

# **POSGRADO EN INGENIERÍA MECATRÓNICA**

Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla, Centro Interdisciplinario de  
Posgrados Investigación y Consultoría  
Departamento de Ingeniería  
Doctorado en Ingeniería Mecatrónica

Implementación de un sistema alternativo de depósito de películas delgadas de  
ftalocianinas mediante la técnica de espray pirolisis ultrasónico (USP).

Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Mecatrónica

Presenta

M. C. Diego Hernan Cuate Gomez

Director de Tesis:  
Dr. Alfredo Toriz Palacios

Co-Director de tesis:  
Dr. Jesús Manuel Lugo Quintal

Puebla, México

2022



**UPAEP – Secretaría General**

Dirección General de Apoyos Académicos

Dirección del Centro de Recursos para el Aprendizaje y la Investigación.

Biblioteca Central - **Karol Wojtyla**

**Tesis Digitales Restricciones de uso:**

**DERECHOS RESERVADOS ©**

**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de textos, imágenes, gráficas, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente de donde la obtuvo mencionando el autor o autores involucrados en el documento.

Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



## AGRADECIMIENTOS

---

A la Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla (UPAEP), a la dirección de investigación UPAEP por la beca proporcionada, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de tiempo completo y el Instituto nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica por permitirme realizar todos los estudios de laboratorio presentes en esta investigación.

A mis asesores, Doctor Alfredo Toriz Palacios y el Doctor Jesús Manuel Lugo Quintal, por el apoyo, la confianza y la amistad brindada. Además, que cada día que pasé en este posgrado aprendí bastante de ustedes.

A todos mis seres queridos que durante esta pandemia se nos adelantaron: Mi papá Víctor Gomez Pareja, Primo Eduardo Cano Escamilla, Tío Modesto Escamilla Juárez, Tía Pilar Escamilla, Tío Mario Guevara y Tío Rodrigo Cano. Los llevo en mi corazón

A mi mamá y prometida, por todo el apoyo incondicional que siempre me han mostrado, la confianza y sobre todo la paciencia.

A los sinodales revisores, Doctor Ricardo Iván Álvarez Tamayo y Doctor Luis Rosales Roldan que enriquecieron la tesis con sus observaciones.

Agradezco sin duda a los técnicos que laboran en los diferentes laboratorios externos, por todas las caracterizaciones.

## LISTA DE PALABRAS

---

|                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SnPc                    | ftalocianina de estaño                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| MgPc                    | ftalocianina de magnesio                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| ZnPc                    | ftalocianina de zinc.                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| CoPc                    | ftalocianina de cobalto.                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| PbPc                    | ftalocianina de plomo.                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| FePc                    | ftalocianina de hierro.                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| NiPc                    | ftalocianina de nickel.                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| CuPc                    | ftalocianina de cobre.                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| LiPc                    | ftalocianina de litio.                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| CO <sub>2</sub>         | dióxido de carbono.                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Pa                      | pascal.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| KGy                     | se define como la absorción de un julio de energía de radiación por kilogramo de materia.                                                                                                                                                                                                                                 |
| °C                      | Grados centígrados.                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| MPc                     | Metaloftalocianina.                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Técnicas instrumentales | Los métodos instrumentales son métodos analíticos que se basan en la medida de las propiedades físicas de los analitos (conductividad, potencial de electrodo, absorción o emisión de luz, relación carga/masa, fluorescencia) para: La determinación cuantitativa o cualitativa de los analitos: métodos no separativos. |
| FE-SEM                  | Por sus siglas en ingles Field effect – scanning electron microscopy (Microscopio electrónico de barrido por efecto de campo)                                                                                                                                                                                             |
| USP                     | Por sus siglas en ingles Ultrasonic Spray Pyrolysis (Espray pirolisis ultrasónico)                                                                                                                                                                                                                                        |

# ÍNDICE GENERAL

|                                                                                                                         | #Pág. |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| AGRADECIMIENTOS                                                                                                         | iii   |
| LISTA DE PALABRAS                                                                                                       | iv    |
| LISTA DE FIGURAS                                                                                                        | vii   |
| LISTA DE TABLAS                                                                                                         | ix    |
| RESUMEN                                                                                                                 | x     |
| ABSTRACT                                                                                                                | xi    |
| INTRODUCCIÓN                                                                                                            | 1     |
| CAPITULO 1: PROPÓSITO Y ORGANIZACIÓN                                                                                    | 4     |
| 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA                                                                                          | 4     |
| 1.2 OBJETIVO GENERAL                                                                                                    | 9     |
| 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS                                                                                               | 9     |
| 1.4 PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN                                                                                          | 10    |
| 1.5 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN                                                                                   | 10    |
| 1.6 ALCANCES Y LIMITACIONES                                                                                             | 11    |
| 1.7 ORGANIZACIÓN DEL ESTUDIO                                                                                            | 12    |
| CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO                                                                                               | 14    |
| 2.1 FTALOCIANINAS Y SUS PROPIEDADES                                                                                     | 14    |
| 2.1.1 ORIGEN Y DESCUBRIMIENTO DE LAS FTALOCIANINAS                                                                      | 14    |
| 2.1.2 PROPIEDADES DE LAS FTALOCIANINAS                                                                                  | 17    |
| 2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA, ÓPTICA Y ELÉCTRICA PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LAS FTALOCIANINAS | 19    |
| 2.2.1 ESPECTROMETRÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)                                                                      | 19    |
| 2.2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)                                                      | 22    |
| 2.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FE-SEM)                                                   | 24    |
| 2.2.4 CARACTERIZACIÓN CORRIENTE / VOLTAJE (I-V)                                                                         | 26    |
| 2.3 TRANSPORTE DE CARGA                                                                                                 | 27    |
| 2.3.1 CONTACTOS METAL-SEMICONDUCTOR ORGÁNICO                                                                            | 28    |
| 2.3.2 MECANISMOS SCHOTTKY                                                                                               | 29    |
| 2.3.3 HETEROUNIONES                                                                                                     | 33    |
| CAPÍTULO 3: ESTADO DEL ARTE                                                                                             | 34    |
| 3.1 DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR (CVD)                                                                                | 35    |
| 3.2 EVAPORACIÓN TÉRMICA O SUBLIMACIÓN                                                                                   | 37    |
| 3.3 EROSIÓN CATÓDICA EN RADIO FRECUENCIA (RF-SPUTTERING)                                                                | 38    |
| 3.4 ESPRAY PIROLISIS                                                                                                    | 41    |
| CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA                                                                                                 | 44    |

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN                                                                                   | 44 |
| 4.2 HIPÓTESIS                                                                                                    | 45 |
| 4.3 DISEÑO DEL SISTEMA DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE FTALOCIANINAS EMPLEANDO LA TÉCNICA DE USP            | 45 |
| 4.4 PROCESO DE LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS                                                                         | 47 |
| 4.5 COMPUESTO DE FTALOCIANINA (PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES)                                                    | 51 |
| 4.6 PREAPRACIÓN DE LAS MUESTRAS                                                                                  | 51 |
| 4.7 DISEÑO EXPERIMENTAL                                                                                          | 54 |
| 4.8 ANÁLISIS DE DATOS                                                                                            | 54 |
| CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS FTALOCIANINAS: NiPc, NbPc, F <sub>16</sub> FePc Y F <sub>16</sub> MnPc | 56 |
| 5.1 FTALOCIANINA DE NÍQUEL (NiPc)                                                                                | 56 |
| 5.1.1 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)                                              | 56 |
| 5.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO - FE-SEM                                            | 58 |
| 5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)                                                            | 59 |
| 5.1.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: CURVAS CORRIENTE-VOLTAJE (CURVAS I-V)                                           | 61 |
| 5.2 FTALOCIANINA DE NIOBIO (NbPc)                                                                                | 64 |
| 5.2.1 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)                                              | 64 |
| 5.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FE-SEM)                                            | 66 |
| 5.2.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)                                                            | 67 |
| 5.2.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: CURVAS CORRIENTE-VOLTAJE (CURVAS I-V)                                           | 68 |
| 5.3 FTALOCIANINA PERFLUORADA DE HIERRO (F <sub>16</sub> FePc)                                                    | 72 |
| 5.3.1 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)                                              | 72 |
| 5.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FE-SEM)                                            | 74 |
| 5.3.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)                                                            | 75 |
| 5.3.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: CURVAS CORRIENTE-VOLTAJE (CURVAS I-V)                                           | 76 |
| 5.4 FTALOCIANINA PERFLUORADA DE MANGANESO (F <sub>16</sub> MnPc)                                                 | 80 |
| 5.4.1 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)                                              | 80 |
| 5.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO - FE-SEM                                            | 82 |
| 5.4.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)                                                            | 83 |
| 5.4.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: CURVAS CORRIENTE-VOLTAJE (CURVAS I-V)                                           | 85 |
| CONCLUSIÓN                                                                                                       | 88 |
| TRABAJO A FUTURO                                                                                                 | 89 |
| ANEXOS                                                                                                           | 90 |
| REFERENCIAS                                                                                                      | 99 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                | <b># Pág.</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Figura 1 Técnicas de espray pirolisis.                                                                                                                                         | 6             |
| Figura 2 Molécula de ftalocianina metálica.                                                                                                                                    | 14            |
| Figura 3 Estructuras moleculares: A) ftalocianina clásica, B) subftalocininas, C) superftalocianinas, D) dímero y E) trímero.                                                  | 15            |
| Figura 4 Estructura molecular: A) Porfirina, B) agregado de un metal mediante una sal y remoción mediante acidificación.                                                       | 17            |
| Figura 5 Esquema básico de la técnica de espectrofotometría UV-Vis.                                                                                                            | 21            |
| Figura 6 Montaje básico para desarrollar un espectroscopio mediante transformada de Fourier.                                                                                   | 24            |
| Figura 7 Esquema básico de un equipo de microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM).                                                                       | 26            |
| Figura 8 Esquema de bandas para la barrera de potencial.                                                                                                                       | 29            |
| Figura 9 Esquema de los diagramas de bandas de la unión metal-semiconductor tipo n.                                                                                            | 31            |
| Figura 10 Diagrama de bandas de la unión metal semiconductor tipo p.                                                                                                           | 32            |
| Figura 11 A) Equipo CVD y B) esquema básico seccionado del sistema CVD.                                                                                                        | 35            |
| Figura 12 Esquema de funcionamiento de la técnica de evaporación térmica.                                                                                                      | 37            |
| Figura 13 Equipo de RF-Sputtering.                                                                                                                                             | 40            |
| Figura 14 Esquema básico de A) espray pirolisis y B) espray pirolisis ultrasónico.                                                                                             | 42            |
| Figura 15 Esquema básico del sistema USP.                                                                                                                                      | 47            |
| Figura 16 Esquema básico de los cortes A) oblea de silicio y B) porta objetos.                                                                                                 | 48            |
| Figura 17 Pruebas de solubilidad.                                                                                                                                              | 51            |
| Figura 18 Sustratos de silicio con escalón de cinta kapton.                                                                                                                    | 52            |
| Figura 19 Esquema básico de la heteroestructura híbrida obtenida.                                                                                                              | 53            |
| Figura 20 Espectros de FTIR de las películas Si-P/NiPc: a) Sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico 125°C                                                          | 57            |
| Figura 21 Micrografía FE-SEM de las películas delgadas de Si-p/NiPc: a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico de 125°C.                                         | 59            |
| Figura 22 a) Espectro de absorción y b) grafica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ de las películas delgadas de vidrio/NiPc sin tratamiento y con tratamiento térmico a 125°C. | 61            |
| Figura 23 Curvas de corriente vs voltaje de la heteroestructura Ni(500nm)/Si-p(um)/NiPc(100-200nm)/Ni(500nm): a) sin luz y b) con luz                                          | 62            |

