
Departamento de Química Orgánica y  
Fisicoquímica

## Índice

Resumen: .....	iv
Abstract:.....	v
1 Introducción.....	1
1.1 Cristales Líquidos .....	2
1.2 Mesofases Termótropas Calamíticas en compuestos líquido cristalinos [10].....	5
1.3 Ferroelectricidad.....	6
1.4 Compósitos aquirales polímero: monómero .....	9
1.5 Fullerenos y sus propiedades .....	11
1.6 Piroelectricidad .....	12
1.7 Polarización espontánea y fenómeno Piroeléctrico .....	14
2 Métodos experimentales.....	18
2.1 Microscopía de luz polarizada.....	18
2.2 Repolarización de corriente .....	20
2.3 Proceso de Poling.....	22
2.4 Técnica Piroeléctrica [35].....	24
2.5 Análisis Térmico Diferencial.....	26
2.6 Espectrofotometría.....	27
2.7 Histéresis.....	28
3 Experimental y Resultados.....	31
3.1 Propiedades físicas en materiales ferroeléctricos líquido cristalinos.....	31
3.2 Solubilidad y/o miscibilidad de fullerenos con moléculas líquido cristalinas .....	35
3.3 Fullerenos en compósitos del tipo polímero: monómero.....	40
3.4 Antiferroelectricidad en compósitos polímero: monómero que contienen fullerenos	42
3.5 Aumento de la absorbancia en mezclas de compuestos orgánicos con fullerenos .....	49
4 Discusión y conclusiones.....	51

## Índice de figuras

Representación sencilla de una molécula que presenta comportamiento líquido cristalino .....	3
Representación esquemática de mesofases: a) fase Nemática; b) fase SmA; c) fase SmC .....	6
Representación jerárquica de los materiales dieléctricos .....	7
Esquema de cómo se ordena un compuesto del tipo polímero: monómero .....	10
Estructura del fullereno .....	12
Diagrama triangular que da cuenta de las posibles interacciones entre las propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas.....	15
Surgimiento de la polarización espontánea debido al cambio de temperatura que afecta la magnitud de los dipolos, contrayéndolos o dilatándolos .....	18
Esquema de los efectos de la birrefringencia sobre la luz polarizada .....	19
Método gráfico para la obtención de la corriente de repolarización, sustrayendo las componentes óhmica y capacitiva.....	22
Tensor de segundo orden diagonalizado.....	23
a) Representación de una celda sometida en una medición piroeléctrica. b) Esquema del circuito eléctrico asociado .....	24
Equipo para la técnica piroeléctrica.....	25
Esquema simple DTA 1) Muestra, 2) Referencia inerte, 3) Sensor de temperatura, 4) Diferencia temperatura entre la muestra y la referencia .....	26
Equipo DTA el cual utiliza una mesa Mettler Toledo FP84HT que es controlada mediante un procesador FP 90, el que está conectado a un PC para el almacenamiento de los datos.....	27
Espectrofotómetro.....	28
Comportamiento dieléctrico polar con campo aplicado .....	30
Curva de calibración obtenida de los valores de polarización espontánea para los estándares 397, 398, 399 .....	31
Estructura del I10Q2 .....	33
Valores de polarización espontánea para I10Q2 mediante repolarización.....	33
Curva piroeléctrica obtenida para el I10Q2.....	34
Estructura del I6Q12 .....	36
Estructura del I6OA12.....	36
Estructura del A11R6 .....	37
DTA para el A6OA12 puro y con 1% de C <sub>60</sub> , realizado a 1°C/min por calentamiento y enfriamiento .....	38
DTA para el A11R6 puro y con 1% de, realizado a 1°C/min por calentamiento y enfriamiento .	39
Curvas piroeléctricas para el PM6R8 33% y PM6R8 33% con fullereno por triplicado .....	42
Curva de histéresis para PM6R8 33% a 155°C .....	44
Curva de histéresis para PM6R8 33% con 0,744% de fullereno a 155°C.....	45
Curva de histéresis para PM6R8 33% con 0,965% de fullereno a 155°C.....	45

Curva de histéresis para PM6R8 33% con 1,375% de fullereno a 155°C.....	46
Curva de histéresis para PM6R8 33% con 2,114% de fullereno a 155°C.....	46
Curvas piroeléctricas de las mismas celdas preparadas para obtener las curvas de histéresis ..	47
Gráfico la dependencia respuesta piroeléctrica con la concentración de fullereno .....	49
Curvas de absorción para el láser, el fullereno, el composito de PM6R8 33% y sus mezclas en solución de tolueno aumentado.....	50
Curvas normalizadas correspondientes al fullereno y a las mezclas con fullereno.....	50
Incorporación del fullereno en el compósito del tipo polímero:monómero antiferroeléctrico .	54
Celda solar plástica donde se esquematiza la disociación excitón y la carga generada (el electrón en círculo rojo y el agujero circulo blanco).....	56

**Resumen:**

Se estudiaron mezclas de tres monómeros líquidos cristalinos con fullereno: dos de ellos son azo compuestos A6OA12 y A6A12, y el tercero una imina, A11R6. No se apreció una buena miscibilidad entre dichos compuestos y fullereno utilizando técnicas de microscopia de luz polarizada y Análisis Térmico Diferencial.

Un mejor resultado se obtuvo al utilizar un compósito del tipo polímero:monómero, el cual posee comportamiento antiferroeléctrico. Se obtuvieron mezclas homogéneas que fueron posteriormente dispuestas en celdas de 6,8  $\mu\text{m}$ . Las celdas fueron sometidas al proceso de poling y estudiadas utilizando la técnica piroeléctrica.

Las mezclas polímero:monómero con fullereno no perdieron sus propiedades antiferroeléctricas. Se observó un considerable aumento en el valor del coeficiente piroeléctrico. Este aumento se atribuye a un aumento en la absorción de luz y por tanto térmica por parte del compósito en longitudes de onda en el infrarrojo aportadas por el fullereno. Los incrementos registrados en las curvas piroeléctricas fueron más de dos veces amplificados con respecto al compuesto sin fullereno, a concentraciones tan baja como 2,1% en la mezcla.

Es posible considerar aplicaciones de este material en sensores o para el desarrollo de celdas fotovoltaica de alta eficiencia.

***Abstract:***

Mixtures of three liquid crystalline fullerene monomers were studied: two of them are azo compounds A6OA12 and A6A12, and the third one an imine, A11R6. Good miscibility between these fullerene and the monomeric compounds was not appreciated using techniques of polarized light microscopy and differential thermal analysis.

A better result was obtained by using composite of polymer:monomer, which had been probed to exhibit antiferroelectric behavior. Homogeneous mixtures with fullerene were then arranged into cells of 6.8 microns. The cells were subjected to the poling process and studied using the pyroelectric technique.

The mixtures polymer:monomer and fullerene did not lose its antiferroelectrics properties. A considerable increase in the value of the pyroelectric coefficient was observed. This increase is attributed to an increase in light absorption and thus heat in the composite provided by the fullerene inclusion at the near infrared. The pyroelectric curves were more than two times amplified compared with the composite without fullerene, at concentrations as low as 2.1% in the mixture.

Applications as sensors of this material or for the development of high efficiency photovoltaic cells may be expected for these materials.

## 1 Introducción

Los compuestos con propiedades líquido cristalinas nos permiten un amplio rango de posibilidades de investigación, ya que presentan estados intermedios de la materia con interesantes propiedades. Dentro de las propiedades de mayor interés está la capacidad de interacción con la luz que produce, por ejemplo conmutadores ópticos, con posibles aplicaciones por ejemplo en pantallas de televisión, en teléfonos, cámaras fotográficas o calculadoras, etc. Por otro lado, los compuestos que presentan piroelectricidad encuentran aplicación en sensores, transductores o materiales que sirven para el desarrollo de la electrónica. Esto, debido a que se pueden producir pequeñas variaciones de energía expresadas como una corriente, al modificar su conformación bajo influencias externas, como la temperatura.

De gran relevancia es la utilización de este tipo de compuestos para la conversión de energía a través de celdas fotovoltaicas orgánicas de bajo costo, que pueda competir con energías como la de combustible fósil. Se han reportado mejoras en la eficiencia de celdas solares que utilizan un polímero electrodonor al agregar electro aceptores como el fullereno o sus derivados, logrando mejores eficiencias en la conversión de un 3% hasta un 4,4% [1,2]. Este aumento de la eficiencia se debe entre otras cosas a la conductividad, la separación de cargas y el incremento de la pobre absorción en el infrarrojo de los compuestos puros.

Por otro lado, durante décadas se ha investigado un dispositivo fotovoltaico ferroeléctrico, el cual posea un material ferroeléctrico homogéneo utilizado para la absorción de luz con numerosos óxidos ferroeléctricos. En un dispositivo de este tipo el efecto fotoeléctrico es distinto de típicos dispositivos fotovoltaicos de interacciones de semiconductores p-n. La polarización del campo eléctrico es la fuerza conductora de la fotocorriente en dispositivos fotovoltaicos ferroeléctricos. En este tipo de dispositivos con materiales ferroeléctricos la descarga de voltaje a lo largo del eje de polarización es frecuentemente mayor a la banda prohibida del material ferroeléctrico, lo que se traduce en una baja fotocorriente de salida. Sin embargo, materiales ferroeléctricos con una banda prohibida más baja podrían ser utilizados para este tipo de dispositivos [3]

### **1.1 Cristales Líquidos**

La mayoría de los materiales sólidos al fundirse dan lugar a líquidos. Sin embargo, en algunos materiales se obtiene una o más fases intermedias, denominadas mesofases. En este estado de la materia, el material tiene una estructura que presenta un orden, pero a la vez movilidad y fluidez propias de un líquido. En el caso de moléculas orgánicas alargadas, estos compuestos se denominan cristales líquidos termótropos o mesógenos.

Hasta finales del siglo XIX se pensaba que la materia se mostraba en tres estados o fases; sólido, líquido o gas. Sin embargo, en 1888 el botánico austriaco



Friedrich Reinitzer al estudiar derivados del colesterol que presentaban dos puntos de fusión, observó que al calentar estos derivados pasaban desde un líquido turbio a un líquido transparente [4], con un cambio de volumen y una absorción o emisión de calor. Este cambio lo denominó transición de fase, utilizando por primera vez el término Cristal Líquido. Un año más tarde Otto Lehmann, especialista en microscopía polarizada, coincidió con la observación de Reinitzer en la presencia de anisotropía y birrefringencia en estos compuestos y apoyó el uso del término Cristal Líquido [5, 6]. Este término es utilizado hasta nuestros días para describir fluidos que poseen un estado parcialmente ordenado, anisótropo y termodinámicamente estable.

Una forma típica de estos compuestos líquido cristalinos calamíticos es la que se muestra en la Fig. 1, donde R1 y R2 son cadenas orgánicas iguales o diferentes y X es el grupo de unión de los anillos bencénicos [7].

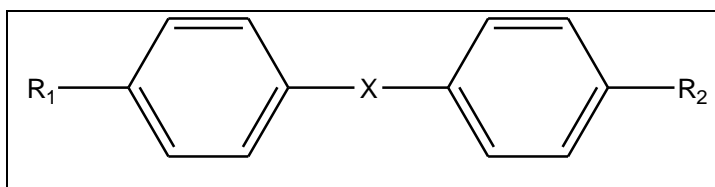


Figura 1: Representación sencilla de una molécula que presenta comportamiento líquido cristalino

Estas moléculas suelen poseer una buena rigidez otorgada por dobles enlaces a largo de la molécula. Los núcleos que forman la parte rígida del cristal líquido pueden ser voluminosos, estar conjugados o no (1,4-ciclohexilo, 2,6-naftilo), o combinaciones de ellos. Los grupos vinculantes (X) pueden variar y ser

del tipo éster, etilo, tolano, azo, imina, base de Schiff, etc. Además pueden poseer sustituyentes laterales en su estructura (hidroxilo, bromo, nitrilo, nitro). Esto redundaría en que exista una gran variedad de familias de compuestos orgánicos con características líquido cristalinas

En un principio los cristales líquidos se dividieron en dos categorías: termótropos, cuyas fases se presentan debido a cambios de temperatura y liótropos, en los cuales los cambios de fase se observan por cambios de la concentración, entre un solvente isótopo y una molécula anfifílica. Dentro de los cristales líquidos termótropos, estos se subdividen en calamíticos, discóticos y sanídicos, según el tipo de estructuras que se formen, ya sea láminas, cilindros o cintas. En el año 1922 Friedel propone una sub-clasificación de los cristales líquidos, en la cual considera la formación de fases nemáticas, esmécticas y colestéricas, según el grado de orden adquirido [8].

En 1970 se descubrió que una corriente de baja intensidad cambia la estructura interna de una mesofase, o estado mesomórfico, provocando variaciones en las propiedades ópticas del material. Este cambio conformacional junto a otras propiedades como la polaridad de las moléculas fueron de gran importancia para las primeras aplicaciones tecnológicas de los cristales líquidos, en relojes o pantallas de calculadoras que requieren poca energía [9].

## 1.2 Mesofases Termótropas Calamíticas en compuestos líquido cristalinos

[10]

En un compuesto con características líquido cristalinas al pasar del estado isótropo a la fase Nemática "N" por enfriamiento, las moléculas adquieren un grado de orden direccional, sin estar su posición correlacionada. De esta forma, se produce el estado líquido cristalino más simple, una fase anisótropa con el mayor grado de fluidez dentro de las mesofases calamíticas. En esta fase las moléculas presentan una distribución angular de sus ejes longitudinales alrededor de una dirección en particular, que se describe como un vector director  $n$ , el cual representa el eje óptico del sistema (ver Fig 2.a). Si se continúa bajando la temperatura desde la fase nemática, puede que ella adquiera un grado de orden traslacional. En este caso los centros de masa de las moléculas se alinean en un mismo plano, formando una estructura de capas definida como Esméctica A "SmA". En estas capas los centros de masa de las moléculas se encuentran distribuidos al azar, sin poder observarse una correlación posicional en el plano de la capa. En la fase SmA el director  $n$  y su eje óptico son perpendiculares al plano de la capa esméctica Fig 2.b. Otra fase con un orden posicional es la fase esméctica C "SmC", que en apariencia es similar a la fase SmA, sólo que el director comienza a inclinarse respecto al plano de la capa esméctica Fig 2.c.

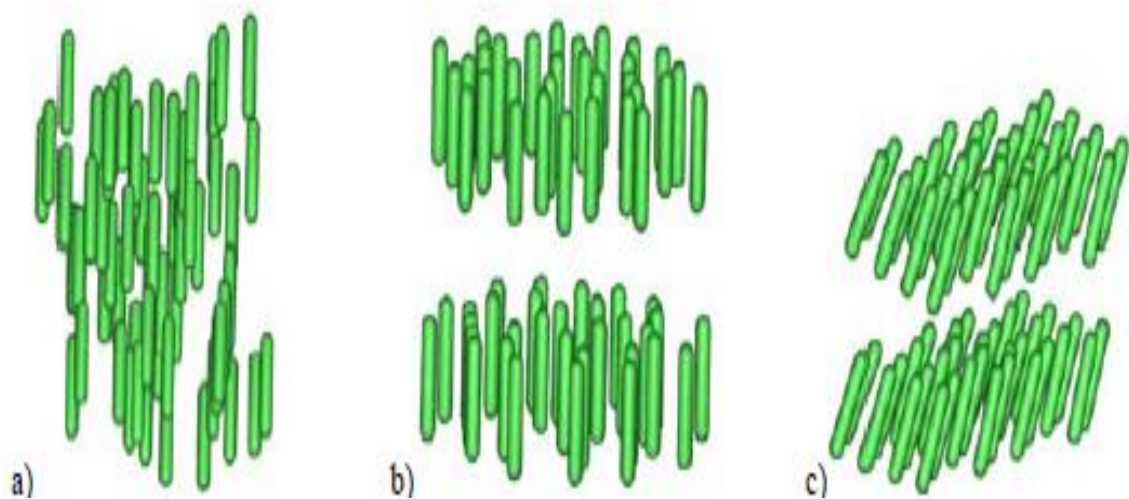


Figura 2: Representación esquemática de mesofases: a) fase Nemática; b) fase SmA; c) fase SmC

Cuando agregamos orden al interior de la capa esméctica, encontraremos mesofases que en general poseen muy poca fluidez. Las fases esmécticas B, Bcris, I, G, F y J, son descritas como mesofases hexáticas y en los casos que presentan interacciones de largo alcance, existe muy poca diferencia con un estado cristalino propiamente tal. En este trabajo se utilizaron compuestos que desarrollaron mesofases como las ya discutidas, del tipo nemática, esméctica A y esméctica C

### 1.3 Ferroelectricidad.

La ferroelectricidad fue reportada por primera vez en un tartrato de sodio y potasio en estado sólido, conocido como sal de Rochelle en 1920 por Joseph Valasek [11,12,13], el fenómeno en si involucra propiedades dieléctricas y elásticas de los materiales que lo presentan. Los ferroeléctricos son un grupo

muy acotado de compuestos dieléctricos. Se caracterizan por una biestabilidad de la polarización, que se puede apreciar a través de una curva de histéresis de polarización, y que puede ser revertida por inversión del campo eléctrico aplicado, pudiendo así conmutar entre estos dos estados termodinámicamente estables.