|                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 24 Log I vs Log V de la heteroestructura Ni(500 nm)/Si-p(270 um)/NiPc( 100-200nm)/Ni(500nm) en oscuridad                                                                                          | 63 |
| Figura 25 Espectros de FTIR de las películas Si-P/NbPc: a) Sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico 125°C                                                                                    | 65 |
| Figura 26 Micrografía FE-SEM de las películas delgadas de Si-p/NbPc: a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico de 125°C                                                                    | 66 |
| Figura 27 a) Espectro de absorción y b) grafica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ de las películas delgadas de vidrio/NbPc sin tratamiento y con tratamiento térmico a 125°C                            | 68 |
| Figura 28 Curvas I-V de las heteroestructuras Ni(500nm)/Si-p(um)/NbPc( 100-200nm)/Ni(500nm) con y sin tratamiento térmico a 125 °C en condiciones de : a) ausencia de luz y b) con luz.                  | 69 |
| Figura 29 Log I vs Log V de la heterounión Ni(500nm)/Si-p(um)/NbPc( 100-200nm)/Ni(500nm) en oscuridad.                                                                                                   | 71 |
| Figura 30 Espectros de FTIR de las películas Si-P/F <sub>16</sub> FePc: a) Sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico a 125°C                                                                  | 73 |
| Figura 31 Micrografía FE-SEM de las películas delgadas de Si-p/F <sub>16</sub> FePc: a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico de 125°C                                                    | 74 |
| Figura 32 a) Espectro de absorción y b) grafica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ de las películas delgadas de vidrio/F <sub>16</sub> FePc sin tratamiento y con tratamiento térmico a 125°C.           | 76 |
| Figura 33 Curvas I-V de las heteroestructuras Ni(500nm)/Si-p(um)/ F <sub>16</sub> FePc (100-200nm)/Ni(500nm) con y sin tratamiento térmico a 125 °C en condiciones de : a) ausencia de luz y b) con luz. | 78 |
| Figura 34 Log I vs Log V de la heterounión Ni(500nm)/Si-p(270 um)/F <sub>16</sub> FePc( 100-200nm)/Ni(500nm) en oscuridad                                                                                | 79 |
| Figura 35 Espectros de FTIR de las películas Si-P/F <sub>16</sub> MnPc: a) Sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico a 125°C                                                                  | 81 |
| Figura 36 Micrografía FE-SEM de las películas delgadas de Si-p/F <sub>16</sub> MnPc: a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico a 125°C                                                     | 82 |
| Figura 37 a) Espectro de absorción y b) grafica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ de las películas delgadas de vidrio/F <sub>16</sub> MnPc sin tratamiento y con tratamiento térmico a 125°C.           | 84 |
| Figura 38 Curvas I-V de las heteroestructuras Ni(500nm)/Si-p(um)/F <sub>16</sub> MnPc (100-200nm)/Ni(500nm) con y sin tratamiento térmico a 125 °C en condiciones de : a) ausencia de luz y b) con luz.  | 86 |
| Figura 39 Log I vs Log V de la heterounión Ni(500nm)/Si-p(270 um)/F <sub>16</sub> MnPc( 100-200nm)/Ni(500nm) en oscuridad.                                                                               | 87 |

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                                                                                                                      | <b># Pág.</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Tabla 1 Ventajas y desventajas de las diferentes técnicas de spray pirolisis.                                                                                                        | 8             |
| Tabla 2 Nomenclatura de las heteroestructuras híbridas.                                                                                                                              | 53            |
| Tabla 3 Posición de los picos obtenidos por la técnica de FT-IR de las películas delgadas de NiPc en ausencia de tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 125 °C.             | 58            |
| Tabla 4 Espesores y valores de energía del gap (Eg) de las películas de vidrio/NiPc sin tratamiento y con tratamiento térmico.                                                       | 61            |
| Tabla 5 Posición de los picos obtenidos por la técnica de FT-IR de las películas de Si-p/NbPc sin y con tratamiento térmico.                                                         | 65            |
| Tabla 6 Espesores y valores de energía del gap (Eg) de las películas de vidrio/NbPc sin tratamiento y con tratamiento térmico a 125 °C.                                              | 68            |
| Tabla 7 Posición de los picos obtenidos por la técnica de FT-IR de las películas de Si-p/F <sub>16</sub> FePc en ausencia de tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 125 °C. | 73            |
| Tabla 8 Espesores y valores de energía del gap (Eg) de las películas de vidrio/F <sub>16</sub> FePc con y sin tratamiento térmico a 125 °C.                                          | 76            |
| Tabla 9 Posición de los picos obtenidos por la técnica de FT-IR de las películas de Si-p/F <sub>16</sub> MnPc con y sin tratamiento térmico a 125 °C.                                | 81            |
| Tabla 10 Espesores y valores de energía del gap (Eg) de las películas de vidrio/F <sub>16</sub> MnPc sin y con tratamiento térmico a 125 °C.                                         | 85            |

## RESUMEN

---

En el estudio de ftalocianinas, la industria biomédica y electrónica ha generado avances significativos, esto a partir de la elucidación final de la estructura por Linstead. Las ftalocianinas lograron un éxito notable como estructuras modelo en estudios teóricos y experimentales orgánicos y fisicoquímicos, así también en aplicaciones como colorantes. Las ftalocianinas son compuestos útiles para el desarrollo de semiconductores orgánicos, sensores químicos, cristales líquidos, catalizadores, transistores orgánicos de película delgada, celdas solares sensibilizadas con colorantes. Considerando el objetivo principal de esta investigación, el trabajo se desarrolló en dos etapas, en la primera se realizó el estudio de la técnica de depósito spray pirolisis ultrasónica (ultrasonic spray pyrolysis, USP) con un equipo adquirido comercialmente y uno fabricado por nosotros; la finalidad fue obtener películas delgadas de ftalocianinas uniformes y reproducibles. En la segunda etapa, se realizaron las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de ftalocianinas mediante las técnicas de caracterización: microscopía electrónica de barrido de efecto de campo (field effect – scanning electron microscopy, FE-SEM), espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y mediciones de corriente - voltaje (curvas I-V).

## ABSTRACT

---

In the study of phthalocyanines, the biomedical and electronic industries have generated significant advances, from the final elucidation of the structure by Lin instead. Furthermore, the phthalocyanines achieved remarkable success as model structures in organic and physicochemical theoretical and experimental studies and colorant applications. In addition, phthalocyanines are valuable compounds for developing organic semiconductors, chemical sensors, liquid crystals, catalysts, organic thin-film transistors, and dye-sensitized solar cells. By considering the study of phthalocyanines the main topic of this research, the work was developed in two steps. In the first step, the study of the ultrasonic pyrolysis (USP) spray deposit technique was developed employing commercial equipment and then manufactured by us. This step aims to deposit uniform and reproducible phthalocyanine thin films. In the second step, the phthalocyanine thin films' morphological, optical, and electrical properties were studied. The techniques employed in the study of morphological, optical, and electrical properties are the following: field effect scanning electron microscopy (FE-SEM), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and current-voltage (I-V) measurements.

# INTRODUCCIÓN

---

Actualmente, el uso de compuestos orgánicos para dispositivos optoelectrónicos está bajo una intensiva investigación principalmente en sus propiedades ópticas, estructurales y eléctricas [1]–[3]. Recientemente, la familia de las ftalocianinas han sido objeto de estudio para aplicaciones optoelectrónicas[4], debido a la estabilidad química y térmica que poseen, la compatibilidad con sustratos flexibles y el bajo costo de fabricación. Por estas razones, la familia de ftalocianinas tales como SnPc [5], MgPc [6], ZnPc [7], CoPc [8], PbPc [9], CuPc [10] y FePc [11] ha atraído un gran interés para su aplicación en diferentes áreas, como las celdas solares orgánicas [12], los transistores de efecto de campo [13], los diodos orgánicos emisores de luz y la terapia fotodinámica [14].

La mayoría de las ftalocianinas sin sustituyentes son semiconductores orgánicos del tipo p, las cuales son consideradas como candidatas en el desarrollo de dispositivos semiconductores electrónicos debido a los valores de movilidad relativo; entre los cuales, se tienen los de NiPc, ZnPc y PbPc en  $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [15],  $7.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [16], y de  $3 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [17], respectivamente, por mencionar algunos.

Comúnmente, las películas delgadas de ftalocianinas son depositadas mediante la técnica de evaporación térmica, con la cual se obtienen películas delgadas uniformes con propiedades físicas destacadas. Entre los trabajos que han reportado el uso de esta técnica, destaca el que realizó Neghabi *et al.* [18], en el que se reportan resultados sobre las propiedades estructurales y ópticas de las películas de NiPc, después de que fueron sometidas a un tratamiento térmico en un rango de temperatura entre 70 a 150 °C. Los autores presentan en los resultados un aumento en la orientación cristalina de las películas de NiPc, el cual es atribuido al aumento en la temperatura del tratamiento térmico. Por otro lado, Darwish y colaboradores. [19] emplearon la técnica de evaporación térmica para estudiar el efecto de la irradiación gamma en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas en las películas delgadas de NiPc a temperatura ambiente y a una presión de  $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ . Los autores reportan la dependencia entre la dosis de radiación gamma de hasta 300 KGy y la banda de energía prohibida, la cual es atribuida al desorden estructural conforme aumenta las dosis de

irradiación. Sin embargo, Mohammed *et al.* [20] observaron un cambio de fase  $\alpha$ -policristalina a una fase  $\beta$ -cristalina en películas de NiPc depositadas sobre sustratos de vidrio mediante evaporación térmica en un rango de temperatura entre 27 a 177 °C. Cabe resaltar que Leng *et al.* [21], mencionan que la técnica de espray pirolisis es particularmente fácil, efectiva, altamente escalable, y de bajo costo; además que ofrece un potencial significativo para el diseño racional y la síntesis de varios compuestos. Considerando las cualidades mencionadas anteriormente, la técnica de espray pirolisis ultrasónico (USP) es utilizada para depositar materiales en película delgada a un costo menor comparada con otras técnicas de depósito tales como la pirolisis por pulverización y la evaporación térmica.

Uno de los principales problemas para el depósito de ftalocianinas no sustituidas se debe a su baja solubilidad en solventes. Según Fatemeh Ghani y colaboradores [22], reportan la baja solubilidad de diferentes ftalocianinas en 20 diferentes solventes convencionales, líquidos, iónicos y ácidos. La baja solubilidad provoca una limitación en el uso de técnicas de depósito, dejando fuera varias técnicas como: espray pirolisis, recubrimiento por inmersión (Dip-coating), recubrimiento por centrifugado (spin-coating), recubrimiento por goteo (drop coating), por mencionar algunas. La solución a este problema es sintetizar nuevas ftalocianinas llamadas sustituidas, agregando átomos de flúor en la mayoría de los casos para hacerlas solubles en algunos solventes. Dado que se realiza una sustitución en el macrociclo de la ftalocianina, este provoca cambios en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas.

En este trabajo, se propone la obtención de heteroestructuras mediante la implementación de un sistema alternativo de depósito de películas delgadas de ftalocianinas solubles/insolubles sobre sustratos de vidrio y silicio; empleando la técnica de espray pirolisis ultrasónico (USP). Las películas delgadas de ftalocianinas son depositadas sobre sustratos de vidrio y Si-p a una temperatura de sustrato de 50 °C con una cantidad de atomización constante de 150 cm<sup>3</sup>/H y sometidas a un tratamiento térmico posterior al depósito a una temperatura de recocido de 125 °C. Las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de ftalocianinas son investigadas en función de la temperatura de recocido mediante las siguientes técnicas: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR),

microscopio electrónico de barrido de efecto de campo (FE-SEM), espectroscopía UV-Vis y mediciones de corriente-voltaje (I-V); con la finalidad de comprobar que el sistema alternativo de depósito es funcional, reproducible, escalable y de bajo costo.

# **CAPÍTULO 1**

## **PROPÓSITO Y ORGANIZACIÓN**

---

En el presente capítulo abordaremos el planteamiento del problema de la presente tesis, resaltando el interés en los procesos de depósito de compuestos orgánicos como las ftalocianinas. Actualmente, los métodos para la obtención de películas delgadas de ftalocianinas requieren de una infraestructura robusta; así como el uso de grandes cantidades de energía dentro del proceso de formación; diversas técnicas de depósito utilizadas en la obtención de películas delgadas de ftalocianinas, se ven limitadas ante el uso de compuestos solubles. Por ello, serán presentadas las variantes de la técnica de depósito de “spray pirolisis ultrasónico” (USP), así como las ventajas que estas presentan.

### **1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

El compuesto denominado ftalocianina (Pc) fue observado por primera vez como un subproducto altamente coloreado en la conversión química de algunos derivados de benceno orto-di-sustituidos, por Braun and Tcherniac (1907) en Industrias Químicas Imperial (Imperial Chemical Industries, ICI), [23]–[25]. El potencial de las Pc como pigmentos fue inmediatamente reconocido por los trabajadores de ICI, que comenzaron con la fabricación de ftalocianinas de cobre en 1935 utilizando el nombre comercial “Monastral azul”; a partir de esta fecha se comenzó a realizar ftalocianinas con diferentes elementos químicos obteniendo 95 tipos de ftalocianinas.

Las ftalocianinas son una clase de semiconductores orgánicos, cuyas propiedades eléctricas han atraído la atención de investigadores, debido al gran potencial de aplicaciones en dispositivos electrónicos, que incluyen sensores de diferentes tipos; así como otras aplicaciones en el área de la medicina. Muchas metaloftalocianinas (MPcs) exhiben propiedades fotovoltaicas, foto-conductivas y de óptica no lineal, lo cual las hace muy interesantes en aplicaciones optoelectrónicas; así como en la conversión de la energía, tal

como lo demuestran los trabajos relacionados con las ftalocianinas de cobre (CuPc) [26]–[30], de Litio (LiPc) [31], de plomo (PbPc) y de zinc (ZnPc) [32], entre otras. Las MPcs son generalmente estables y pueden ser depositadas en forma de película delgada por medio de evaporación térmica sin que sufran algún tipo de descomposición. Las películas presentan comportamiento de semiconductor de banda indirecta y su conductividad eléctrica se ve afectada por la presencia de varios gases, como el metanol, acetona, dióxido de carbono [21], [33]–[35], etc.

Teniendo en cuenta el uso extenso de MPcs en dispositivos opto-electrónicos, los procesos básicos de conducción eléctrica no son conocidos a detalle; ya que dependen de muchos factores; incluyendo la naturaleza química de las ftalocianinas, las fases de los materiales, el espesor de la película, así como el metal incluido en el macrociclo de las ftalocianinas, entre otros. Sin embargo, el factor limitante en el uso de los compuestos orgánicos mencionados anteriormente es el método de depósito.

Los métodos de depósitos poseen limitantes, por ejemplo: la sublimación, requiere de un equipo capaz de alcanzar altas temperaturas, debido al uso de filamentos que son indispensables para el inicio de proceso de depósito (tungsteno =1600 °C ó Manganeso = 1200 °C), de lograr un alto vacío ( $5 \times 10^{-5}$  mbar), el compuesto a depositar (ftalocianina) no se degrade a altas temperaturas, y el sustrato a utilizar como soporte sea capaz de soportar grandes cantidades de energía sin cambiar sus propiedades físicas. Cabe mencionar que esta técnica es la más cara de todas, debido a la necesidad de generar un alto vacío y energía requerida en el inicio de la sublimación, sin mencionar, el proceso de limpieza posterior a los depósitos, dificultando sublimar los compuestos orgánicos. Sin embargo, es la técnica más utilizada debido a que no está limitada a alguna ftalocianina, ya que solo se necesita llegar a la temperatura de sublimación y en el proceso de evaporación alcanzar mayor grado de pureza del que podríamos lograr con un proceso de síntesis.

Las sublimadoras son regularmente utilizadas en los centros de investigación para el depósito de contactos metálicos en dispositivos optoelectrónicos, logrando un grado de pureza del 99.999% en los depósitos; por lo que, al realizar depósitos de ftalocianinas, la pureza en los

contactos metálicos podría verse comprometida; ya que borrar el rastro de polvo en el equipo de sublimación resultaría prácticamente imposible. Actualmente en el estado de Puebla, solo el centro de investigación en dispositivos semiconductores (CIDS) de la BUAP permite realizar depósitos por esta técnica; y los costos por área de 4 pulgadas ronda de 500 a 1000 pesos mexicanos si se usa o no nitrógeno líquido (El nitrógeno líquido ayuda a mantener una temperatura baja en los componentes del equipo, logrando así una óptima operación evitando sobre calentamiento).

Los métodos de depósito tales como el spray pirolisis (SP), el dip coating, el spin coating y el drop coating, requieren que el compuesto sea soluble en algún solvente, y el sustrato a utilizar no se vea afectado por el solvente. Es por ello, que optamos por utilizar el método de SP innovando en la etapa de nebulización del soluto; alcanzando depósitos de compuestos orgánicos sobre sustratos con un límite de temperatura de 50 °C.

Con la presente modificación, la solución empleada en el depósito puede o no ser soluble, por lo que, al alcanzar la dispersión del polvo utilizado en el depósito con el solvente; se obtendría un depósito sin modificar sus características. Leng *et al.* [36], estudiaron las variantes del método de SP y reportaron las características de las variantes como se muestra en la figura 1.

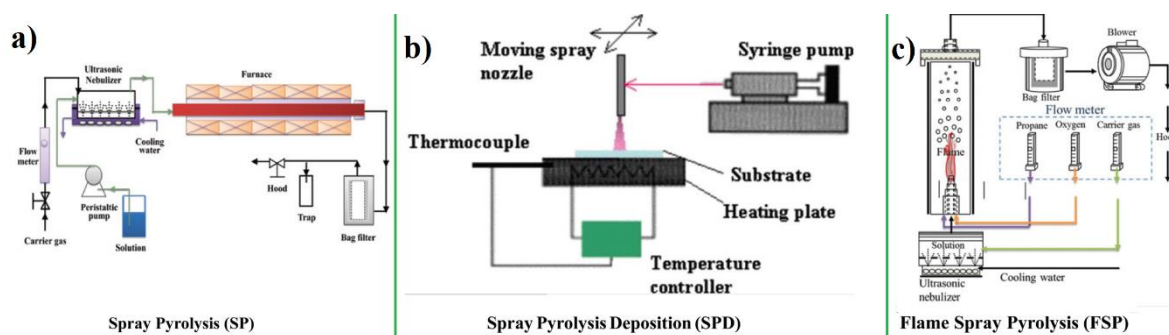


Figura 1 Técnicas de spray pirolisis [36]

En la figura 1(a), se presenta un esquema que representa el método de SP, donde se describe el viaje que realiza la solución (el compuesto a depositar debe de ser soluble en el solvente a utilizar) a través de un conducto con un flujo de gas de arrastre (Nitrógeno, Argón). En la

figura 1(b) se representa el método de depósito de espray pirolisis por pulverización (SPD); la cual requiere que el compuesto (orgánico/inorgánico) sea soluble, dado que la solución se localiza en un recipiente, y este a su vez viaja a través de un sistema de mangueras gracias a una bomba mecánica. La bomba ejercerá presión sobre una boquilla con orificios micrométricos similar a una coladera, provocando una nebulización en toda la cámara hasta llegar al sustrato que se encuentra en una cama caliente; alcanzando temperaturas que depende del tipo de sustrato utilizado y el compuesto orgánico a depositar (en algunos compuestos ronda alrededor de 500 °C). Por último, en la figura 1(c), representa el método de depósito de pirolisis por aspersión de flama (FSP); el método de depósito emplea tres diferentes gases tales como: propano, oxígeno y un gas de arrastre (Nitrógeno). Para realizar el proceso de depósito, La solución es dispersada por el nebulizador y se mueve gracias al gas de arrastre (Nitrógeno), la nebulización producida lleva el compuesto a depositar, el cual entra en contacto con una flama producto de la combinación de los gases (propano y oxígeno) antes mencionados; Finalmente, la solución que fue calentada pasa a través de un filtro (A 38/40 filter insert 0.8  $\mu\text{m}$ ) y luego hacia una sopladora que permite llevar el compuesto a ser depositado sobre un sustrato.

Al considerar los métodos de depósito mencionados anteriormente, es indispensable que el compuesto orgánico/inorgánico a depositar sea soluble; debido a que el compuesto debe viajar a través de una red de conductos hasta llegar al sustrato donde se depositara la película delgada.

La tabla 1 muestra un resumen de las ventajas y desventajas de las variantes del método de depósito de SP, por lo que optamos por utilizar el método de depósito de SP por su bajo costo y flexibilidad en los materiales, para implementarlo un sistema alternativo de depósito con la finalidad de obtener una nebulización controlada.

*Tabla 1 Ventajas y desventajas de las diferentes técnicas de spray pirolisis.*

| <b>MÉTODO DE DEPÓSITO</b> | <b>VENTAJAS</b>                                                                                                                                                                     | <b>DESVENTAJAS</b>                                                                                              |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>SP</b>                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Procesos continuos</li> <li>• Alta eficiencia</li> <li>• Bajo costo</li> <li>• No necesitas vacío</li> <li>• Altas temperaturas</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja cristalinidad</li> <li>• Baja densidad de la película.</li> </ul> |
| <b>SPD</b>                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajo costo de producción</li> <li>• Alta eficiencia</li> <li>• No necesita vacío</li> </ul>                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja cristalinidad</li> <li>• Poco reproducible</li> </ul>             |
| <b>FSP</b>                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Composición uniforme</li> <li>• Proceso continuo</li> <li>• Altas temperaturas</li> <li>• Alta cristalinidad</li> </ul>                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajo control del proceso</li> <li>• Baja reproducibilidad</li> </ul>   |

En la Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla (UPAEP), iniciamos el desarrollo e implementación de un sistema de depósito de películas delgadas de ftalocianinas utilizando el método de SP adicionando un piezoeléctrico ultrasónico, con el objetivo de tener reproducibilidad, procesos continuos y bajos costos de producción. Se realizó la caracterización de las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de ftalocianinas con interfaz metálica solubles y no solubles. El reto planteado es lograr depósitos de películas delgadas de ftalocianinas solubles y no solubles por la técnica de USP a bajo costo y sin necesidad de equipos con aditamentos especiales. Es la primera vez que se presenta una investigación de este estilo en la universidad. El desarrollo de esta tesis requiere de realizar una vinculación con la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) y el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) y así lograr el acceso a la

infraestructura necesaria para realizar las caracterizaciones morfológicas, ópticas y eléctricas, de diferentes ftalocianinas como: Ftalocianina de níquel (NiPc), ftalocianina de perfluorada de hierro (FePcF<sub>16</sub>), ftalocianina perfluorada de manganeso (MnPcF<sub>16</sub>) y ftalocianina de niobio (NbPc); Se decidió utilizar estas ftalocianinas debido la cantidad de material excedente de estos compuestos. Las ftalocianinas se depositaron en forma de películas delgadas sobre sustratos de vidrio y silicio tipo p, por el método de USP y se estudiaron e investigaron las características interfaciales entre el semiconductor orgánico e inorgánico particularmente el silicio; así como las propiedades eléctricas de las películas nanoestructuradas en heteroestructuras Metal-Semiconductor (MS).