Si bien un compuesto ferroeléctrico presenta tanto piezo como piroelectricidad, no implica la situación inversa. Así como un piroeléctrico presenta piezoelectricidad, pero a un piezoelectrico le basta solo con ser un compuesto dieléctrico Fig. 3 [14].

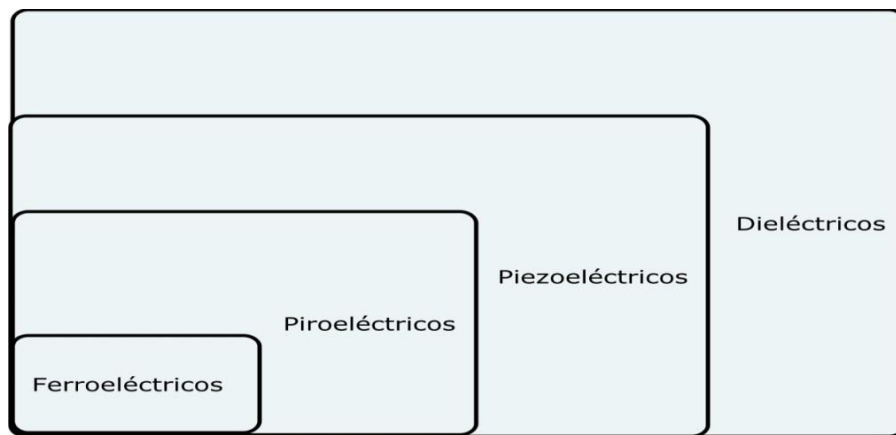


Figura 3: Representación jerárquica de los materiales dieléctricos

Un material piezoelectrico convierte energía mecánica en energía eléctrica, y de forma inversa puede convertir energía eléctrica en mecánica. Los requerimientos de simetría de la piroelectricidad son más restrictivos que para la piezoelectricidad. Un material piroeléctrico produce cambios de la corriente

mediante la variación de la polarización espontánea, cuando el material es calentado y/o enfriado, estos cambios pueden ser detectados como una diferencia de potencial a través de una resistencia [15, 16].

El descubrimiento de la ferroelectricidad en cristales líquidos no fue accidental sino que fue el resultado de brillantes conjeturas basadas en argumentos de simetría. En 1974 Meyer postula la posibilidad de existencia de ferroelectricidad en una fase lamelar inclinada de un compuesto quiral líquido cristalino, lo que atribuyó a la ausencia de centrosimetría y a la estructura que se produce en las capas [17]. Este hecho permite la orientación unidireccional de un momento dipolar eléctrico lateral neto dentro de las capas esmécticas, lo que es conocido como polarización lateral. Interacciones electrostáticas, interacciones por puente de hidrógeno y las fuerzas no covalentes juegan un rol muy importante en las propiedades mesomórficas y en el comportamiento eléctrico de compuestos líquidos cristalinos.

La ferroelectricidad ha sido encontrada solo en un reducido grupo de polímeros dentro de los cuales unos de los más citados y estudiados es el fluoruro de poli(vinilideno) PVDF y sus copolímeros. El PVDF posee una estructura compacta y un gran momento dipolar, por lo que exhiben una marcada polarización espontánea. Polímeros ferroeléctricos tienen muchos usos, siendo de interés en aplicaciones como transductores, sensores, etc [18].

En general los compuestos con características ferroeléctricas son materiales que han suscitado gran interés debido a las propiedades resultantes de la presencia de la polarización espontánea. Dicha propiedad se expresa en ausencia de campo aplicado debido a las transformaciones estructurales que se dan en un cierto rango de temperatura.

#### **1.4 Compósitos aquirales polímero: monómero**

Con anterioridad un inusual comportamiento eléctrico fue observado para mezclas de un polímero metacrílico de cadena lateral aquiral PM6R8 con su monómero M6R8 en el rango de la fase esméctica C. Esto llevó a investigar la estructura del compuesto, ya que ninguno de los compuestos por si solo demostró ser eléctricamente activo [19].

Mediante técnicas de rayos X se entregó un fundamento estructural para este inusual comportamiento relacionado con la distancia y la orientación de las capas del material (Fig. 4) [19]. Se observó para el monómero solamente una fase esméctica A y para el polímero una bicapa esméctica C. Pero en ambos casos sin comportamiento eléctrico debido a su morfología, los espacios entre capas y la dependencia de este con la temperatura. Con la adición del monómero se obtiene un mutuo empaquetamiento de las moléculas de monómero y las cadenas laterales del polímero que es fuertemente dependiente de la temperatura. En investigaciones posteriores acerca de esta nueva familia de compuestos polares, se encontró que es posible controlar la presencia de ferro

ó antiferroelectricidad, por la apropiada elección del monómero y polímero en la mezcla [20, 21].

Una propiedad interesante de este tipo de compuestos es que conservan por largo tiempo su polarización. Siendo esta característica importante en la aplicación de este tipo de compuestos, en tecnologías que no requieran constantemente un voltaje aplicado. Se ha encontrado que este comportamiento eléctrico característico en los compósitos está presente en un rango desde el 15% al 75% p/p del monómero, pero encontrándose en el 33% p/p el valor máximo [20]

Resulta de interés incluir al compósito compuestos como el fullereno en su estructura, de la cual depende su comportamiento eléctrico. Debido al pequeño tamaño del fullereno, este se podría incorporar en el compósito tanto entre las cadenas de polímero o entre capas.

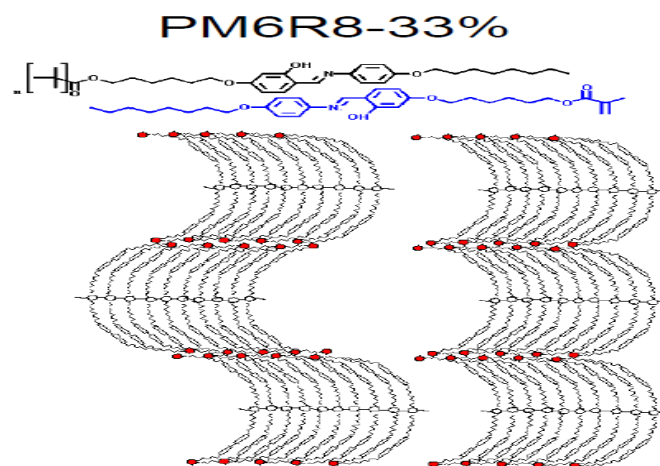


Figura 4: Esquema de cómo se ordena un compósito del tipo polímero: monómero



## 1.5 Fullerenos y sus propiedades

Fullerenos poseen doble enlaces, pertenecen a la familia de compuestos del grafito y el diamante constituidos exclusivamente por átomos de carbono. A diferencia de estos el fullereno posee una estructura molecular (Fig. 5) que no se extiende infinitamente. Dicha estructura está constituida por 12 pentágonos aislados por hexágonos que en total suman 20, con 8 electrones  $\pi$  [22].

Es la tercera forma alotrópica del carbono, se puede disolver en algunos solventes orgánicos comunes y posee una marcada insolubilidad en solventes polares o que posean enlaces de hidrogeno. Estos compuestos pueden ser modificados químicamente dando un gran número de derivados, lo que lo diferencia de las otras formas alotrópicas del carbono.

La reactividad del fullereno radica tanto en sus características estructurales como electrónicas. Los Cálculos teóricos han predicho que el  $C_{60}$  presenta un LUMO de relativamente baja energía por lo que puede actuar como un electrófilo débil y triplemente degenerado por lo cual es capaz de aceptar un máximo de 6 electrones [23]. Esta molécula posee un diámetro de 1 nm [24]



Figura 5: Estructura del fullereno

## 1.6 Piroelectricidad

Una de las más recientes propiedades investigada presente en algunos materiales es la piroelectricidad, definida rigurosamente como la dependencia de la polarización espontanea con la temperatura. En un material con características piroeléctricas cada dipolo esta tan bien empaquetado que cada uno de los componentes del momento dipolar puede alinearse en dirección a la normal de la superficie. El efecto piroeléctrico puede ser definido como un cambio en la polarización espontanea en función de la temperatura [15]. En el caso de los polímeros ferroeléctricos la polarización espontanea existe aún en ausencia de campo eléctrico aplicado.

Hoy en día se conocen varios materiales piroeléctricos, minerales como la turmalina, monocristales como el sulfato de triglicerina, cerámicos como el

titanato zirconato de plomo, materiales biológicos como el colágeno [25]. Además de uno de los polímeros piroeléctricos cuyas propiedades han sido ampliamente estudiadas y recurrentemente citadas, el fluoruro de polivinilideno (PVDF).

La piroelectricidad se conoce desde hace unos 24 siglos. El filósofo griego Theophrastus, probablemente fue de los primeros en dar cuenta de esta propiedad al describir ciertas cualidades de la piedra *lyngourion*. Las cuales se debían a efectos de las cargas electrostáticas producidas por los cambios de temperatura en la turmalina mineral. Desde entonces mucho se estudió y describió de las particulares cualidades de la turmalina. En 1824 David Brewster, es el primer autor en hacer uso del término “piroelectricidad” al estudiar una sal de Rochelle, tartrato de sodio y potasio, mismo material en el que Joseph Valasek encontrase ferroelectricidad siglos después [25].

John Mothée Gaugain hizo las primeras mediciones precisas de cargas en piroeléctricos en 1859. Con estas mediciones llegó a algunas conclusiones importantes: la cantidad total de la electricidad producida a partir de un cristal de turmalina depende exclusivamente de los límites dentro de los cuales su temperatura es variada; Dentro de estos límites, la cantidad de electricidad producida durante el calentamiento es el mismo que el producido durante el enfriamiento, pero con los signos invertidos; y la cantidad de carga producida es

proporcional a la superficie transversal del cristal e independiente de la longitud [25].

Posteriormente en 1983 el químico Yeou Ta propone el uso de la turmalina como un sensor IR para espectroscopia [26], que dio luego paso para el estudio de las posibles aplicaciones prácticas de la piroelectricidad. En 1962 Cooper propone el uso de dispositivos piroeléctricos con el fin de medir pequeños cambios de temperatura, tanto como  $0,2 \mu\text{K}$  [27]. En 1969, Le Carvenec propone el uso de la piroelectricidad para la obtención de imágenes termales [28].

### **1.7 Polarización espontánea y fenómeno Piroeléctrico**

Un cambio en la temperatura produce un cambio en el desplazamiento eléctrico, siendo la principal contribución al efecto piroeléctrico, además de una contribución secundaria debida a la deformación del material, pero vía piezoeléctrica (Fig. 6) [20, 29].

Una descripción termodinámica de la piroelectricidad relaciona directamente el conocido como primer coeficiente piroeléctrico la dependencia de la polarización con la temperatura como uno de los principales aportes al fenómeno piroeléctrico.

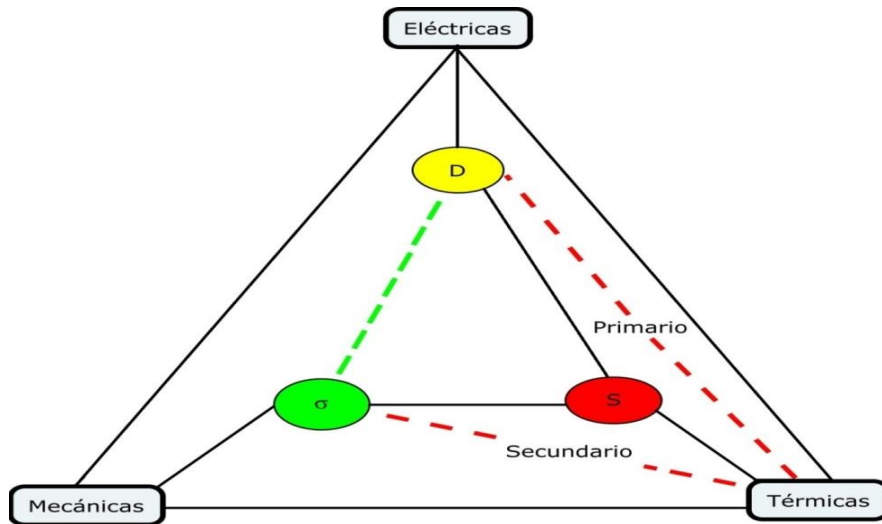


Figura 6: Diagrama triangular que da cuenta de las posibles interacciones entre las propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas.

Considerando la polarización en función de la temperatura, deformación y el campo eléctrico (Ec.1)

$$P_k = P_k(T, \eta_{ij}, E_i) \quad \text{Ec. 1}$$

En donde la deformación es dependiente de la temperatura, el estrés mecánico y el campo eléctrico (Ec. 2)

$$\eta_{ij} = \eta_{ij}(T, \sigma_{lm}, E_i) \quad \text{Ec. 2}$$

Si como es el caso la intensidad del campo es  $E=0$ , los cambios en la deformación y polarización pueden escribirse (Ec. 3)

$$dP_k = \left( \frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_{\eta_{ij}} dT + \left( \frac{\partial P_k}{\partial \eta_{ij}} \right)_T d\eta_{ij} \quad \text{Ec. 3}$$

Asumiendo que el estrés mecánico dentro de la celda es constante  $\sigma_{lm}$  es constante, la Ec 3 puede escribirse como la Ec. 4

$$\left( \frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_{\sigma_{lm}} = \left( \frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_{\eta_{ij}} + \left( \frac{\partial P_k}{\partial \sigma_{lm}} \right)_{\eta_{ij}} \cdot \left( \frac{\partial \sigma_{lm}}{\partial \eta_{ij}} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial \eta_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma_{lm}} \quad \text{Ec. 4}$$

Dónde:

$$\left( \frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_{\sigma_{lm}} = \gamma_k^\sigma \quad \text{Coeficiente piroeléctrico total}$$

$$\left( \frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_{\eta_{ij}} = \gamma_k^\eta \quad \text{Coeficiente piroeléctrico primario}$$

$$\left( \frac{\partial P_k}{\partial \sigma_{lm}} \right)_{\eta_{ij}} = d_{klm}^\eta \quad \text{Modulo piezoeléctrico}$$

$$\left( \frac{\partial \sigma_{lm}}{\partial \eta_{ij}} \right)_T = C_{lmij}^T \quad \text{Coeficiente elástico}$$

$$\left( \frac{\partial \eta_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma_{lm}} = \alpha_{ij}^\sigma \quad \text{Coeficiente de expansión térmica}$$

En donde para el efecto piroeléctrico total obtenemos la Ec. 5

$$\gamma_k^\sigma = \gamma_k^\eta + d_{klm}^\eta \cdot C_{lmij}^T \cdot \alpha_{ij}^\sigma \quad \text{Ec. 5}$$

Por otro lado un incremento en la temperatura promueve la polarización espontanea, cambiando la magnitud de los momentos dipolares, surgiendo una corriente para compensar este cambio de la carga de la muestra (Fig. 7)

Entonces es posible relacionar las medidas de polarización espontanea con las curvas piroeléctricas obtenidas para mismo compuesto a través de la integral del pico en la curva piroeléctrica, que para el caso representa  $\partial P / \partial T$ .