## **1.2 OBJETIVO GENERAL**

Diseñar e implementar un sistema de depósito alternativo utilizando la técnica de USP, que permita la elaboración de heteroestructuras con películas delgadas de ftalocianinas (NiPc, F<sub>16</sub>FePc, F<sub>16</sub>MnPc y NbPc) solubles e insolubles.

## **1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- i. Realizar una revisión bibliográfica sobre los métodos de depósito de ftalocianinas
- ii. Diseñar un sistema de depósito que utilice la técnica de USP en compuestos orgánicos solubles e insolubles.
- iii. Implementar el sistema de depósito mediante el crecimiento de películas delgadas de NiPc, F<sub>16</sub>FePc, F<sub>16</sub>MnPc, y NbPc sobre sustratos de vidrios y silicio.
- iv. Corroborar la reproducibilidad de las películas delgadas de ftalocianinas de NiPc, F<sub>16</sub>FePc, F<sub>16</sub>MnPc, y NbPc obtenidas con el sistema de depósito.
- v. Caracterizar las propiedades morfológicas, ópticas, eléctricas de las películas delgadas de ftalocianinas obtenidas.
- vi. Fabricar una heteroestructura (metal/silicio/ftalocianina/metal) de películas delgadas de ftalocianinas y metal (metal-semiconductor).
- vii. Analizar los resultados de las características morfológicas, ópticas, y eléctricas obtenidas de la heteroestructura.

- viii. Mostrar que el sistema propuesto en esta investigación es capaz de realizar depósitos de compuestos de ftalocianina a bajo costo.

#### **1.4 PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN**

¿Cuál es el rendimiento de los compuestos (solubles – insolubles) en el depósito por USP?

¿Cuál es el impacto en la reducción de costos de producción de películas delgadas de ftalocianinas obtenidas por medio del método de USP?

¿Cuál es la diferencia en la calidad de resultados de las técnicas instrumentales de las películas delgadas de ftalocianinas por la técnica de USP con respecto a otras técnicas de depósito?

¿Qué impacto tendrá la implementación del sistema de dispositivo de USP en el número de personas que realizarían depósitos de compuestos orgánicos insolubles?

#### **1.5 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

La presente tesis de investigación se enfoca en el desarrollo de un sistema alternativo de depósito de películas delgadas de ftalocianinas solubles o insolubles, la reproducibilidad, el bajo costo de fabricación/operación, y la fácil manipulación del sistema. Es por ello que el propósito de esta tesis determinará la importancia del método de depósito de USP, para la obtención de películas delgadas de ftalocianinas; así como la reducción de costos de fabricación. La ejecución de este trabajo constituye un aporte, demostrando la ineludible realidad de las ventajas de la implementación de un sistema de USP y la necesidad de incorporarlas en los laboratorios nacionales. En esta investigación se realizaron las caracterizaciones de las películas delgadas depositadas por USP tales como: UV-Vis, FTIR, FE-SEM y curvas I-V, con la finalidad de alcanzar el objetivo general y los objetivos específicos de la presente tesis. Además de analizar si el sistema implementado es capaz de

competir con otros métodos de depósito más sofisticados y de altos costos de operación. Esto se traduce en un beneficio a la comunidad científica, resolviendo el problema fundamental de las ftalocianinas que son depositadas por otros métodos de depósito.

## **1.6 ALCANCES Y LIMITACIONES**

### **ALCANCES**

En el presente trabajo de tesis, se pretende tener como alcances: la fabricación de un sistema de depósito alternativo de USP para el depósito de películas delgadas de ftalocianinas. para el depósito de películas delgadas de ftalocianinas. Así como, demostrar que a través del método de depósito por USP es posible obtener películas delgadas de compuestos orgánicos no solubles en metanol a bajo costo y con calidades similares a lo reportado en la literatura. Finalmente, caracterizar las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de: la ftalocianina de níquel (NiPc), ftalocianina de niobio (NbPc), ftalocianina perfluorada de hierro (FePcF<sub>16</sub>), ftalocianina perfluorada de manganeso (MnPcF<sub>16</sub>), comparando los resultados obtenidos con los que han sido reportados en la literatura.

### **LIMITACIONES**

En la actualidad, nuestro país cuenta con equipos de mediciones como FTIR, UV-Vis, FE-SEM, los cuales se encuentran principalmente en universidades e instituciones públicas subsidiadas por CONACYT. Es por ello, que una de las principales limitaciones en el trabajo de tesis son los convenios de trabajo con instituciones que cuentan con la infraestructura necesaria para realizar el estudio de las propiedades físicas de las películas delgadas de ftalocianinas. Otra limitante es el equipo para realizar los depósitos de ftalocianinas, ya que no existen diagramas que especifiquen a detalle los componentes electrónicos necesarios para su fabricación.

## 1.7 ORGANIZACIÓN DEL ESTUDIO

Para la elaboración de la presente tesis, fue necesario realizar una revisión bibliográfica sobre las publicaciones más recientes de películas delgadas de ftalocianinas sustituidas y no sustituidas; con la finalidad de observar los métodos de depósito más utilizados. Seguidamente, se procedió a elegir las ftalocianinas a ocupar para este estudio, como lo son: la ftalocianina de níquel (NiPc), la ftalocianina de niobio (NbPc), la ftalocianina perfluorada de hierro (FePcF<sub>16</sub>) y la ftalocianina perfluorada de manganeso (MnPcF<sub>16</sub>). Posterior a esto se inició con la fabricación del sistema de depósito por USP para realizar los depósitos de películas delgadas de ftalocianinas sobre sustratos de vidrio y silicio cristalino. Previo a los depósitos, los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza tipo Metal-Oxido-Semiconductor (MOS) [37], [38]. Las películas delgadas de ftalocianinas obtenidas fueron caracterizadas ópticamente por medio de la espectrometría de ultravioleta visible (UV-Vis) y espectrometría infrarroja (IR), caracterizadas morfológicamente por medio de la microscopia electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y caracterizadas eléctricamente por medio de las mediciones de las curvas de corriente-voltaje (curvas I-V). Siguiendo con nuestra investigación se tomarán las muestras con las mejores propiedades físicas para la fabricación de heteroestructuras mediante la técnica de sublimación. Se depositarán metales en las películas de ftalocianinas asegurando la presencia de contactos óhmicos. Por último, las heteroestructuras fueron fabricadas para las caracterizaciones eléctricas, analizando los resultados obtenidos para determinar la aplicación que se le puede dar al dispositivo obtenido.

En el capítulo uno, se presenta la introducción indicando el camino que han recorrido las ftalocianinas a lo largo de la historia, los objetivos, preguntas de investigación, justificación de la investigación, alcances y limitaciones, organización del estudio.

En el capítulo dos, se presenta la teoría utilizada en la tesis, mencionando las técnicas de caracterización morfológicas, ópticas y eléctricas utilizadas en los estudios de las propiedades físicas de las películas delgadas de ftalocianinas. Se dará a conocer información

sobre el transporte e inyección de carga, diagrama de bandas de los semiconductores orgánicos, mecanismos Shockley y dispositivos por heterouniones.

En el capítulo tres, se presenta el estado del arte, en el cual se dan a conocer las diferentes técnicas de depósito que existen para realizar depósitos de películas delgadas de compuestos orgánicos como ftalocianinas, resaltando las ventajas y desventajas de cada uno.

En el capítulo cuatro, se presenta la metodología de la investigación, en el cual se dará a conocer el diseño de la tesis, el planteamiento de la hipótesis, la preparación y selección de las muestras a estudiar, la obtención y análisis de los datos obtenidos. De igual forma, se presenta el proceso de limpieza de los sustratos utilizados, el desarrollo del sistema de depósito empleando el método de USP para los depósitos de películas delgadas de ftalocianinas y finalmente el proceso de fabricación de las heteroestructuras Ni/Si-p/Pc/Ni para las caracterizaciones eléctricas.

En el capítulo cinco encontraremos el análisis de resultados, donde se presentará los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones morfológicas, ópticas y eléctricas de la ftalocianina de níquel (NiPc), ftalocianina de niobio (NbPc), ftalocianina perfluorada de hierro ( $F_{16}FePc$ ) y la ftalocianina perfluorada de manganeso ( $F_{16}MnPc$ ).

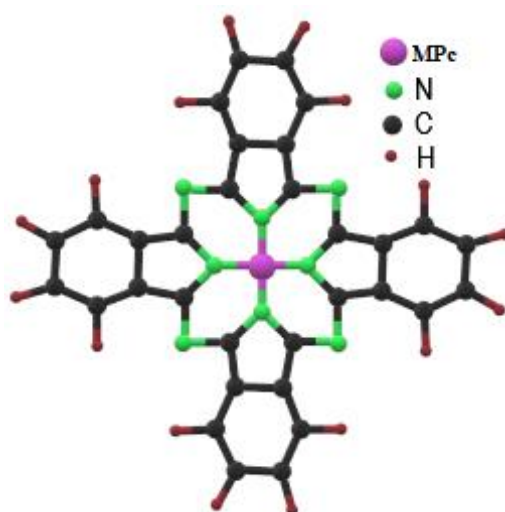
En la última sección de la tesis, se presenta las conclusiones del trabajo doctoral y los trabajos futuros.

# CAPÍTULO 2

## MARCO TEÓRICO

---

En el presente capítulo se realizará una revisión bibliográfica acerca de los compuestos orgánicos de ftalocianinas (ver figura 2), estudiando los orígenes de la síntesis y de las propiedades físico/químicas, además se revisará cada una de las técnicas requeridas para la caracterización de las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas obtenidas por la técnica de USP.



*Figura 2 Molécula de ftalocianina metálica*

### 2.1 FTALOCIANINAS Y SUS PROPIEDADES

#### 2.1.1 ORIGEN Y DESCUBRIMIENTO DE LAS FTALOCIANINAS

Las ftalocianinas se utilizaron a comienzos del siglo XX, como pigmentos tanto en la industria textil como en impresión, en la actualidad se han sintetizado diversos tipos de ftalocianinas no sustituidas y sustituidas con distintos grupos funcionales; demostrando el interés en este tipo de materiales por su estabilidad química y térmica [39], [40]. Considerando el proceso de manufactura, las ftalocianinas son de gran interés por su forma química y estructura cristalina [40], así como la variación en la coloración de un tono azul

oscuro a verde intenso, lo que permite conocer la obtención de las ftalocianinas después de su proceso de síntesis. Las propiedades semiconductoras de las ftalocianinas, les permite ser consideradas en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de película delgada.

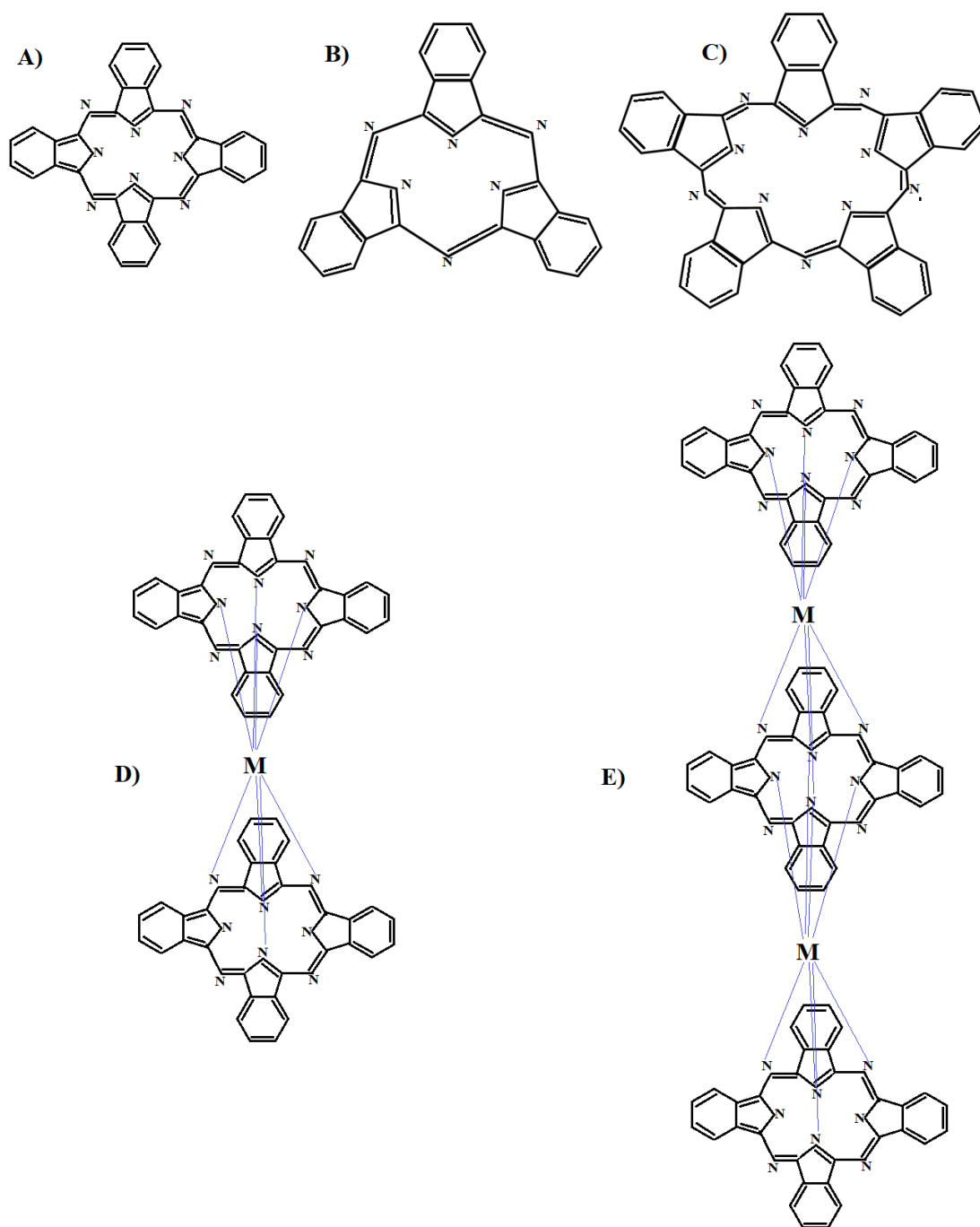


Figura 3 Estructuras moleculares: A) ftalocianina clásica, B) subftalocininas, C) superftalocianinas, D) dímero y E) trímero.

La química de coordinación del ligando ftalocianina, el cual posee usualmente una carga de -2 es extensa. Sin la intervención de un ion metálico, sólo existe el ligante libre: tetraiminoisoidolino (figura 3A). En comparación, las subftalocininas (figura 3B) y las superftalocianinas (figura 3C) compuestas por 3 y 5 subunidades iminoisoidólicas existen como complejos de  $b^{3+}$  y  $uo_2^{2+}$ , respectivamente. sin embargo, otros complejos metálicos que involucran el ligando ftalocianina son estructuras conformadas por dímeros (figura 3D) y trímeros (figura 3E) tipo sándwich en los cuales 2 o 3 unidades de ftalocianinas comparten el mismo metal.

Las ftalocianinas fueron descubiertas como compuestos altamente coloreados, como subproducto en las reacciones de conversión de algunos derivados O-1,2-benceno sustituidos. En 1907, Braun y Tcherniak fueron los primeros en observar la formación de un sólido oscuro e insoluble durante la preparación de o-cianobenzamida partiendo de ftalimida y ácido acético (ftalocianina ácida) [25]. De Diesbach y Von del Weid en 1907, observaron durante la reacción entre o- dibromobenceno con cianuro de cobre a reflujo en piridina, obtuvieron un material estable y de apariencia azul [41]. La empresa Scottish Dyes productora de ftalimida, la cual es derivada de la reacción entre anhídrido ftálico y amoníaco; observaron en 1928 la formación de impureza azul, después de filtrar y aislar la impureza se encontró que contenía hierro, debido al metal que recubría el reactor [42]. En 1934, el profesor Reginal de la universidad de Londres determino cual sería la estructura química de la molécula de ftalocianina ácida ( $H_2Pc$ ) (ver figura 4A).

Una característica de las ftalocianinas, es el anillo macrocíclico de la porfirina la cual se relaciona estructuralmente con las ftalocianinas (ver figura 4B), por lo que en el centro puede coordinar más de 70 elementos de la tabla periódica. A diferencia de las porfirinas que pueden ser encontradas en la naturaleza como la hemoglobina, clorofila y vitamina B12, las ftalocianinas son completamente sintéticas. El profesor R. P. Linstead determinó que el macrociclo presentaba comportamiento aromático debido a su arreglo plano de 18 electrones  $\pi$ , concibió el nombre de ftalocianina como la combinación del prefijo phthal, originalmente del griego naphtha (aceite de piedra) y del griego cyanine (azul) [42].

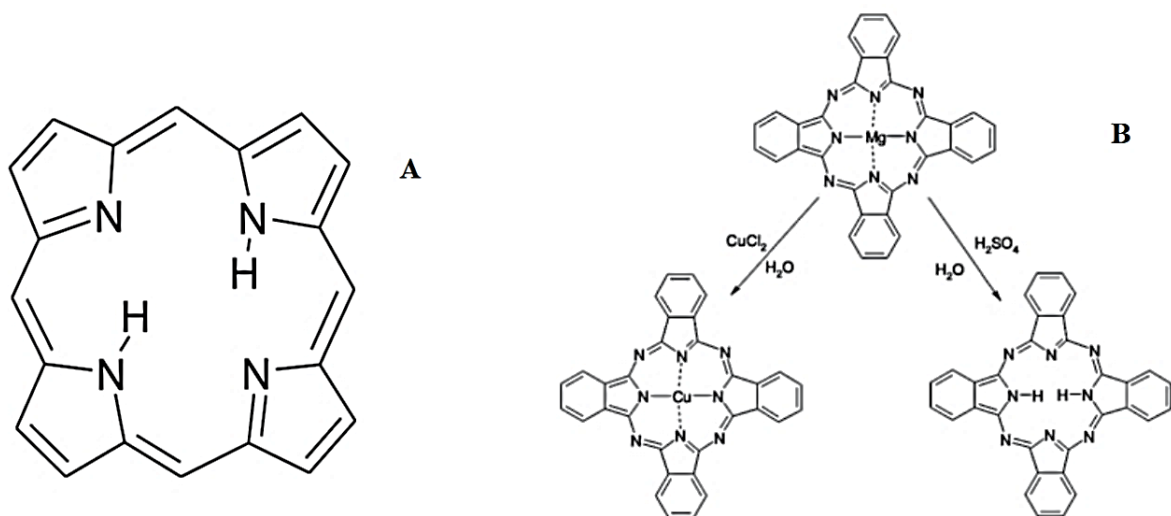


Figura 4 Estructura molecular: A) Porfirina, B) agregado de un metal mediante una sal y remoción mediante acidificación.

### 2.1.2 PROPIEDADES DE LAS FTALOCIANINAS

Las ftalocianinas están constituidas por unidades moleculares de origen orgánico o metal-orgánico que pueden ser sintetizadas individualmente y organizadas y/o polimerizadas, en una segunda etapa en algún tipo de fase condensada (cristal-liquido, película delgada, etc). Estos materiales presentan propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas no convencionales. La posibilidad de correlacionar las características estructurales de estos sistemas complejos con las propiedades observadas, así como la modificación de estas por diseño molecular a través de síntesis orgánica convencional y la facilidad de procesamiento son los puntos fuertes de este tipo de procesamiento. Por ejemplo, los materiales moleculares y polímeros de tipo conductor poseen importantes ventajas sobre los materiales inorgánicos convencionales, tales como versatilidad, capacidad de modulación, etc.; por lo que han atraído una particular atención en los últimos años. En definitiva, el desarrollo de materiales eléctricamente activos de este tipo a escala molecular es necesario para muchas aplicaciones tecnológicas como mecanismos electrónicos, células fotovoltaicas, láser, sensores ópticos, etc [43].

Un ejemplo es el actual desarrollo de las tecnologías fotónicas, que han creado la necesidad de fabricar materiales ópticos no lineales altamente efectivos cuyas propiedades son de gran

importancia en campos aplicados. Así, durante los últimos años ha crecido extraordinariamente el interés en materiales orgánicos, moleculares y polímeros para aplicaciones no lineales. Estos prometen la obtención de grandes coeficientes ópticos no lineales, conjugada con propiedades físicas definidas, y a un bajo costo [44]. Las ftalocianinas también ofrecen importantes ventajas sobre los inorgánicos en esta área, incluyendo tiempos de respuesta inferiores a los picosegundos, grandes linealidades, bajas pérdidas y pequeñas constantes dieléctricas, y el potencial de ser procesadas en guías de ondas [45]. Otras aplicaciones donde los materiales orgánicos pueden ser utilizados en el almacenamiento óptico de datos con alta densidad, holográfica, conjugación de fase, convertidores de frecuencia y generadores de segundo y tercer armónico. Mecanismos de este tipo basados en polímeros electroópticamente activos están ya dentro del mercado americano como lo es la empresa de Lumero con coeficientes electroópticos de 160 pm/W es decir, 20% más alto que materiales existentes.

En definitiva, la miniaturización de los componentes usados en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [46], entre otros, y la construcción de sistemas nanoestructurados, ha impulsado decididamente los materiales moleculares y los polímeros funcionales, dentro del campo de los materiales, hacia lo que se conoce como nanotecnología [47].

Como se ha comentado anteriormente, las ftalocianinas se han investigado con detalle durante muchos años especialmente con respecto a sus propiedades como colorantes [39], [48]. En las dos últimas décadas las ftalocianinas han resurgido debido al hecho que estos compuestos, y muchos de sus derivados, presentan propiedades físicas no convencionales de gran interés que se han extendido rápidamente de la investigación básica a campos aplicados; tales como células fotovoltaicas, electrocromismo, almacenamiento óptico de datos, colorantes para láseres, cristales líquidos, sensores químicos, y fotosensibilizadores para terapia fotodinámica [43].