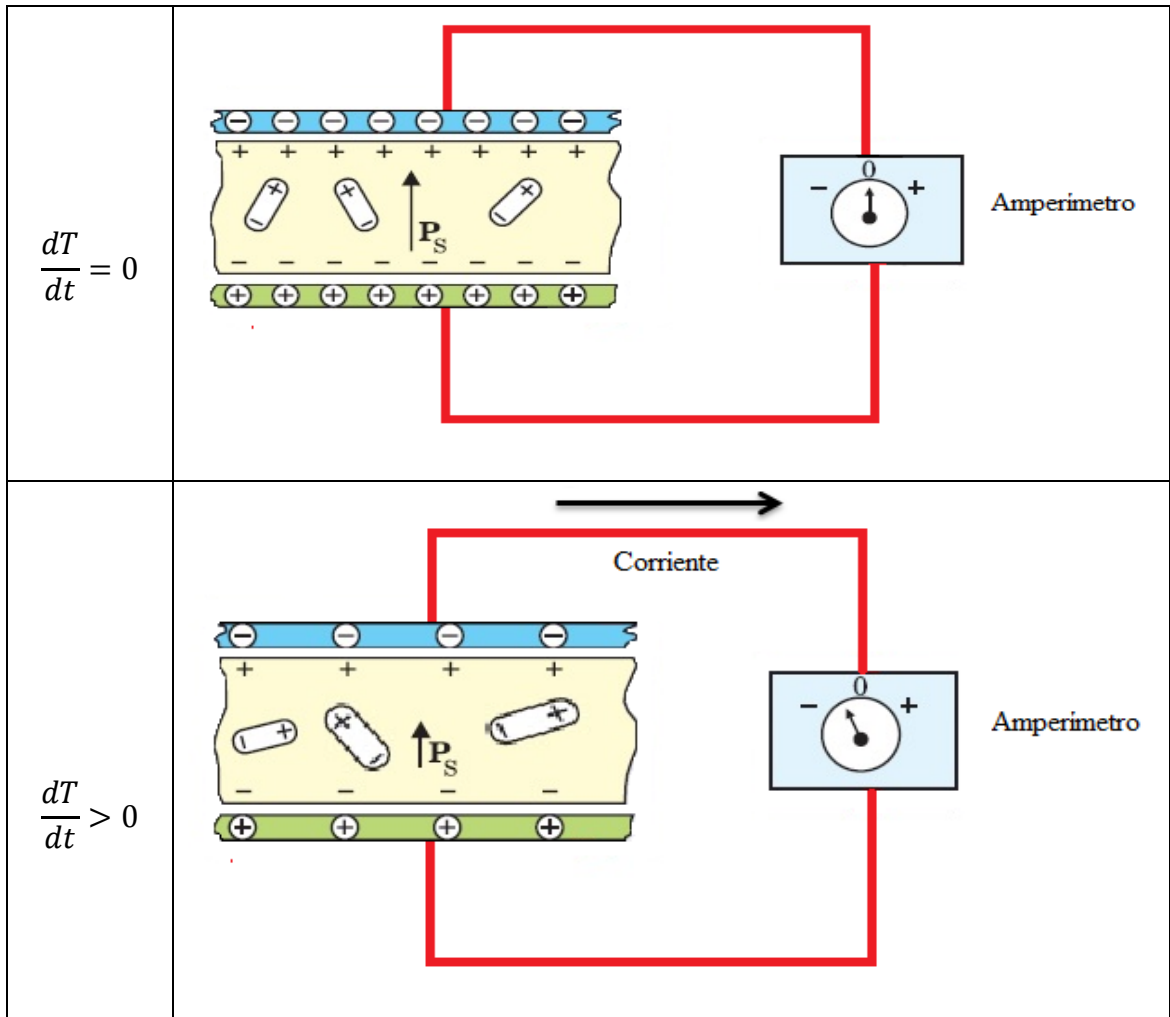


Figura 7: Surgimiento de la polarización espontanea debido al cambio de temperatura que afecta la magnitud de los dipolos, contrayéndolos o dilatándolos

## 2 Métodos experimentales

### 2.1 Microscopía de luz polarizada.

Esta técnica se basa en que un material anisótropo posee birrefringencia, además de presentar diferencias y defectos microscópicos en sus fases líquido-cristalinas. Luego, cada fase forma un complejo cuadro de imágenes, conocido



como textura, las que pueden ser observadas en un microscopio cuando el material se encuentra entre dos polarizadores cruzados (Fig. 8)

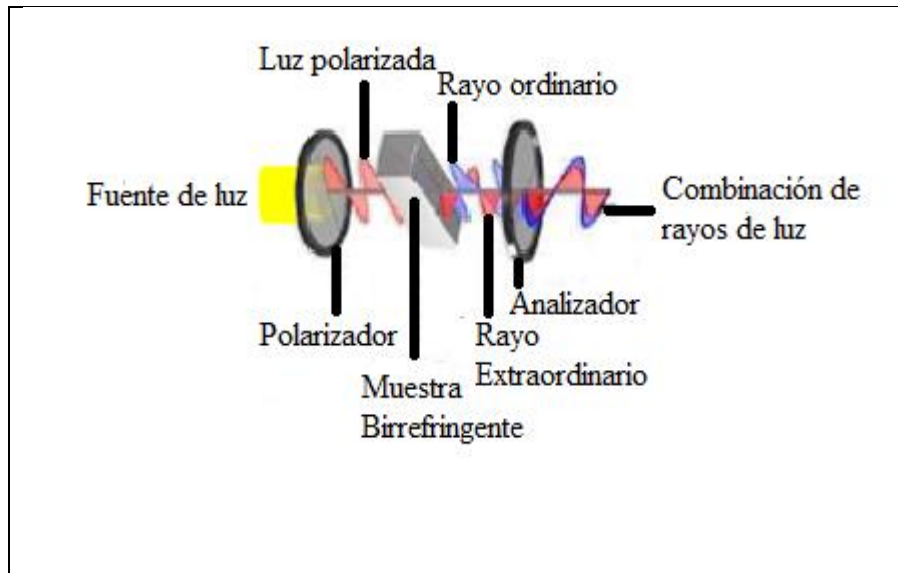


Figura 8: Esquema de los efectos de la birrefringencia sobre la luz polarizada

Si bien es cierto por las texturas observadas con la técnica de microscopía de luz polarizada (MLP), es posible identificar mesofases de bajo orden como la fase N, SmA o SmC, ésta técnica no es considerada como absoluta ya que depende en gran parte de la experiencia empírica del observador. La forma de alineación de las moléculas influye fuertemente en las texturas observadas por MLP. Podemos obtener dos tipos de alineación: la alineación planar, en la cual el eje óptico longitudinal de las moléculas se encuentren paralelo al plano formado por la superficie del soporte y la alineación ortogonal (homeotropo), en que se encuentra perpendicular a éste plano.

## 2.2 Repolarización de corriente

En cristales líquidos ferroeléctricos, para lograr un cambio en la polarización del material, se necesita un cambio posicional del vector de polarización y en consecuencia un movimiento del eje longitudinal de la molécula.

Experimentalmente, se realizan medidas de inversión de la polarización al pasar de un estado +P a -P, en donde necesariamente se produce una respuesta de 2P por unidad de área. Este cambio en el vector de polarización, da como resultado un pulso de corriente eléctrica a través de un circuito eléctrico que posee una resistencia, el cual esté conectado a la celda.

El cambio en el vector de polarización, se expresa como derivada del cambio de polarización espontánea, entre las áreas de los electrodos. Al utilizar un método de onda triangular. [30, 31], se obtendrá una corriente resultante con tres componentes (Ec. 6)

$$I = I_c + I_p + I_i$$

Ec. 6

Donde  $i_c$  es la corriente capacitiva,  $i_r$  óhmica, e  $i_p$  de polarización. Así la corriente de polarización, se obtiene, al sustraer la corriente capacitiva y óhmica de la corriente total (Fig. 9), obtenida experimentalmente. Al medir el área del pico obtenido evaluamos solamente la corriente debida a la polarización, se

obtiene el total de la carga transferida debida a la repolarización, la que permite determinar el valor de la polarización espontánea según la Ec. 7:

$$P_s = \frac{1}{2A} \int i_p(t) dt \quad \text{Ec. 7}$$

Dónde:

A: área del electrodo

$i_p$ : Corriente de repolarización

Valiéndonos de la ley de ohm, podemos llevar  $V(t)$  a  $i_p(t)$

$\frac{V}{R} = i \therefore \int i_p(t) dt = \frac{1}{R} \int V(t) dt$  donde  $\int V(t) dt$  es el área integrada del pico

Finalmente reemplazando se obtiene la Ec. 8:

$$P_s = \frac{1}{2AR} \int V(t) dt \quad \text{Ec. 8}$$

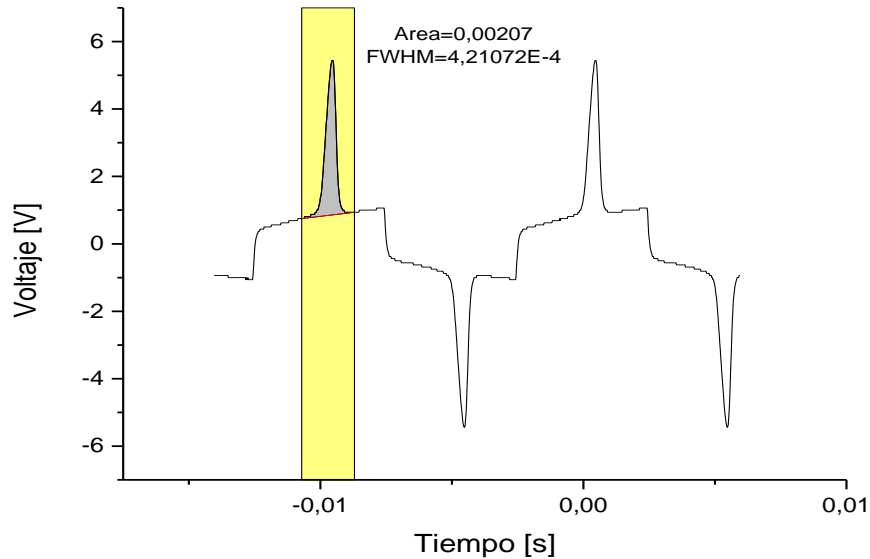


Figura 9: Método gráfico para la obtención de la corriente de repolarización, sustrayendo las componentes óhmica y capacitiva

### 2.3 Proceso de *Poling*

El estudio de compósitos polares como el PM6R8:M6R8, con propiedades electrónicas solo puede llevarse a cabo cuando sus dipolos se encuentran ordenados en estado sólido. A diferencia de los cristales orgánicos o inorgánicos, el poder tener un orden repetitivo y periódico en moléculas orgánicas poliméricas, resulta difícil por lo que se debe recurrir a técnicas físicas para lograr tal fin.

El proceso de *poling*, se puede realizar gracias a que los dieléctricos se polarizan al ser sometidos a un campo eléctrico [14]. Tiene como objetivo, incrementar el tamaño de los dominios ferroeléctricos, y orientarlos en una

dirección preferente. De esta manera es posible determinar la polarización total del material a través de por ejemplo el coeficiente piroeléctrico.

El proceso se realiza en tres pasos: calentamiento hasta el estado isotrópico, aplicación del campo eléctrico, y estabilización térmica, mediante la disminución de la temperatura hasta alcanzar una mesofase ferroeléctrica. En el caso de nuestros materiales se recomienda mantener el campo hasta temperatura ambiente con el fin de alcanzar un congelamiento de la estructura por sobre enfriamiento y de esta forma la polarización es mantenida bajo la temperatura de transición vítrea [32, 33]. Luego se procede a medir el coeficiente piroeléctrico por calentamiento, sin campo aplicado.

La polarización es  $P=\alpha E$  donde  $\alpha$  es la polarizabilidad molecular. Para moléculas esféricamente simétricas como es el caso del fullereno la polarizabilidad es una cantidad escalar, por lo que su tensor es cero y  $P||E$ . En el caso general de una molécula con forma de vara como un cristal líquido,  $\alpha$  es un tensor de segundo orden con 9 componentes que puede ser diagonalizado (Fig. 10) y  $P_j=\alpha_{ij}E_j$  [28].

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

Figura 10: Tensor de segundo orden diagonalizado

Los componentes  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  y  $\alpha_{zz}$  representan las tres principales polarizabilidades moleculares. Para moléculas con forma cilíndrica como varas o discos con el eje de simetría z, solo permanecen dos componentes diferentes  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{\perp}$  y  $\alpha_{zz} = \alpha_{\parallel}$ . Con la simetría a lo largo del eje z, todas las propiedades a lo largo de x e y son las mismas [34].

## 2.4 Técnica Piroeléctrica [35]

Esta técnica para materiales que presentan piroelectricidad, es sensible a cualquier cambio de polarización macroscópica, ya sea espontánea o no (Fig.12). En una medida piroeléctrica la celda está conectada a un circuito eléctrico externo, el cual considera una resistencia de referencia  $R_L$  y un campo eléctrico aplicado DC, como se muestra en la Fig. 11a

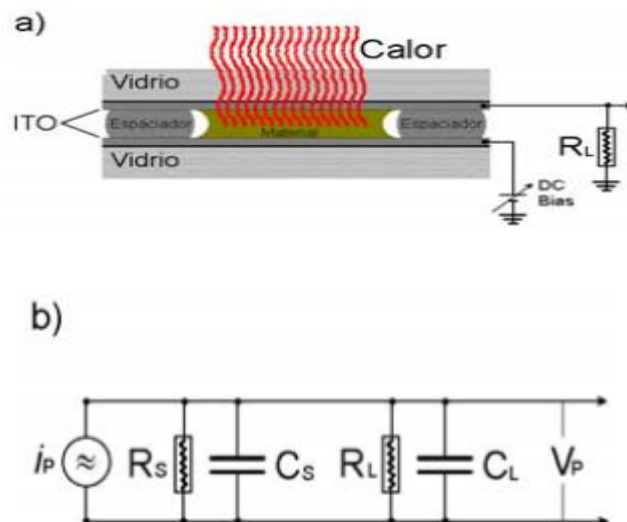


Figura 11: a) Representación de una celda sometida en una medición piroeléctrica. b) Esquema del circuito eléctrico asociado

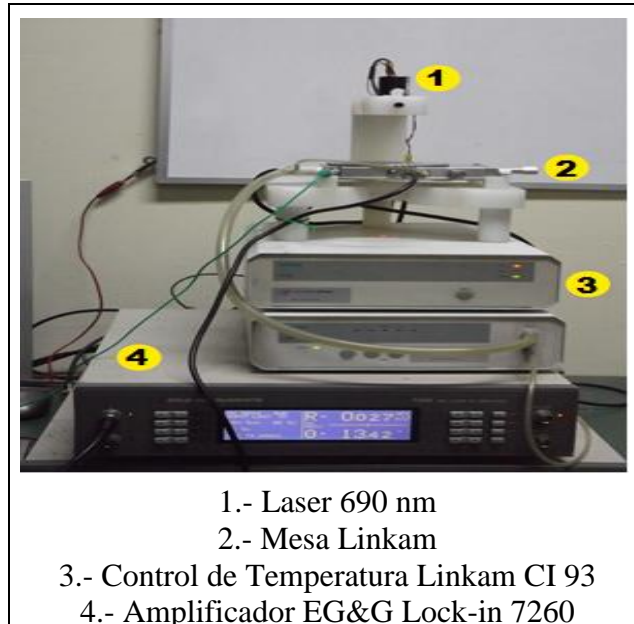


Figura 12: Equipo para la técnica piroelectrica

La técnica consiste es provocar con un pulso de láser un pequeño cambio local de la temperatura  $\Delta T$  en la muestra contenida en una celda recubierta con óxidos de indio y estaño (ITO). La radiación del láser es parcialmente absorbida con las capas de ITO y la respuesta piroeléctrica es medida como un pulso de voltaje que pasa a través de una resistencia

Cuando la fuente externa está apagada, la corriente es generada por cambios de temperatura, los que inducen un cambio en la densidad de carga superficial, que podemos asociar a un cambio en la polarización. Estos cambios en la corriente de cargas del sistema, se pueden comprender de mejor forma al asociar la celda a un circuito eléctrico equivalente Fig. 11b

## 2.5 Análisis Térmico Diferencial

En un DTA se registra la diferencia de temperatura entre una muestra a analizar y un material de referencia en función del tiempo o de la temperatura, cuando ambos son sometidos a un mismo programa de temperaturas (Fig. 13). Tanto la muestra como la referencia son sometidas a los mismos ciclos térmicos de calentamiento y enfriamiento. Durante el ciclo térmico la muestra de una masa determinada recibe energía, pudiendo dar lugar así a cambios de estado.