Las ftalocianinas son materiales de amplio espectro, aplicables en la fabricación de mecanismos optoelectrónicos como consecuencia de las propiedades semiconductoras [49]

y ópticas no lineales [40] que poseen, por lo que presentan un gran interés científico y tecnológico. Como ya se ha mencionado, la relevancia de las ftalocianinas radica en su variedad y en la flexibilidad de su arquitectura, lo que facilita la manipulación a medida de los parámetros electro-físicos, dentro de un amplio rango, permitiendo consecuentemente modular el comportamiento optoelectrónico de estos compuestos.

Por otro lado, y enfocándose en el depósito de ftalocianinas, la insolubilidad en agua y en la mayoría de solventes, generan dificultad para su caracterización y manipulación, provocando interés por reconocer sus propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas: acorde al ion metálico presente en la cavidad del macrociclo y dependiendo de los sustituyentes periféricos y/o axiales presentes en la estructura [22]. La solubilidad es un requisito imprescindible para el aprovechamiento de las extraordinarias propiedades electrónicas de las ftalocianinas en diferentes áreas de la ciencia y la industria. Algunas ftalocianinas son solubles en solventes aromáticos de alto punto de ebullición como quinolina, triclorobenceno y benzofenona. Las solubilidades de las ftalocianinas dependen en gran medida del átomo metálico central y de los sustituyentes en la estructura [50].

## **2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA, ÓPTICA Y ELÉCTRICA PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LAS FTALOCIANINAS**

### **2.2.1 ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)**

La espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis) es una técnica de emisión de fotones, la cual utiliza radiación electromagnética de la región visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético en una longitud de onda de 380 nm y 780 nm. La radiación absorbida o transmitida por las moléculas de la muestra que deseamos medir provoca transiciones electrónicas ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) las cuales pueden ser cuantificadas. Esta técnica es utilizada para identificar grupos funcionales de moléculas, además determinar el contenido y fuerza de una sustancia.

La ley de Beer Lambert relaciona la atenuación de la luz y las propiedades del material a través del cual viaja la luz. La ley se aplica comúnmente a análisis químicos mediciones y se utiliza en la comprensión de la atenuación en la óptica física por fotones, neutrones o gases enrarecidos. en la física matemática esta ley surge como una solución de ecuaciones.

la ley de Beer declaró que la absorbancia es proporcional a las concentraciones de las especies atenuantes en la muestra de material. La derivación moderna de la ley de Beer- Lambert combina las dos leyes y correlaciona la absorbancia tanto a las concentraciones de las especies atenuantes, así como el espesor del material de muestra. Para cada longitud de onda de luz que pasa a través del espectrómetro, se mide la intensidad que pasa a través de la célula de referencia, la intensidad de la luz que pasa a través de la célula de referencia. La intensidad de la luz pasa a través de la muestra y se mide por la longitud de ondas, dado por el símbolo I.

$$\frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha \ell} = 10^{-\ell \epsilon c} = 10^{-A} \text{ para líquidos}$$

$$\frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha' \ell} = 10^{-\sigma \ell N} = 10^{-A'} \text{ Para gases}$$

Donde I1, I0, son las intensidades luminosas (entrantes salientes), A es la absorbancia, l es la longitud atravesada por la luz en el medio, c es la concentración del absorbente en el medio,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción.

La proporción de la luz es absorbida dependerá de la cantidad de moléculas que interactúa, supongamos que un tinte orgánico de color fuerte, si se trata de una solución razonable concentrada tendrá una muy alta absorbancia debido a que hay una gran cantidad de moléculas

que interactúan con la luz, sin embargo, en una solución muy diluida puede ser muy difícil ver que es de color en absoluto por lo tanto la absorbancia va ser muy baja. Suponemos

entonces que se quería comparar este colorante con un compuesto diferente, a menos que se encarguen de dejar un espacio razonable sobre cual absorbe la mayor cantidad de luz.

El espectrofotómetro UV-Vis mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de esta. Un esquema básico de la técnica de espectrofotometría UV-Vis se muestra en la figura 5 [22]. La relación directa de estas intensidades es conocida como transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). Sin embargo. La absorbancia ( $A$ ) es un término más utilizado que la transmitancia y es definida como una medida de la radiación que absorbe una muestra cuando incide sobre esta las ondas electromagnéticas; la cual se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$A = -\text{Log}(\%T)$$

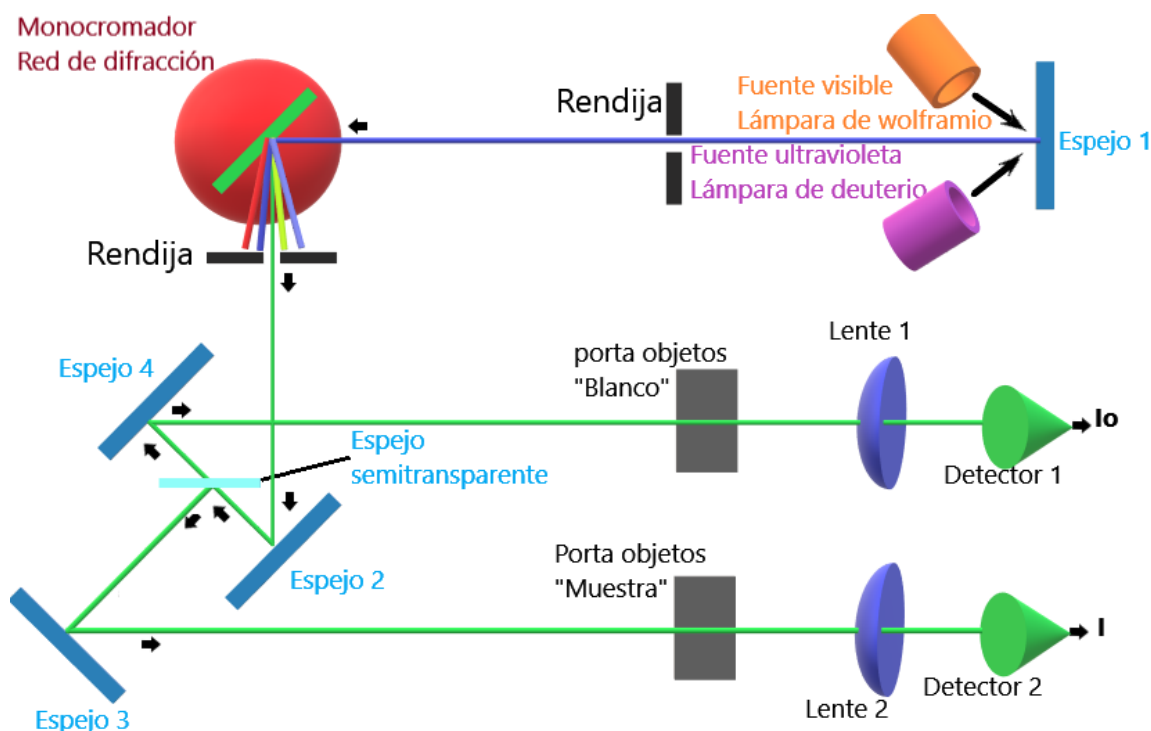


Figura 5 Esquema básico de la técnica de espectrofotometría UV-Vis.

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia/transmitancia de luz frente a una longitud de onda ( $\lambda$ ) en el rango del ultravioleta o la luz visible. Para una

sustancia determinada, la longitud de onda en la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se llama  $\lambda_{\max}$ . La relación de Tauc permite obtener la banda de energía prohibida de los materiales mediante la extrapolación de una línea, cuando el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) es considerado como cero. La relación de Tauc se puede describir por la ecuación:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $B$  es una constante que esta con relación al coeficiente de absorción,  $E_g$  es la energía óptica del gap y  $n$  es un valor que depende del tipo de transición electrónica del material; el cual puede ser  $\frac{1}{2}$  para transiciones directas permitidas,  $\frac{3}{2}$  para transiciones directas prohibidas, 2 para transiciones indirectas permitidas y 3 para transiciones indirectas prohibidas.

El tipo de compuesto orgánico utilizado en la presente tesis ha sido caracterizado ópticamente y reportado en la literatura como Khail J. Hamam *et al.* [51]. Los investigadores reportaron la banda prohibida NiPc, haciendo mención sobre las bandas de absorción características de las ftalocianinas y dos bandas prohibidas para valores de  $E_g$  entre 1.5 y 3.0 eV.

### **2.2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

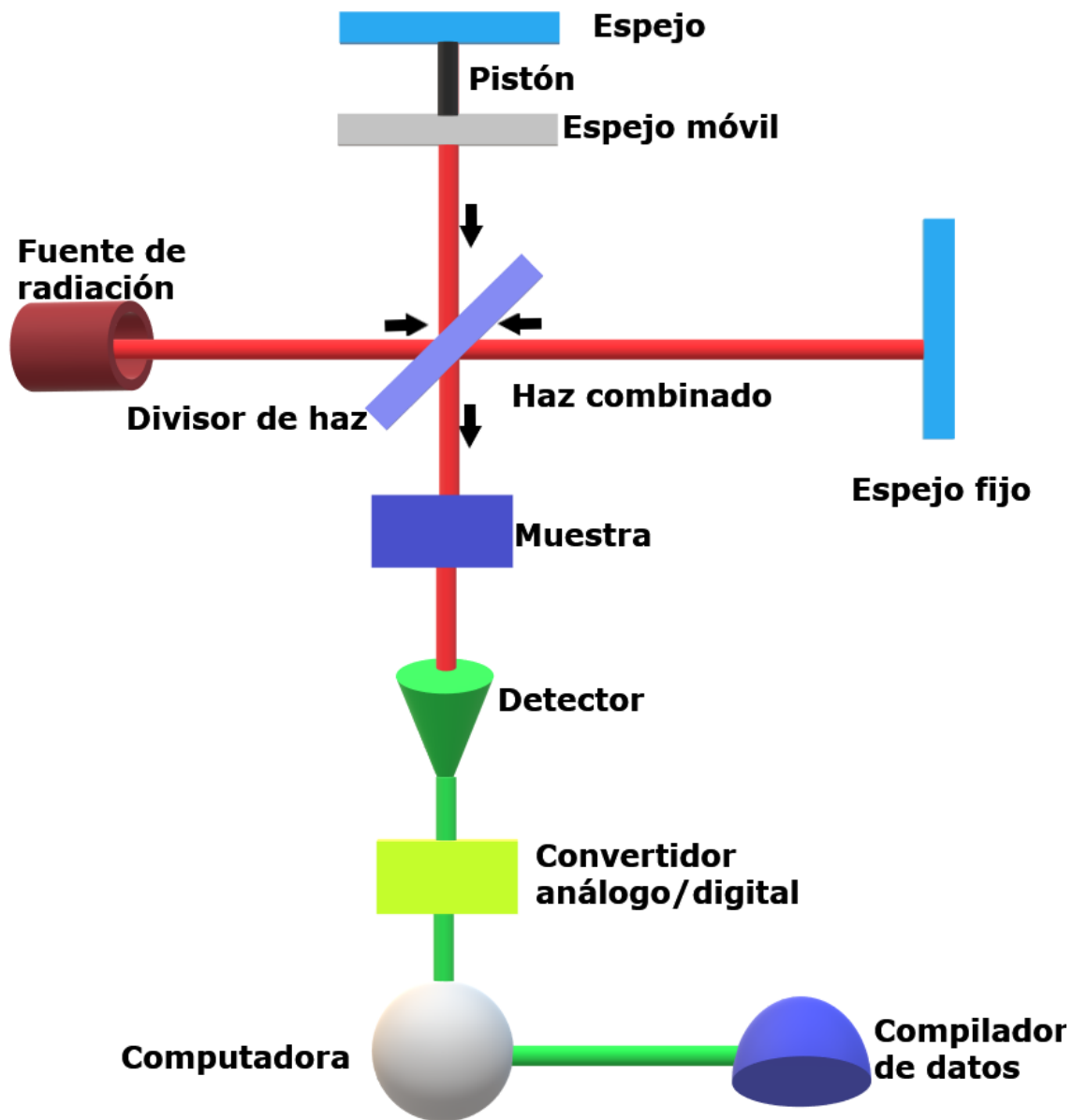
La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), es una técnica que permite obtener un espectro infrarrojo de adsorción o emisión de un sólido, líquido o gas; identificando los grupos funcionales presentes en los materiales. En otras palabras, Si la molécula de un material vibra en una determinada manera gracias a la energía incidente, es posible observar algunos modos de vibración como tensión y flexión por mencionar algunos. Estos modos de vibración producen un espectro característico de cada material también conocido como la huella dactilar de los materiales, esto es porque cada molécula cuenta con una determinada longitud de onda. La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. La

región del espectro electromagnético en el que trabaja esta técnica es comprendida entre los 400 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectrofotómetro FTIR recopila simultáneamente datos espectrales de alta resolución en amplio rango espectral. En lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz infrarroja (IR) (con un rango amplio de longitudes de onda) a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida se muestra en un interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva) [50]. Los espectrofotómetros FTIR son más baratos que los convencionales, debido a su forma más simple de construir un interferómetro que un monocromador. Considerando, que la medida de un solo espectro es mucho más rápida en esta técnica, debido que la información de todas las frecuencias es adquirida al mismo tiempo. Esto permite hacer múltiples lecturas de una sola muestra y obtener un promedio, lo que aumenta la sensibilidad del análisis.

Un montaje básico para el desarrollo de la espectroscopía FTIR consta de una fuente de luz, cuyo haz es introducido en un interferómetro de Michelson (ver figura 6). El cual ha sido preparado de tal forma que uno de sus espejos se puede desplazar a velocidad constante con ayuda de un motor. Supongamos que la fuente de luz presenta un perfil prácticamente monocromático (por ejemplo: un láser de He-Ne) de frecuencia óptica ( $\omega_0$ ) e intensidad ( $I_0$ ) y que en  $t = 0$  ambos espejos están situados de forma que quedan igualados los caminos ópticos (orden cero). Partiendo del momento en que el motor se pone en funcionamiento, la diferencia de caminos ópticos ( $\Delta$ ) entre los dos haces que interfieren varía [52].

Considerando el aporte de la presente técnica, las ftalocianinas presentes en esta tesis requieren de un estudio cualitativo con la técnica de FTIR para conocer la huella dactilar de cada una de ellas, como lo hizo el profesor Gladkov y colaboradores [53]. Los autores reportaron los espectros de dos ftalocianinas: una de zinc y la otra Zinc sustituida logrando observar los modos de vibración de cada uno de estos compuestos.



*Figura 6 Montaje básico para desarrollar un espectroscopio mediante transformada de Fourier.*

### 2.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FE-SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM), tiene como principal función emitir electrones por un cátodo de tungsteno, el cual pasa a través de una columna que se encuentra con un vacío de  $10^{-7}$  Torr. El haz de electrones es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas hasta hacerse puntual de unos 10 nm de diámetro. La magnitud de la

intensidad de la corriente disminuye de igual manera de unos  $10^{-14}$  hasta  $10^{-10}$  Å. El haz de electrones con estas últimas características, es decir en forma puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que va barriendo la muestra con continuas idas y venidas.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM), es un instrumento que al igual que el Microscopio electrónico de barrido (SEM) es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. En el campo de la ciencia e ingeniería de materiales la información que podemos obtener es la caracterización morfológica y analítica, estudio de superficies, procesos de difusión, segregación, análisis de fallos, control de calidad e irregularidades de piezas fabricadas en masa. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; utiliza un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles [54].

La mayor diferencia entre un FE-SEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FE-SEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico [55].

Las micrográficas FE-SEM sin duda nos dan una idea de cómo se está comportando la morfología de nuestro material, que en nuestro caso son las películas delgadas de ftalocianinas depositadas por una técnica alternativa. Sin embargo, dentro la basta información que podremos encontrar sobre estas micrografías destacan las del profesor Santanu Karan [56] quien realizó un estudio sobre nanopartículas de ftalocianinas de cobre logrando observar una morfología de nano-flores.

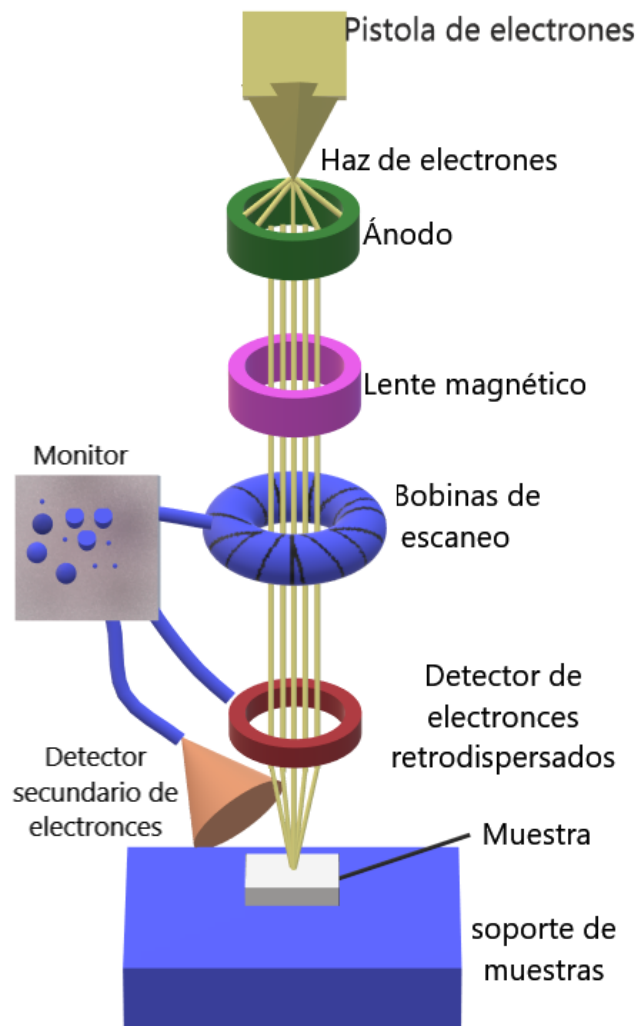


Figura 7 Esquema básico de un equipo de microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM).

#### 2.2.4 CARACTERIZACIÓN CORRIENTE / VOLTAJE (I-V)

El estudio de las propiedades eléctricas es realizado a partir de las mediciones de corriente vs voltaje (curvas I-V) de heteroestructuras isotópicas con materiales en forma de película delgada depositados por sublimación se puede realizar de forma automática y controlada mediante un ordenador. Utilizar los contactos eléctricos adecuados es de vital importancia para tener un buen contacto óhmico, lo cual facilita el estudio y la caracterización de sus propiedades eléctricas. Los mecanismos de conducción electrónica estudiados a partir de las

curvas I-V, se obtienen mediante la detección de los flujos de carga eléctrica en función del voltaje aplicado principalmente en condiciones de oscuridad para evitar que algún agente externo proporcione información errónea.

La caracterización eléctrica de materiales semiconductores se realiza utilizando la técnica de Corriente-Voltaje y Corriente-Voltaje Pulsado. El equipo Keithley 4200-SCS tiene la capacidad de caracterizar diversos dispositivos semiconductores como: MOS, M-S, FETMOS, memorias no volátiles (como lo son las memorias RAM) de diferentes tipos, entre otros. Este sistema cuenta con las siguientes partes: Sistema de caracterización de semiconductores modelo 4200-SCS/F con pantalla plana, equipado con dos unidades de fuente -medición de mediana potencia marca Keithley Instruments, módulo de capacitancia-voltaje, módulo Pulsed I-V Ultra-fast Pulse Measure Unit (PMU), High Voltage Pulse Generator Unit (PGU), entre otras. Las unidades de fuente – medición de alto poder para el modelo 4200-SCS marca Keithley Instruments, con rangos de medición de 1 A a 100 fA, y de 200 V a 1  $\mu$ V, con una potencia de 20 W.

La caracterización eléctrica (curvas I-V) en heteroestructuras híbridas, ha sido muy utilizada en los últimos años. El estudio eléctrico de los compuestos orgánicos como ftalocianina depositados como películas delgadas nos proporciona la información necesaria para desarrollar dispositivos optoelectrónicos. Anthopoulos y colaboradores [57], reportaron el estudio de una heteroestructura híbrida de NiPc depositada por evaporación térmica, demostrando los efectos del dopado con oxígeno y realizar un tratamiento térmico a temperaturas de 122 °C. En los resultados que fueron reportados no fue posible observar curvas I-V.

## **2.3 TRANSPORTE DE CARGA**

Para que se produzca una adecuada movilidad de carga, los electrones deben ser capaces de desplazarse de una molécula a otra rápidamente. Existen algunos factores que afectan a la movilidad de carga como son el empaquetamiento molecular, los defectos que provocarían empaquetamientos no perfectos, las impurezas, la temperatura, campo eléctrico y densidad

de carga [55]. Por otro lado, la inyección de carga desde el electrodo hacia semiconductor es uno de los procesos más importantes que puede afectar a las características finales del dispositivo, por lo que a continuación vamos analizar algunas de las propiedades de las que depende el transporte de carga.

### **2.3.1 CONTACTOS METAL-SEMICONDUCTOR ORGÁNICO**

Los contactos metal-semiconductor orgánico es considerado como uno de los factores que afectan la movilidad de carga, por lo que existen dos tipos de contactos: el contacto Schottky y el contacto óhmico. El contacto Schottky presenta un comportamiento rectificante, similar al de la unión p-n, mientras que el contacto óhmico se caracteriza por presentar un comportamiento lineal (de ahí que se llame “óhmico”, pues cumple la Ley de Ohm) y una resistencia prácticamente despreciable en comparación con el resto del dispositivo. La principal característica de los contactos tipo Schottky es permitir altas frecuencias de operación como los conmutadores. De igual forma, este tipo de contactos son utilizados como diodos rectificadores de potencia ya que disipan fácilmente el calor a través del contacto metálico. Los contactos óhmicos se utilizan para unir las terminales metálicas de salida de un dispositivo electrónico al semiconductor, de tal forma, que la resistencia del contacto sea muy baja y no se vean afectadas las características eléctricas por la existencia del contacto metálico. Por esta razón los contactos óhmicos suelen ser omitidos en los esquemas o diagramas, ya que están pensados para no influir en el comportamiento dispositivo [58].