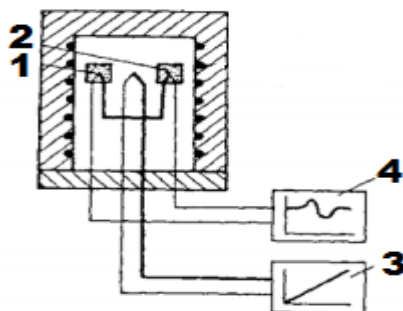


Figura 13: Esquema simple DTA 1) Muestra, 2) Referencia inerte, 3) Sensor de temperatura, 4) Diferencia temperatura entre la muestra y la referencia

Para determinar un posible efecto de la presencia de fullereno en las mezclas preparadas buscaremos cambios en su temperatura de transición de fase mediante DTA (Fig. 14). La calibración del equipo se realizó mediante el uso de tres estándares certificados de cafeína, ácido benzoico, benzofenona, e indio.





Figura 14: Equipo DTA el cual utiliza una mesa Mettler Toledo FP84HT que es controlada mediante un procesador FP 90, el que está conectado a un PC para el almacenamiento de los datos

## 2.6 Espectrofotometría

Debido a que utilizamos una técnica que conlleva el uso de un pulso de láser para inducir la respuesta piroeléctrica en la muestra y tanto el fullereno como el compósito forman soluciones que absorben en el rango del espectro visible, y en el caso del fullereno absorbe débilmente en el infrarrojo. El espectrofotómetro (Fig. 15) es una herramienta útil que nos permite estudiar en este caso que rol puede estar desempeñando el fullereno en la interacción de la muestra con el láser el cual trabaja a 690 nm.

Fullerenos absorben fuertemente en el espectro UV (211, 256 y 328 nm en hexano) y moderadamente en el visible (440 y 635 nm), correspondientes a transiciones prohibidas. La absorción a 430 nm es la responsable del color púrpura que presentan las soluciones de fullereno [22, 23]. Por otro lado estos

compósitos orgánicos no presentan absorción en el infrarrojo, los cambios de temperatura producidos por el láser en la celda con compuesto puro son mayormente justificados por la absorción del vidrio recubierto con ITO del que está constituida la celda.

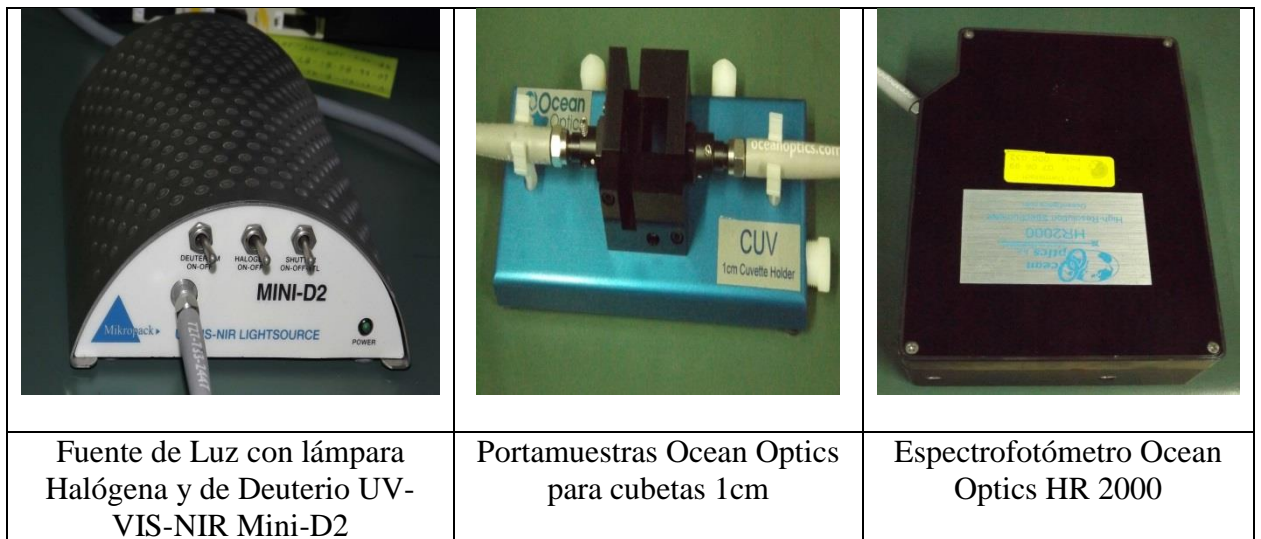


Figura 15: Espectrofotómetro

## 2.7 Histéresis

La forma de la curva de histéresis es uno de los mayores criterios que dan cuenta del comportamiento eléctrico y que se utiliza para clasificar los dieléctricos no lineales como ferro, ferri o antiferroeléctricos (Fig.16) [21].

Los argumentos de simetría de Meyer muestran que fases esmécticas inclinadas compuestas por moléculas deben exhibir propiedades ferroeléctricas. Asociado con estas fases esmécticas liquido cristalinas, una estructura helicoidal

intrínseca resulta de la proyección del director  $\mathbf{n}$  (ver 1.2) sobre el plano de la capa esméctica  $c$ , la cual va rotando capa a capa de un eje paralelo a la normal de la capa. La estructura helicoidal resulta en la polarización del plano. Por lo tanto, la polarización promedio no es cero solo cuando la hélice está desenrollada, esto último se logra a través de interacciones de superficie [31].

Este arreglo helicoidal es muy sensible a fuerzas externas, como al campo eléctrico [36]. La formación de la hélice anula la polarización a nivel macroscópico. Sin embargo una curva de histéresis del tipo ferroeléctrica puede obtenerse en celdas de un espesor menor al pitch de la hélice o por la aplicación de campos dinámicos a relativamente altas frecuencias que no den tiempo de relajación para la formación de la hélice [30].

En el caso de los compósitos del tipo polímero: monómero en estudio, se les considera como compuestos ferroeléctricos propios. Por lo cual se puede obtener una curva de histéresis punto a punto aplicando voltajes constantes, no así para los cristales líquidos ferroeléctricos que presentan helielectricidad.

Para compósitos del tipo polímero monómero las curvas de histéresis se obtienen a una temperatura definida, en la cual el material se encuentra en una fase SmC y aún hay una cierta movilidad del material. La forma de estas curvas prueba la existencia o no de un campo coercitivo y permite definir un estado ferro, ferri o antiferroeléctrico en los materiales polarizados. Los dieléctricos

polares presentan un comportamiento diferente según la distribución de los dipolos del material.

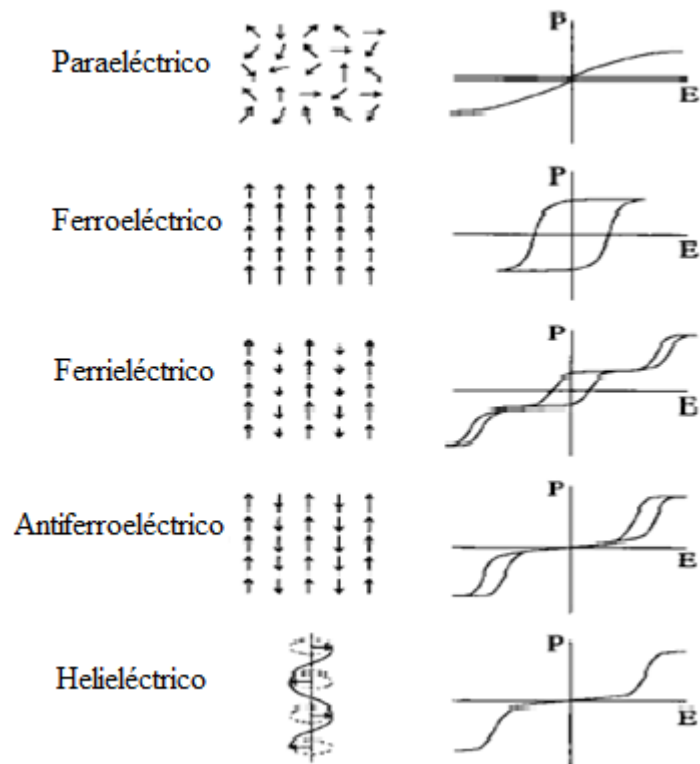


Figura 16: Comportamiento dieléctrico polar con campo aplicado

Obtener las respectivas curvas de histéresis utilizando la misma técnica para la obtención del coeficiente piroeléctrico. La cual en comparación con las medidas convencionales de histéresis nos da la posibilidad de obtener un valor estático del coeficiente piroeléctrico, como reflejo de un comportamiento ferroeléctrico del compuesto, y que puede ser aplicado a materiales como este que conmutan muy lentamente.

### 3 Experimental y Resultados

#### 3.1 Propiedades físicas en materiales ferroeléctricos líquido cristalinos

Para iniciar la caracterización se realizó una curva de calibración (Fig.17), utilizando estándares de cristales líquidos ferroeléctricos mediante la técnica de repolarización de corriente. Los valores de polarización espontánea para estos estándares han sido previamente reportados [37]. Para esto usaremos celdas de  $3,2 \mu\text{m}$ , aplicando  $6\text{V}/\mu\text{m}$  a  $100 \text{ Hz}$ .

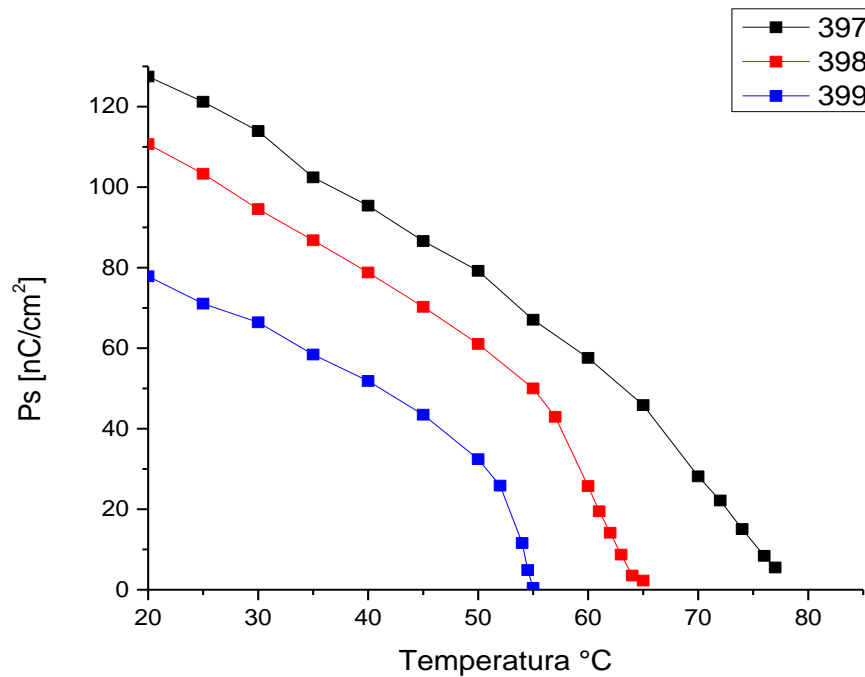


Figura 17: Curva de calibración obtenida de los valores de polarización espontánea para los estándares 397, 398, 399

A partir de los valores obtenidos y los reportados obtendremos un factor de correlación a 30°C y 40°C. A mayores temperaturas se podría cometer un mayor error al intentar obtener un coeficiente de correlación, debido a que el valor de la polarización espontanea es menor, con una menor área del pico de integración, haciendo más considerable cualquier posible influencia del ruido en la medición al momento de integrar el área del pico correspondiente a la corriente de repolarización:

Estándar	Valor Ps [37]	Valor Ps encontrado	Factor de Corrección	
				30°
397	163	110,93	0,698	
398	132	94,53	0,716	
399	92	66,4	0,721	
				40°
397	132	95,4	0,722	
398	106	78,8	0,743	
399	72	51,86	0,720	
		Promedio	0,720	

Tabla 1. Calculo del coeficiente de correlación de acuerdo a valores de polarización espontanea informados

A partir de la medida de estos valores de polarización espontanea (Tabla.1) para ser usados como referencia, podemos obtener el valor de polarización espontanea para el compuesto I10Q2, cuya estructura se muestra en la Fig. 18.

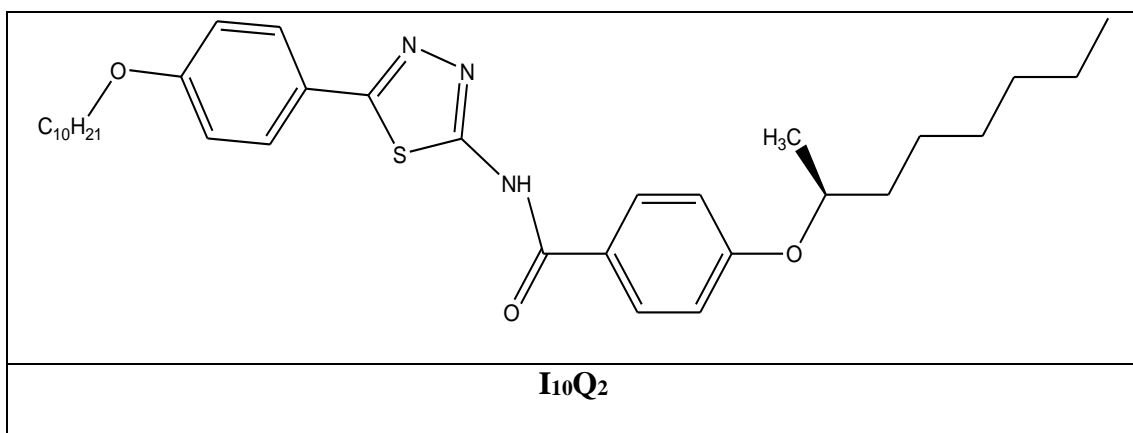


Figura 18: Estructura del I10Q2

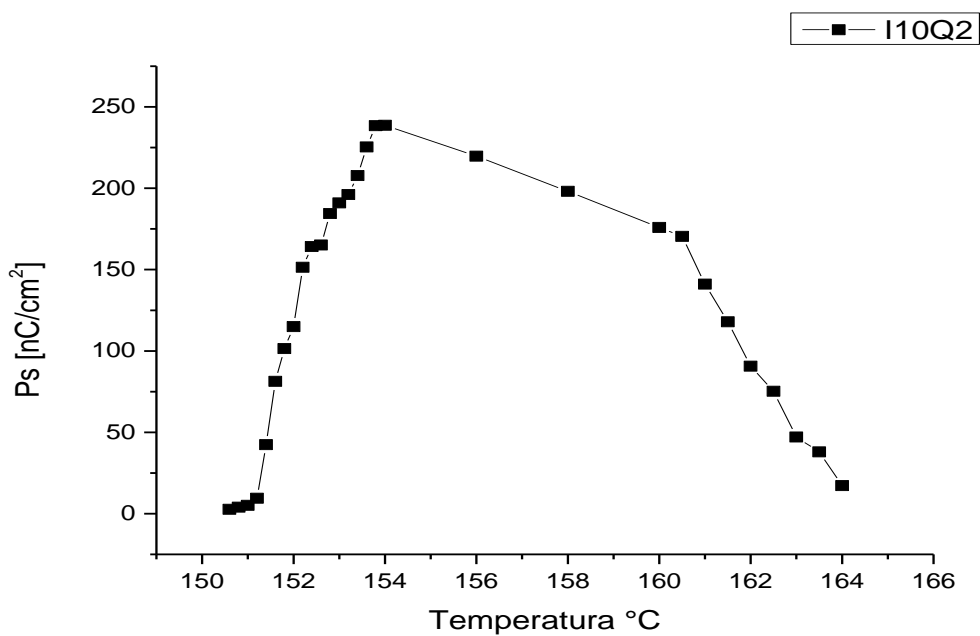


Figura 19: Valores de polarización espontanea para I10Q2 mediante repolarización

El  $I_{10}Q_2$  alcanza un valor máximo medido de polarización espontánea de  $238,66 \text{ nC/cm}^2$  a  $154 \text{ }^\circ\text{C}$  (Fig. 19) medido mediante repolarización de corriente, valor que al ser corregido por el coeficiente de correlación promedio obtenido a partir de la curva de calibración (tabla.1) nos da un valor de  $331,47 \text{ nC/cm}^2$

Para el mismo compuesto se obtuvo la respectiva curva piroeléctrica (Fig. 20), en la cual se puede apreciar una respuesta piroeléctrica en un rango de temperaturas acorde al rango en que se obtuvo valores de polarización espontánea mediante la técnica de repolarización.

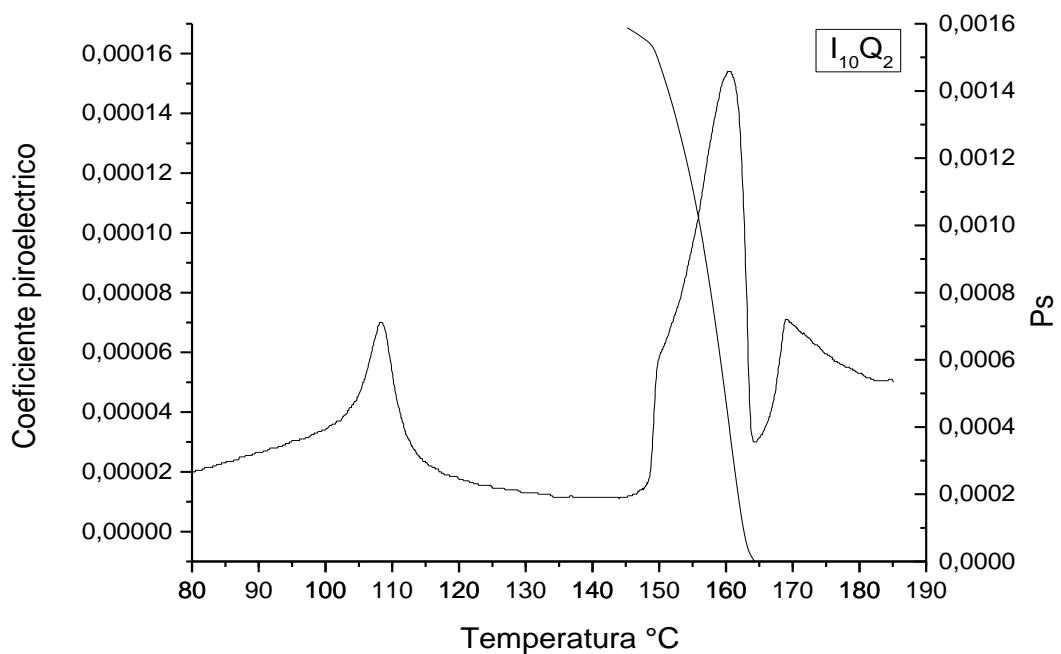


Figura 20: Curva piroeléctrica obtenida para el I10Q2



Una vez integrada la curva piroeléctrica, podemos asignar de manera estimativa al valor máximo de polarización espontánea de 331,47 nC/cm<sup>2</sup> obtenido a través de la medición de la corriente de repolarización, el punto máximo de la curva piroeléctrica correspondiente a  $1,54 \cdot 10^{-4}$  u.a.

Debido a que el otro pico presente entre los 95° y los 115° de la curva piroeléctrica carece de valor de polarización mediante la técnica de repolarización, suponemos que corresponde a un fenómeno piezoeléctrico debida a la contracción por enfriamiento de la muestra y no a un cambio del desplazamiento debido a la temperatura eléctrica.

### **3.2 Solubilidad y/o miscibilidad de fullereno con moléculas líquido cristalinas**

Como primer paso se realizaron pruebas en busca de algún indicio de cierta miscibilidad, solubilidad y/o interacción de los monómeros A6A12 (Fig. 21) A6OA12 (Fig. 22), A11R6 (Fig. 23) y en mezclas con fullereno, para la posterior preparación y caracterización de compósitos.

De los monómeros que se utilizaron, dos de ellos son azo-compuestos (A6OA12 y A6A12), cuyo centro de unión son dos nitrógenos formando un doble enlace. Este grupo azo además sirve como un eslabón conjugante entre los dos sistemas aromáticos.

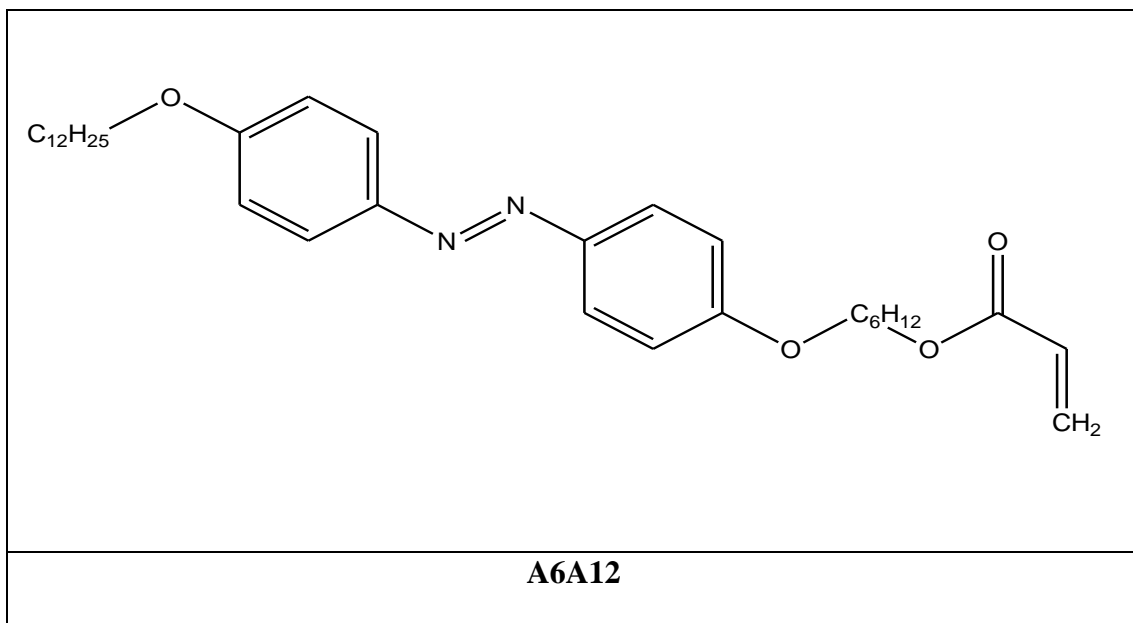


Figura 21: Estructura del I6Q12

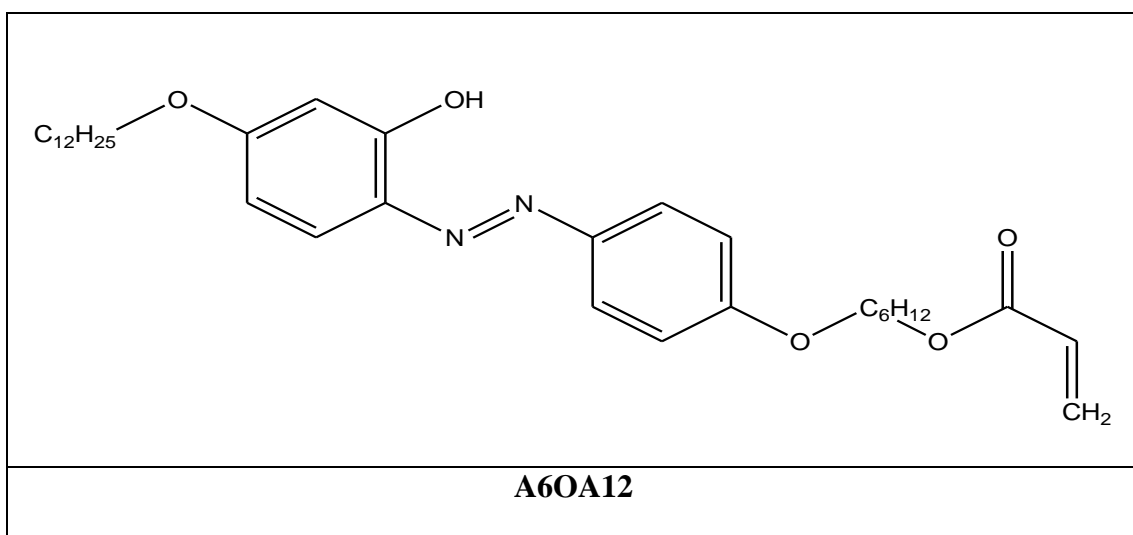


Figura 22: Estructura del I6OA12

En el caso del monómero A11R6 éste corresponde a una base de Schiff y su grupo de unión es una imina

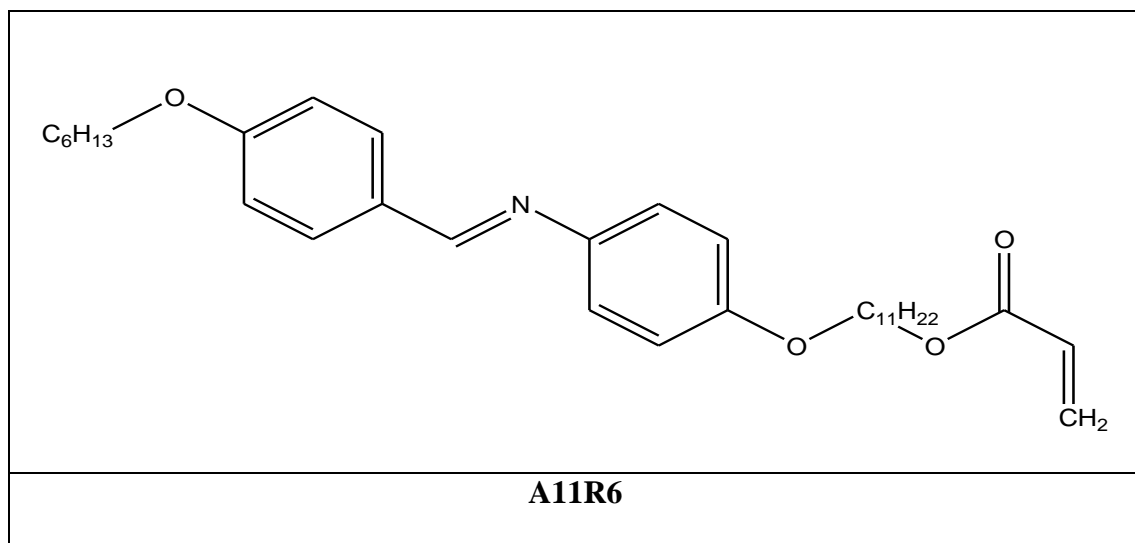


Figura 23: Estructura del A11R6

Se prepararon mezclas de cada uno de los monómeros con fullereno al 1% 3% y 5% p/p a partir una solución de  $6,63 \cdot 10^{-6}$  molar de  $C_{60}$  en tolueno, la cual posteriormente se dejó secar en estufa de vacío a  $40^{\circ}C$ .

Se observó a simple viste que la única mezcla que se obtuvo con una aparente homogeneidad es el A6OA12 con el 1% de  $C_{60}$ . Sin embargo, sus temperaturas de transición de fase observadas por microscopia de luz polarizada antes y después de agregar el fullereno no varían significativamente. De igual forma para el caso de la mezcla de A6A12 con fullereno, mediante microscopia de luz polarizada no fue posible observar cambios significativos de la temperatura de transición de fase. En el caso del monómero del tipo base de

schiff (Fig. 23), A11R6 con el 1% de C60 se observaron pequeñas variaciones de temperaturas en los cambios de fase por microscopia de luz polarizada.

Para confirmar o descartar una posible disolución y/o miscibilidad del fullerenos, a las que podríamos atribuir las leves variaciones de temperatura observadas se utilizó el DTA, un método más exacto en la determinación de temperaturas de transición de fase.

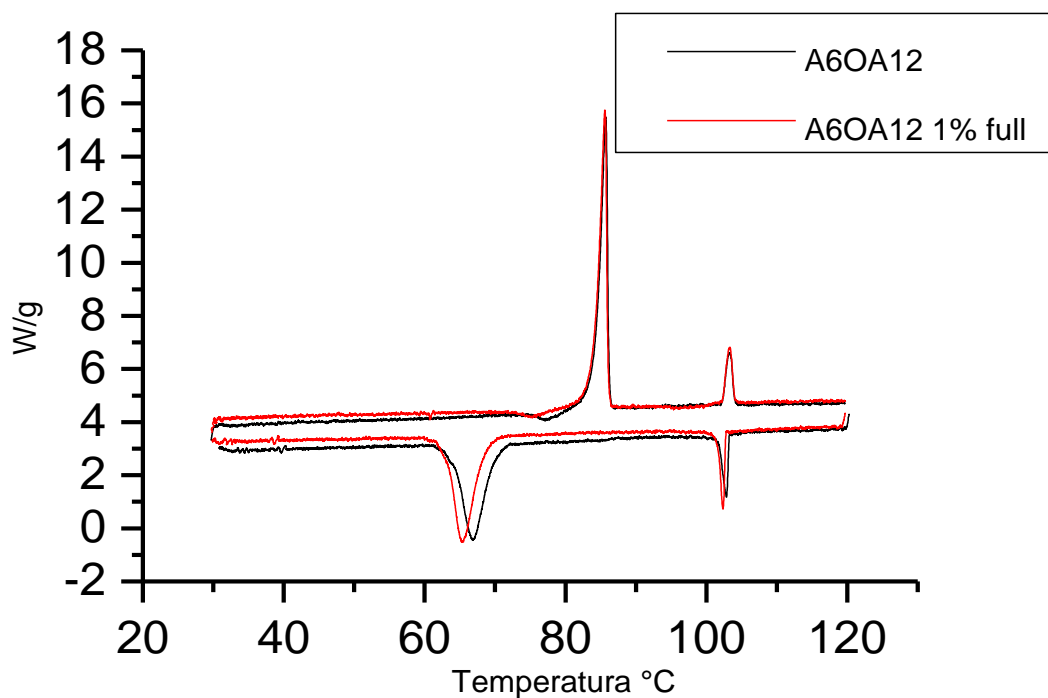


Figura 24: DTA para el A6OA12 puro y con 1% de C<sub>60</sub>, realizado a 1°C/min por calentamiento y enfriamiento

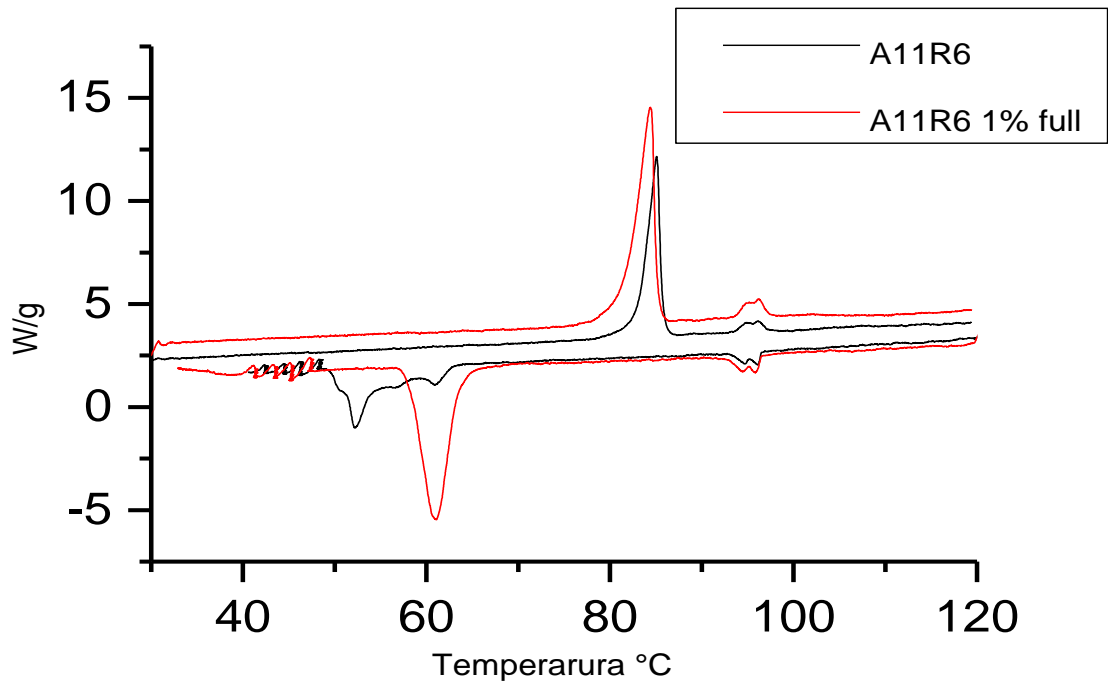


Figura 25. DTA para el A11R6 puro y con 1% de, realizado a 1°C/min por calentamiento y enfriamiento

Con estos resultados solo es posible confirmar algún cambio en las temperaturas a la cuales se presentan los picos correspondientes a transición de fase en el DTA para el caso del A11R6 (Fig. 25) tanto por calentamiento y enfriamiento, aunque no mayores a 1°C. Además de un notorio cambio en la forma del picos correspondiente a la fusión del material, que podríamos atribuir a que el fullereno actúa como centro de nucleación facilitando la fusión de material. En ausencia del fullereno la fusión se realiza muy lentamente al utilizar una rampa de 1°C/min.

Para el caso del A<sub>6</sub>OA<sub>12</sub> (Fig. 24), a pesar de mostrar una cierta homogeneidad de la mezcla preparada, no se apreciaron cambios significativos de sus temperaturas observándose solo una variación por enfriamiento y de igual forma más significativos en la temperatura para la fusión del material, sin embargo no es mayor a 1,5 °C.

### **3.3 Fullerenos en compósitos del tipo polímero: monómero**

Para realizar las primeras pruebas con mezclas polímero-monómero se preparó 100mg de un compósito PM6R8 33% p/p. Tanto polímero como monómero fueron pesados, solubilizados en tetrahidrofurano y filtrados por separado utilizando filtros de 0,45 µm. El compósito de polímero: monómero fue luego secado en estufa de vacío hasta obtener un sólido amarillo homogéneo.

A partir de este sólido se prepararon mezclas con diversa concentración de fullerenos (Tabla 2), para lo cual se dispuso de una solución de fullerenos de  $6,4 \cdot 10^{-6}$  molar en tolueno.

El sólido pesado es nuevamente solubilizado al agregar la correspondiente alícuota de solución de fullerenos en tolueno. Posteriormente fue secado en estufa de vacío, obteniéndose un sólido amarillo más oscuro, pero aparentemente homogéneo, con mucha mejor apariencia que las mezclas preparadas anteriormente solamente con monómeros.

Celda	Fullereno (%)
1	0
2	0,712
3	0,947
4	1,5
5	2,1

Tabla 2. Contenido de fullereno de las mezclas preparadas a partir del compuesto polímero: monómero para obtención de las curvas piroeléctricas

Una vez obtenidas las mezclas se utilizó una técnica de caracterización de respuesta piroeléctrica muy sensible a la incidencia de un estado polarizado (ver 2.6). Utilizando celdas consistentes de dos vidrios recubiertos con ITO con una separación de 6,8  $\mu\text{m}$  aplicando un campo de 10V/ $\mu\text{m}$  para lograr un efectivo proceso de *poling* hasta temperatura ambiente. Luego del *poling*, se registró el coeficiente piroeléctrico por calentamiento hasta los 180°C sin campo aplicado.

Durante proceso de *poling* se puedan generar cargas en el film ya sea inyectadas desde los electrodos, por separación de cargas y/o orientación de los dipolos. Por otro lado el que el fullereno fuese incorporado de buena forma al momento de secar las mezclas no es garantía de que permanezca incorporado a ella durante el proceso de *poling* debido a la aplicación de campo eléctrico y temperatura.

El proceso se realizó para las cuatro mezclas preparadas y una celda libre de fullereno, esta última se utilizará como valor de referencia permitiéndonos

apreciar cualquier efecto del fullereno sobre el valor del coeficiente piroeléctrico

(Fig. 26).

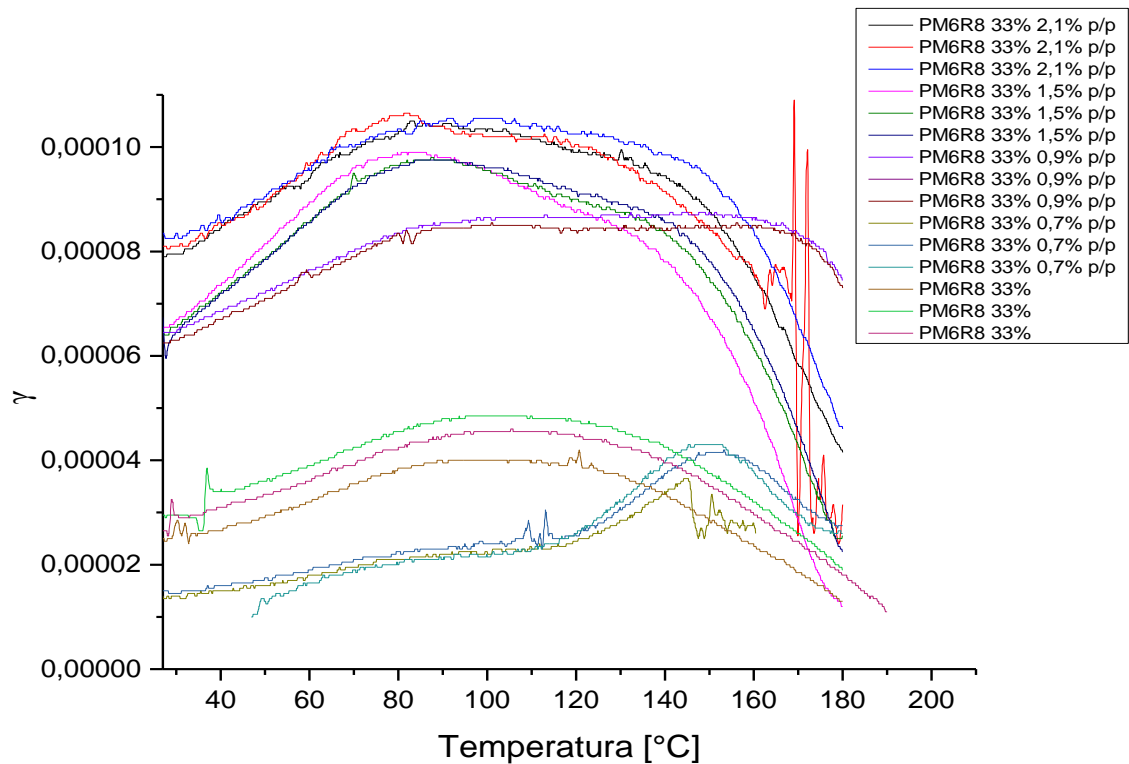


Figura 26: Curvas piroeléctricas para el PM6R8 33% y PM6R8 33% con fullereno por triplicado

### 3.4 Antiferroelectricidad en compósitos polímero: monómero que contienen fullereno

Se realizaron curvas de histéresis con el objeto de registrar un comportamiento no lineal de la respuesta piroeléctrica bajo un campo aplicado. Es sabido que este compósito puro tiene un comportamiento antiferroeléctrico.



Las mezclas se prepararon en concentraciones similares (tabla 3) a las del primer *batch*, luego se procedió a obtener las curvas de histéresis y su respectiva curva piroeléctrica.

Celda	Fullereno (%)
1	0
2	0,744
3	0,965
4	1,375
5	2,114

Tab 3. Contenido de fullereno de las mezclas preparadas a partir del compuesto polímero: monómero para obtención de las curvas de histéresis y piroeléctricas

Para la obtención de las curvas de histéresis se utilizó la misma técnica piroeléctrica que consta de un pulso de laser con una frecuencia de 70 Hz. Este sistema produce un pequeño cambio local de la temperatura  $\Delta T$  en la muestra contenida en una celda con un campo aplicado en aumento. El campo es generado con baterías de 9v en forma consecutiva. La respuesta piroeléctrica es medida como como un pulso de voltaje que pasa a través de una resistencia (Fig. 11b).

Las mediciones se realizaron a una temperatura constante de 155 °C en la que debería haber movilidad suficiente en la fase, utilizando las mismas celdas de 6,8  $\mu\text{m}$  y hasta un voltaje de saturación entre los 10 V/ $\mu\text{m}$  y los 12, 5 V/ $\mu\text{m}$  previamente reportado en [21].

Debido a la viscosidad del compuesto, y por ende la lenta respuesta del material a los cambios del voltaje aplicado, cada valor de las curvas de histéresis fue registrado cada 3 minutos, tras los cuales se obtiene un valor constante del coeficiente piroeléctrico

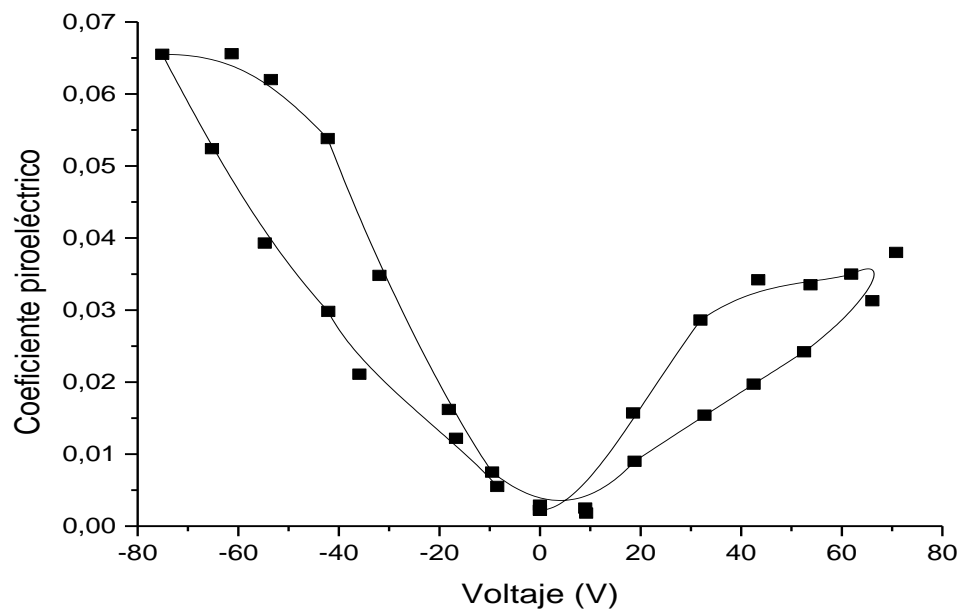


Figura 27: Curva de histéresis para PM6R8 33% p/p a 155°C

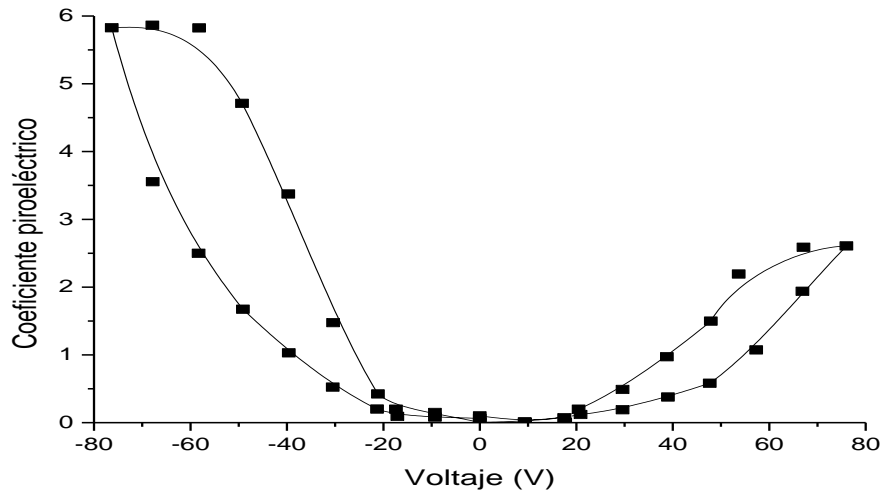


Figura 28: Curva de histéresis para PM6R8 33% con 0,744% p/p de fullereno a 155°C

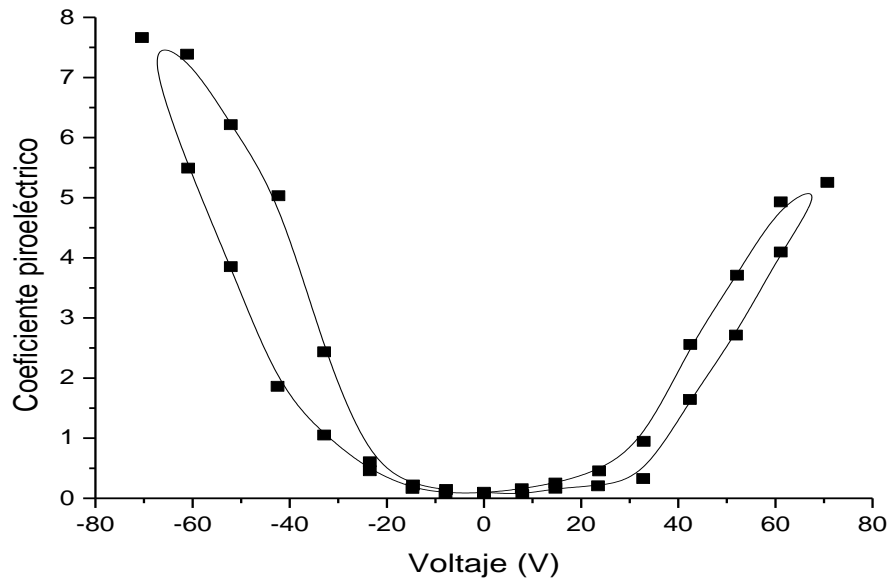


Figura 29: Curva de histéresis para PM6R8 33% con 0,965% p/p de fullereno a 155°C

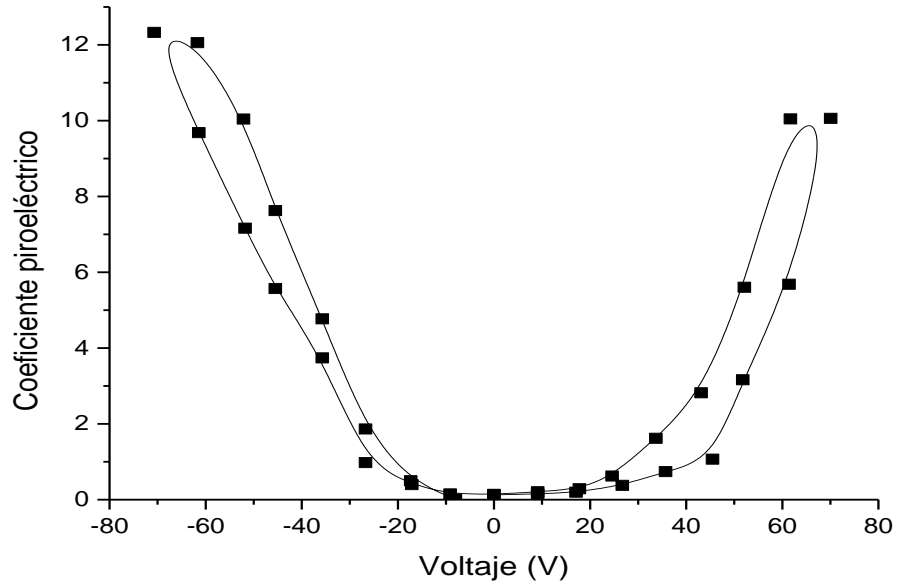


Figura 30: Curva de histéresis para PM6R8 33% con 1,375% p/p de fullereno a 155°C

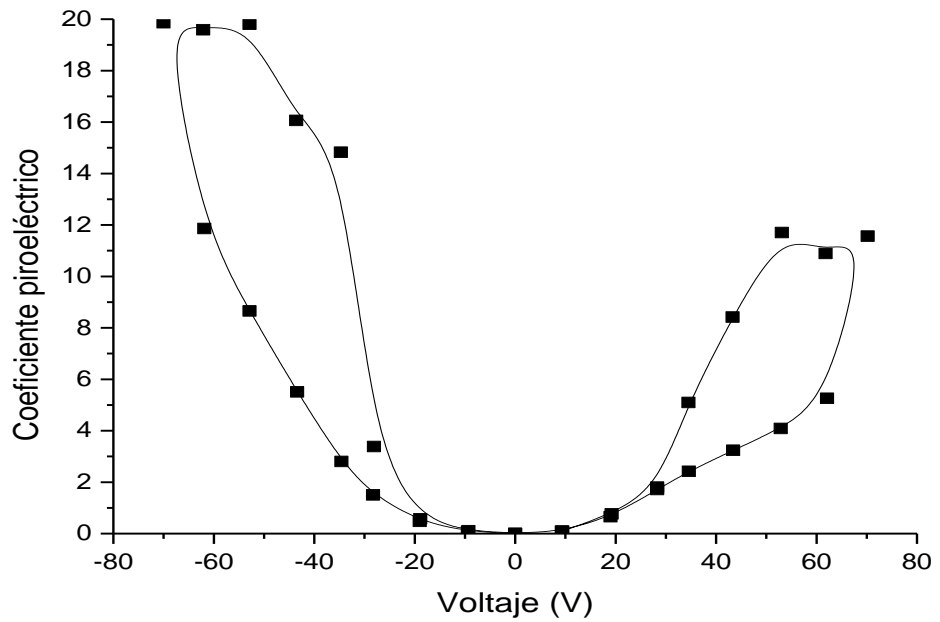


Figura 31: Curva de histéresis para PM6R8 33% con 2,114% p/p de fullereno a 155°C

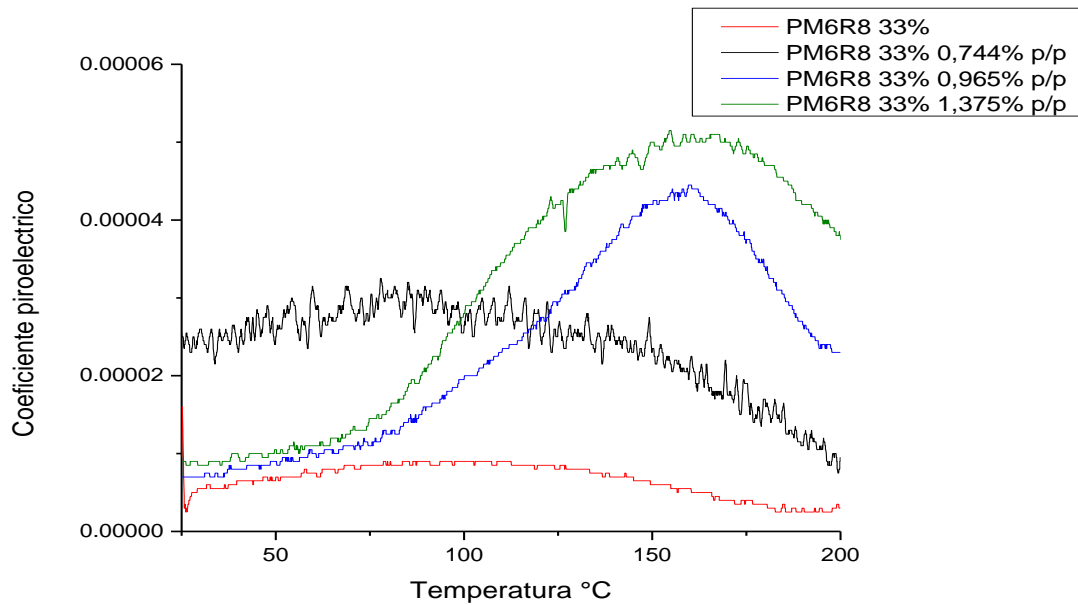


Figura 32: Curvas piroeléctricas de las mismas celdas preparadas para obtener las curvas de histéresis

Al igual que en el caso de las curvas piroeléctricas. Las curvas de histéresis (Fig. 27-31) dan cuenta del efecto del aumento de la concentración de fullereno en el compuesto aumentando el valor del coeficiente piroeléctrico. Tienen una forma definida correspondiente a compuestos antiferroeléctricos, saturando de igual forma que el compuesto original aproximadamente a los 10 V/ $\mu\text{m}$ .

La asimetría presente de manera constante en las curvas fue desde el primer momento considerada, por lo cual se optó por tener cuidado en la forma en la que se conecta la celda a la mesa, con fin de mantener la polaridad entre una celda y otra. Este efecto se puede atribuir a una orientación preferente del

compósito en la celda. La intensidad del campo no es lo suficientemente grande para reorientar los dipolos desde esta orientación preferente a la otra, habiendo microdominios que permanecen orientados favorablemente hacia la polaridad que registra los valores más altos del coeficiente piroeléctrico [38].

Si bien al igual que la primera vez se tomaron curvas piroeléctricas (Fig. 32) para cada una de las mezclas preparadas, no necesariamente los valores deben ser similares, debido a la posible diferencia en la proporción durante la preparación del compósito o una diferencia peso molecular del polímero.

Al considerar el valor de la respuesta piroeléctrica obtenido en condiciones de saturación, en donde la magnitud del valor de la respuesta piroeléctrica es más grande respecto al ruido y por tanto un valor más reproducible, y graficar en función de la concentración de fullereno presente (Fig. 33). Encontramos que para cada una de las mezclas preparadas en la curvas de histéresis, hay una relación directamente proporcional con la concentración de fullereno, aun cuando la cantidad de fullereno está lejos de ser equimolar a la proporción de compósito

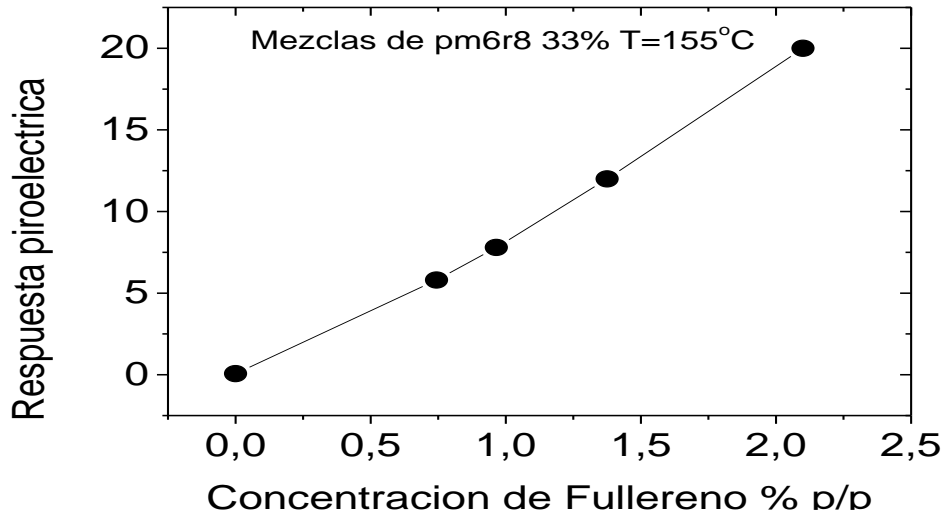


Figura 33: Gráfico la dependencia respuesta piroeléctrica con la concentración de fullereno

### 3.5 Aumento de la absorbancia en mezclas de compuestos orgánicos con fullereno

Cambios significativos en los espectros de absorción y mejoras desde el punto de vista del desarrollo de celdas solares orgánicas ya han sido reportados al agregar fullereno a compuestos orgánicos obteniéndose un aporte a la absorción del espectro en longitudes de onda entre el rojo y el infrarrojo [1, 2, 39]. Por esta razón medimos la absorción tanto del mismo compuesto de PM6R8 33% (Fig 34), la solución de fullereno utilizada y de sus mezclas preparadas en el rango de las concentraciones estudiadas.

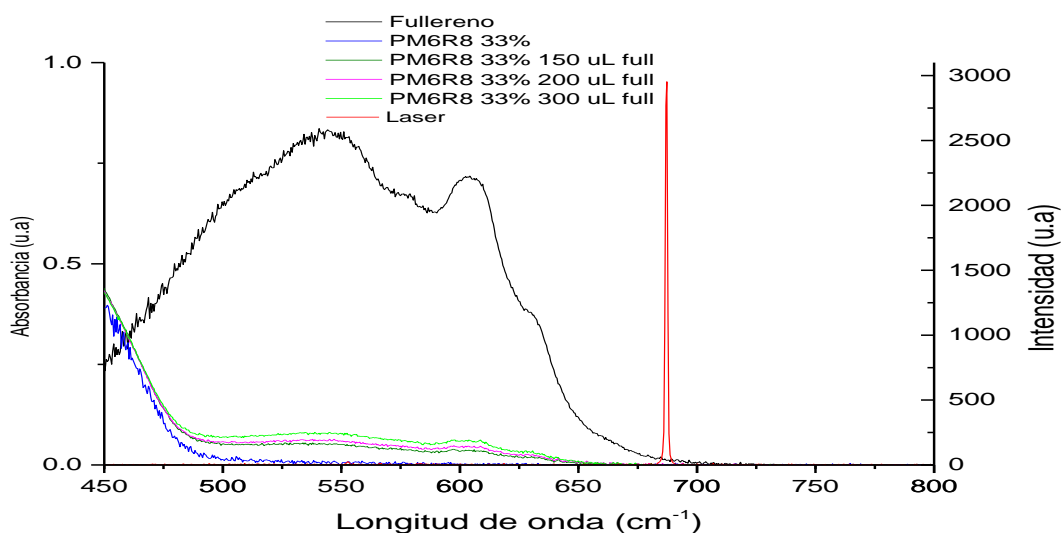


Figura 34: Curvas de absorción para el láser, el fullereno, el compuesto de PM6R8 33% y sus mezclas en solución de tolueno aumentado

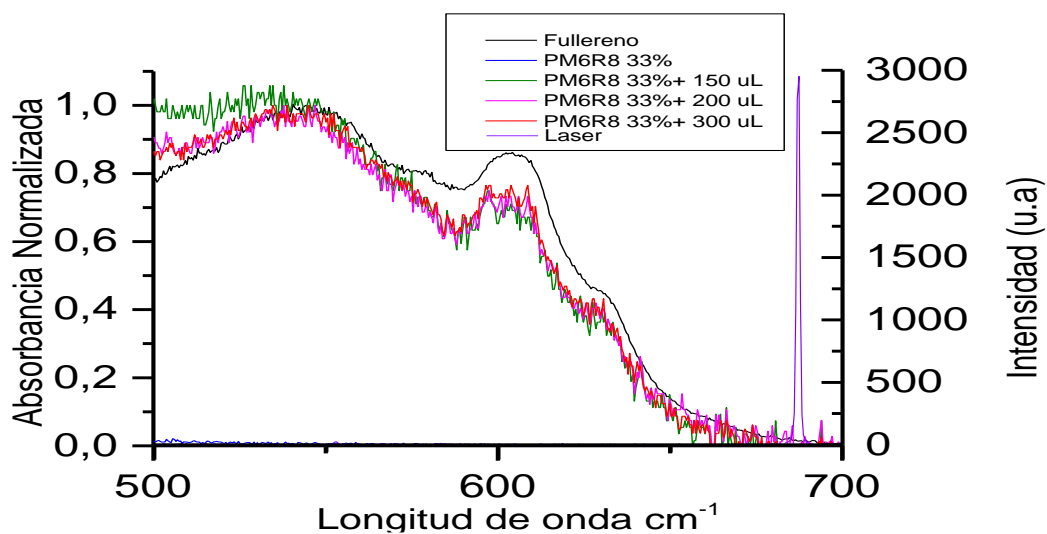


Figura 35: Curvas normalizadas correspondientes al fullereno y a las mezclas con fullereno.

En el espectro de absorción normalizado (Fig. 35) se muestra un claro aporte debido solo al fullereno en solución, para la absorción entre los 500 y 700 nm. Aun así para concentraciones en el rango de las mezclas preparadas no se



aprecia una significativa absorción a la longitud de onda del láser 687 nm, que provee el estímulo que genera la respuesta piroeléctrica, la cual se debe a la contracción y/o dilatación térmica de los dipolos de la muestra.

#### **4 Discusión y conclusiones**

Los primeros intentos por lograr un compuesto en el cual se puede incluir fullereno en monómeros líquidos cristalinos no fueron muy fructíferos. Si bien los DTA obtenidos para el A6R11 mostraron algún cambio en sus temperaturas de transición de fase, no denotan una mezcla íntima del monómero con el fullereno. Sin embargo, si fue posible obtener compósitos del tipo polímero: monómero que contienen fullereno, en los cuales además no se observó deposición, separación o la formación de agregados al momento de someterlos al proceso de *poling*.

En cuanto a las propiedades piroeléctricas, se observó que en compósitos con fullereno hay un efecto significativo en el valor referencial del coeficiente piroeléctrico correspondiente al compuesto de PM6R8 33%. En concentraciones de 0,9 %, 1,5% y 2,1% p/p, el efecto del fullereno en el compuesto tiende a aumentar los valores del coeficiente piroeléctrico, de manera consistente y reproducible. Se registraron algunas anomalías instrumentales que producen notorias oscilaciones del valor del coeficiente piroeléctrico, pero que una vez superadas el valor parece volver a seguir la tendencia de la curva.

Las mezclas con fullereno presentan un importante aumento de la respuesta piroeléctrica, de la cual indirectamente podemos obtener el valor de la

polarización espontanea. Se observó absorción a longitudes entre los 500 y 700 que el compuesto polímero: monómero puro no presenta. Sin embargo, en un reporte que da cuenta de cambios en las propiedades de un nanocoloide ferroeléctrico líquido cristalino con fullereno, se ha encontrado una disminución del valor de la polarización espontanea, utilizando el método de repolarización de corriente [40]. Esto hace discutible el fenómeno en cuanto al tipo de compuesto ferroeléctrico utilizado y el efecto observado sobre la misma propiedad.

Si consideramos que el comportamiento ferro o antiferroeléctrico surge como un fenómeno cooperativo, cambios en el ordenamiento de la fase podrían conllevar a cambios en el valor de la polarización espontanea. En el mismo reporte anteriormente mencionado, no se da cuenta de cambios en el ordenamiento del nanocoloide. En lo que respecta a este punto, para el caso de las celdas solares orgánicas que utilizan polímeros, pero del tipo conductor, si se han obtenido cambios en el ordenamiento logrando una mejora en la regioregularidad al agregar fullereno [1], lo cual se traduce en mejores eficiencias de la celda.

Para dar una explicación al consistente aumento del valor del coeficiente piroeléctrico, se exploraron varias posibles explicaciones fundamentadas en el conocimiento del cómo se presenta el fenómeno de piroelectricidad. Una de las primeras y más sencillas ideas a explorar fue la de que el fullereno presente en

la mezcla, contribuye a la absorción del láser aumentando la sensibilidad a los cambios de temperatura ( $\Delta T$ ) entregado como estímulo para producir la respuesta como voltaje, simplemente produciendo una respuesta mayor al mismo estímulo. Esto es debido a que el compósito puro no absorbe las longitudes de onda del láser, cuando se registra el valor del coeficiente piroeléctrico para el compósito puro es el ITO que permite proporcionar el estímulo térmico que genera la respuesta. De esta forma el fullereno se podría encontrar actuando como un radiador de calor dentro de la celda.

Con estos supuestos podemos interpretar el aumento en la piroelectricidad como una sensibilización por parte del material a los cambios en la temperatura producidos por la radiación laser. Podemos dar cuenta de este como un efecto amplificador del coeficiente piroeléctrico del fullereno en la mezcla, al observar las curvas de absorción (Fig. 34, 35) y el aumento lineal de la respuesta piroeléctrica con el incremento de la concentración de fullereno observado al considerar los valores máximos de las curvas de histéresis (Fig. 33).

En cuanto a la forma en que se incorpora el fullereno al compósito y dar un fundamento a la ausencia de la formación de agregados de fullereno en la celda se proponen dos posibles situaciones respecto del cómo se encuentra el fullereno en la celda (Fig. 36). Debemos considerar la mayor afinidad hacia solventes del tipo apolar por parte del fullereno, como el tolueno por lo que se

ubicaría preferentemente en las zonas más apolares de la estructura desarrollada por el compuesto en la celda por el compuesto polímero:monómero.

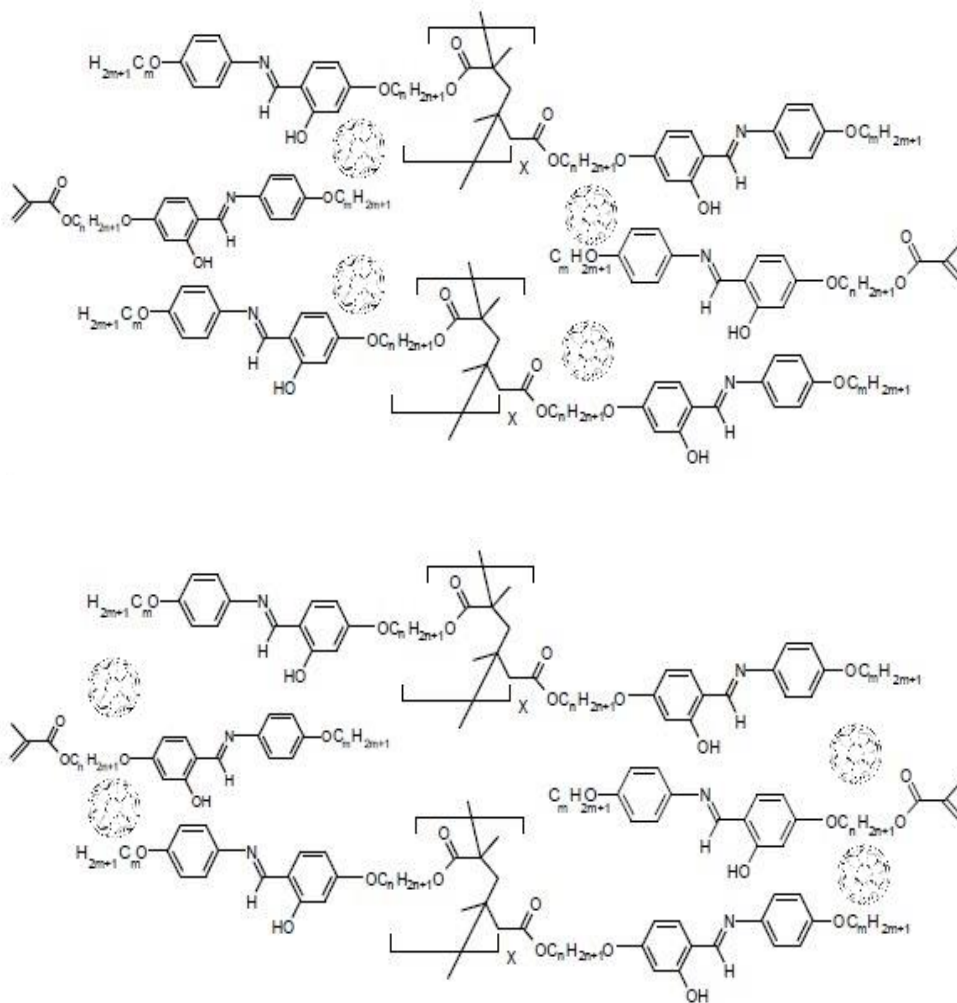


Figura 36: Incorporación del fullereno en el compuesto del tipo polímero:monómero antiferroeléctrico

Por otro lado como ya se ha reportado en el estudio de la inclusión de fullereno o sus derivados en celdas fotovoltaicas orgánicas del tipo *bulk heterojunction* (BHJ), en las cuales se tiene una capa de polímero que actúa como

electro donador y una capa de un material electro aceptor. Una buena parte de la limitada eficiencia en la conversión de energía fotovoltaica, es que las celdas están constituidas de algún polímero conjugado que no absorbe o lo hace débilmente en longitudes entre los 500 y los 700 nm. En este aspecto una mejora considerable se obtiene de utilizar mezclas de compuestos orgánicos con fullereno, debido a que este absorbe en el rango del infrarrojo. Además tiene otros efectos que aumentan la eficiencia de la celda, como la disociación del excitón producido por la absorción en las capas de la celda y la separación de carga, entre el polímero electrodonador y el fullereno electro aceptor [41].

Es así como para casos como el poli-(3-alquiltiofeno) en que la interacción con el fullereno produce cambios en los espectros de absorción, los cuales se han adjudicado a fenómenos del tipo polaron y/o bipolaron (Fig. 37). Si consideramos el rol de aceptor de electrones del  $C_{60}$  y el aporte a las separación de cargas mediante la cual un polaron - desde la banda de conducción del poli(3-alquiltiofeno) se relaja a través de un estado excitado dispuesto por el  $C_{60}$ , esto provoca cambios del espectro de absorción que denotan algún tipo de interacción [41]. Este efecto, no fue observado en el espectro de absorción del compuesto con fullereno

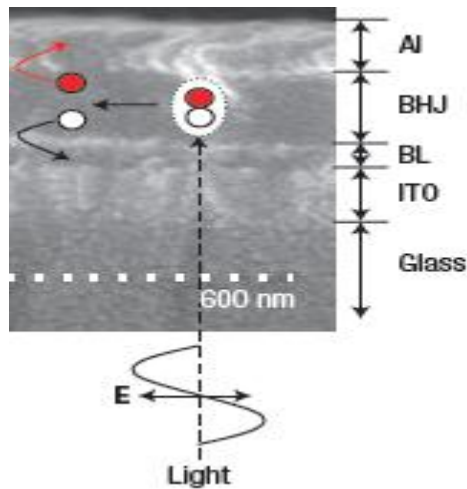


Figura 37: Celda solar plástica donde se esquematiza la disociación excitón y la carga generada (el electrón en círculo rojo y el agujero círculo blanco)

Generalmente el efecto fotoeléctrico en materiales ferroeléctricos se origina desde la polarización espontánea eléctrica y el fotovoltaje de salida es proporcional a la magnitud de la polarización y el área del electrodo. De haber otra razón por la que el material de una mayor respuesta eléctrica podríamos suponer un aumento en la magnitud de la polarización debida la influencia del campo sobre el fullereno al interior de la celda. Sin embargo las celdas de mezcla de compuesto y fullereno son medidas sin campo eléctrico aplicado luego del proceso de *poling*, descartando de esta forma un aumento de la magnitud de la polarización debida al fullereno.

Podríamos concluir que a pesar de que no tenemos con certeza una prueba de algún tipo de interacción entre el compuesto polímero:monómero y el fullereno, si existe un efecto sobre el valor del coeficiente piroeléctrico. Los

incrementos registrados en las curvas piroeléctricas fueron para el primer caso un aumento del valor máximo del coeficiente piroeléctrico de 2,33 veces y para el segundo de 5,55 veces mayor que el valor del compuesto puro. Esto se observa tanto en las curvas piroeléctricas registradas en ausencia de campo eléctrico, como en las curvas de histéresis tomadas punto a punto y con campo aplicado.

Aun si fuese solo un efecto debido al aumento de la absorción, de todas formas es posible considerarlo en aplicaciones en sensores o potenciales aplicaciones para el desarrollo de una celda fotovoltaica de alta eficiencia compuesta de un material ferroeléctrico.

## Referencias

- [1] Kim, Y., Cook, S., Tuladhar, S. M., Choulis, S. A., Nelson, J., Durrant, J. R. Bradley D., Giles M., Mcculloch I., Chang-Sik Ha., & Ree, M. (2006). A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells. *Nature Materials*, 5(3), 197-203.
- [2] Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., & Hummelen, J. C. (2001). Plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 11(1), 15-26.
- [3] Yuan, Y., Xiao, Z., Yang, B., & Huang, J. (2014). Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(17), 6027-6041.
- [4] Chi-Yen Huang, *Topics in Applied Physics 129: The current trends of optics and photonics*, Chapter 10: *Physics of Liquid Crystals*, pag.263, C.-C. Lee (ed.)
- [5] Lehmann, O. (1889). On flowing crystals. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4, 462.
- [6] Tim J. Sluckin, David A. Dunmur and Horst Stegemeyer, *Crystals that flow: Classic papers from the history of liquid crystals*, London: Taylor & Francis, 2004.

- [7] Manuel Garcia Velarde, Jesus Salan Santos, Mesofases de la Materia: Cristales Líquidos, El Basilisco, número 7, España, Mayo-Junio 1979.
- [8] Mr G. Friedel, The mesomorphic states of matter, Annales de Physique 18, 273–474 (1922)
- [9] Susana Martínez Riachi, Claudia Carreño, Leticia Constable, Pablo Tarabaín Margarita Freites, Cristales líquidos: un ejemplo fantástico de aplicación tecnológica de las propiedades de la materia, 1ª ed. - Córdoba : Agencia Córdoba Ciencia, Agosto 2005.
- [10] Ingo Dierking, Intruduction, Textures of Liquid Crystals, Weinheim, WILEY-VCH Verlag Gmb & Co. KgaA. pp 1-16. 2003
- [11] J. Valasek, Phys. Rev. 15, 537 (1920)
- [12] J. Valasek, Phys. Rev. 17, 475 (1921)
- [13] Georg Busch (1987): Early history of ferroelectricity, Ferroelectrics, 74:1, 267-284
- [14] Sven T. Lagerwall. Polar material and effects, Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals, New York, Wiley-VCH. 1999, pp. 7-51.
- [15] Ok, K. M., Chi, E. O., & Halasyamani, P. S. (2006). Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity. Chemical Society Reviews, 35(8), 710-717.
- [16] Lucian Pintilie (2011). Charge Transport in Ferroelectric Thin Films, Ferroelectrics - Physical Effects, Dr. Mickaël Lallart (Ed.)
- [17] R. B. Meyer, presented at the 5th International Liquid Crystal Conference, Stockholm. June. 1974, R. B. liner. L. Liebert. L. Strzelecki and P. Keller. J, Physique (Lett). 36. L-69 (1975).
- [18] Poulsen, Matthew and Ducharme, Stephen, "Why Ferroelectric Polyvinylidene Fluoride is Special" (2010). Stephen Ducharme Publications. Paper 67.
- [19] Bustamante, E. A. Soto, Yablonskii, S. V., Ostrovskii, B. I., Beresnev, L. A., Blinov, L.M. and Haase, W.(1996)'Antiferroelectric behaviour of achiral mesogenic polymer mixtures', Liquid Crystals,21:6,829 — 839
- [20] Eduardo A. Soto-Bustamante, Rafael O. Vergara-Toloza and Wolfgang Haase, Desing of highly polarized achiral mesogenic composites, J. Mater. Chem., 2012, 22, 17753



- [21] Serguei V. Yablonskii, Eduardo A. Soto-Bustamante, Rafael O. Vergara-Tolosa, and Wolfgang Haase, Ferroelectricity in Achiral Liquid-Crystal Systems, *Adv. Mater.* 2004, 76, No. 21, Novmber, pag 1936-1940
- [22] Alfredo Bracamonte C., Ada Moyarga C, Fullerenos: La tercera forma alotrópica del carbono, *Revista de Química*, Vol III, N°1, Junio 1994, 30-35
- [23] N.Martin Leon, Fullerenos: moléculas de carbon con propiedades excepcionales, *Anales de RSEQ*, Sec.Investigación química (1999), 14-16
- [24] Axe, J. D., Moss, S. C., & Neumann, D. A. (1994). Structure and Dynamics of Crystalline C<sub>60</sub>. *Solid State Physics*, 48, 149-224.
- [25] Sidney B. Lang, icity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool, *Physics Today*, Volume 58, Issue 8, pp. 31-36 (2005).
- [26] Y. Ta, Actions of radiations on pyroelectric crystals, *Compt. Rend.*, 207, (1938) 1042-1044
- [27] J. Cooper, A fast-response pyroelectric thermal detector, *J. Sci. Instrum.*, **39** (1962) 467-472
- [28] F. Le Carvenec, *Advances in Electronics and Electron Physics*, **28A**, ed. J. D. McGee, D. McMullen and E. Kahan (London and New York: Academic Press) 265-72
- [29] B. Szigeti, Temperature dependence of pyroelectricity, *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975) 1532-1534
- [30] Miyasato, K., Abe, S., Takezoe, H., Fukuda, A., & Kuze, E. (1983). Direct method with triangular waves for measuring spontaneous polarization in ferroelectric liquid crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 22(10A), L661.
- [31] G. Spruce & R. D. Pringle (1988) Measurement of spontaneous polarization in ferroelectric smectic liquid crystals, *Liquid Crystals*, 3:4, 507-518.
- [32] Yablonskii, S. V., Weyrauch, T., Grossmann, S., Werner, R., Soto bustamante, E. A., Haase, W., and Blinov, L. M.. Corona-charged thin films composed from antiferroelectric solid mixtures of achiral side-chain liquid crystalline polymers and their monomers. *Ferroelectrics*, 247(1), 343-354 (2000)
- [33] Furukawa, T. (1989). Piezoelectricity and pyroelectricity in polymers. *Electrical Insulation*, *IEEE Transactions on*, 24(3), 375-394.

- [34] L. M. Blinov. Structure and Properties of Liquid Crystals. 2011. Heidelberg Germany. Pag 22, 23, 36, 411.
- [35] Bersenev, L. A, and Blinov, L.M., 1981, *Ferroelectrics*, 33, 129
- [36] Khosla, S., & Raina, K. K. (2004). Switching responses of ferroelectric liquid crystals. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 42(1), 49-55.
- [37] Hiller, S., Beresnev, L. A., Pikin, S. A. and Haase, W.(1996)'Dielectric and pyroelectric investigations on the domain mode process in high Ps-FLC Materials',*Ferroelectrics*,180:1,153 — 163
- [38] González-Henríquez, C. M., Soto-Bustamante, E. A., & Haase, W. (2012). Antiferroelectric domains in liquid crystalline methacrylic polymers. *Chemical Physics Letters*, 545, 29-34.
- [39] Wang, C., Guo, Z. X., Fu, S., Wu, W., & Zhu, D. (2004). Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. *Progress in Polymer Science*, 29(11), 1079-1141.
- [40] Ravi Kumar Shukla, Kuldeep Kumar Raina & Wolfgang Haase (2014): Fast switching response and dielectric behaviour of fullerene/ferroelectric liquid crystal nanocolloids, *Liquid Crystals*.
- [41] Yoshino, K., Morita, S., Kawai, T., Araki, H., Yin, X. H., & Zakhidov, A. A. (1993). Characteristics of buckminsterfullerene doped conducting polymer. *Synthetic metals*, 56(2), 2991-2996