Los dos tipos de contacto se relacionan con la energía que controla la inyección de portadores desde el metal hacia el semiconductor. Para los semiconductores orgánicos también se tiene una relación con la energía que controla la inyección de huecos, que son los portadores mayoritarios en estos casos y determinan el tipo de contacto. Considerando la baja concentración de portadores en los semiconductores orgánicos, existe una limitación en el proceso de transferir energía; por lo que no se formará una región de carga dentro de los semiconductores orgánico cuando se ponga en contacto con el metal (ver figura 8). En este caso se asume que la barrera que se formará entre el metal y el semiconductor orgánico ( $\Delta\Phi$

) será la diferencia entre la energía de ionización del semiconductor (I) y la función de trabajo del metal ( $\Phi_M$ ) usado como electrodo, la cual es estimada a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta\Phi = I - \Phi_M$$

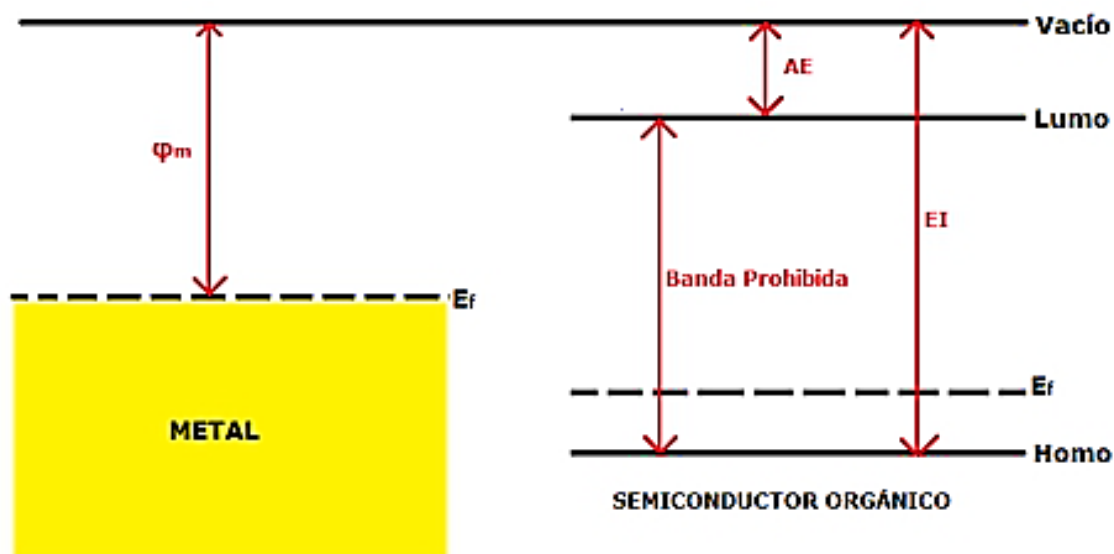


Figura 8 Esquema de bandas para la barrera de potencial.

### 2.3.2 MECANISMOS SCHOTTKY

Una barrera Schottky es un contacto metal-semiconductor que posee propiedades rectificante. El contacto metal-semiconductor se obtiene depositando una película metálica delgada sobre una superficie semiconductor por el método de sublimación. La unión metal-semiconductor es o no rectificante según el proceso de formación de la barrera en la interface metal-semiconductor tipo n. En la figura 9, se presenta el proceso de formación de una barrera tipo Schottky de acuerdo con la teoría Schottky-Mott [58].

En la figura 9a), se presenta el diagrama de bandas del metal; considerando un semiconductor tipo n dopado uniformemente y aislado, la función de trabajo del metal es mayor que la del semiconductor tomando como referencia el nivel de vacío.

La afinidad electrónica ( $\chi$ ) del semiconductor es la diferencia entre la banda de conducción ( $E_c$ ) y el nivel de vacío. Cuando el metal se pone en contacto con el semiconductor, los electrones con energía por arriba del nivel de Fermi ( $E_F$ ) fluyen hacia este con una energía menor en el metal, lo que se conoce como tunéelo.

El flujo de electrones cesa hasta que los niveles de Fermi del metal y el semiconductor se alinean, dando como resultado un doblamiento hacia arriba de las bandas de energía del semiconductor como se muestra en la figura 9b). Este mecanismo de electrones que fluyen hacia el metal, deja una carga positiva de donadores ionizados, la cual se extiende hasta un grosor  $W_0$  en el semiconductor. Sin embargo, la carga de electrones en el lado del metal es contenida dentro de una distancia de aproximadamente una capa atómica y es esencialmente una carga superficial. La capa dipolo de cargas establece el campo eléctrico en la interface metal-semiconductor.

En el diagrama de bandas (figura 9b) al considerar que la función de trabajo del metal ( $\Phi_M$ ), afinidad electrónica ( $\chi$ ) y la banda de energía del semiconductor ( $E_g$ ) permanecen sin cambio después de efectuarse el contacto entre los dos materiales; es posible dibujar el diagrama de bandas de energía del sistema metal-semiconductor. Las variables presentes en la figura 9 no mencionadas anteriormente se enlistan a continuación: banda de valencia ( $E_v$ ), carga del electrón ( $q$ ), función de trabajo del semiconductor ( $\Phi_s$ ), Voltaje de barrera ( $V_{bi}$ )

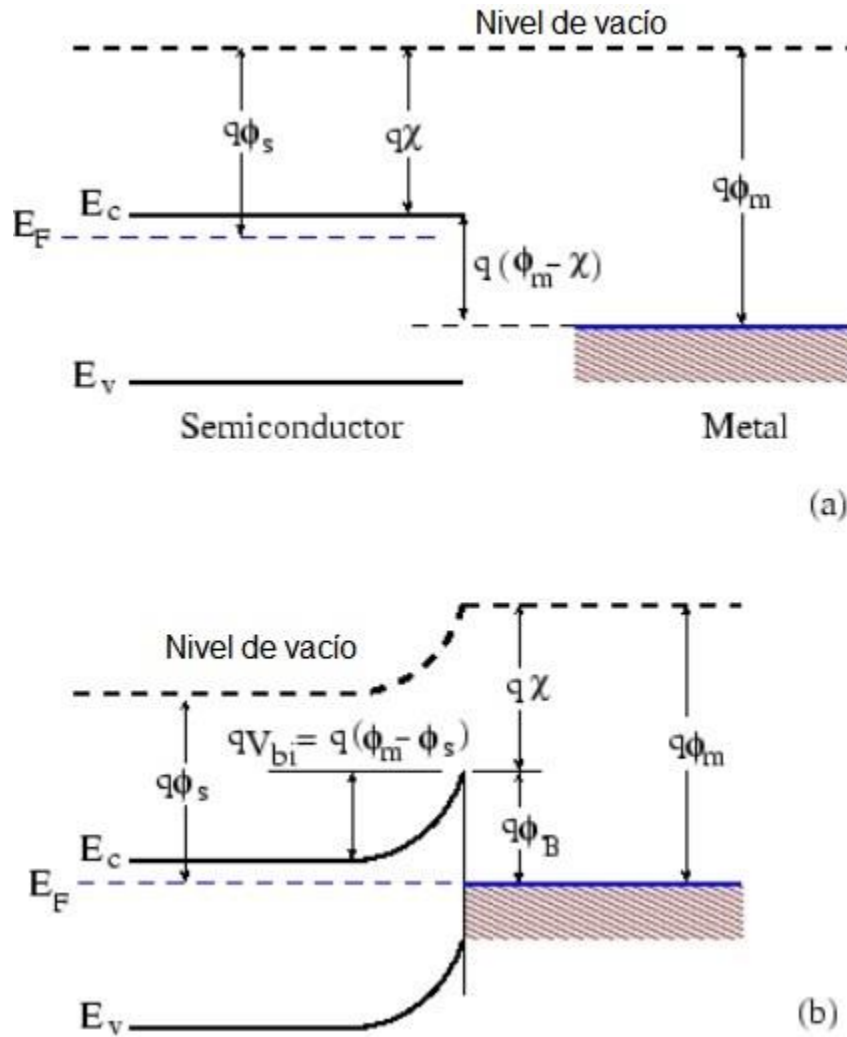


Figura 9 Esquema de los diagramas de bandas de la unión metal-semiconductor tipo n [59]

En la unión metal-semiconductor tipo p (ver figura 10), el doblamiento de las bandas del semiconductor es en dirección opuesta al caso del semiconductor tipo n, y se cumple que la función de trabajo del metal ( $\Phi_M$ ) es menor que la función de trabajo del semiconductor ( $\Phi_{SC}$ ). Los electrones que fluyen del metal hacia el semiconductor forman una capa de un espesor del orden de la longitud de Debye y es esencialmente una carga superficial; lo mismo sucede para la carga positiva del metal. Al polarizar el sistema todo el voltaje aplicado aparece a través de la interface metal-semiconductor, donde la función de trabajo del metal es mayor a la función de trabajo del semiconductor tipo p, esto es conocido como contacto óhmico [58].

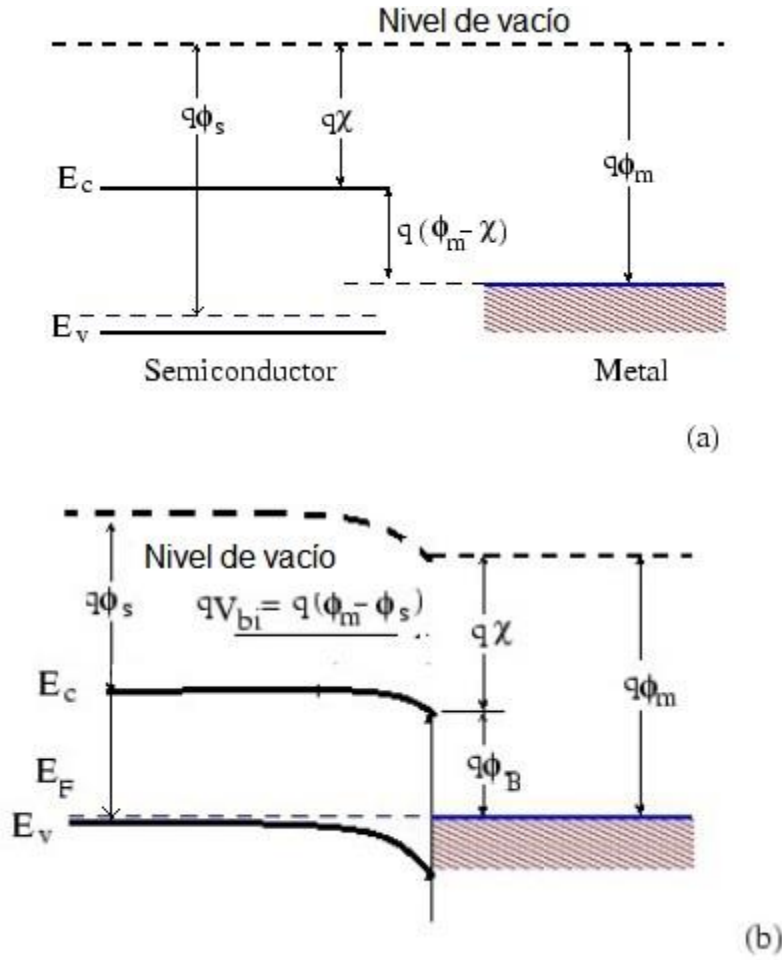


Figura 10 Diagrama de bandas de la unión metal semiconductor tipo p [59]

La unión metal-semiconductor tipo p es rectificante cuando  $\Phi_M > \Phi_{SC}$  y es óhmico cuando  $\Phi_M < \Phi_{SC}$ ; cuando se realiza una unión metal semiconductor tipo p los electrones fluyen desde el metal al semiconductor, mientras  $E_F$  permanece constante. Cada electrón que fluye en el semiconductor remueve un hueco de la banda de valencia dejando atrás una carga no neutralizada de aceptores ionizados en el semiconductor. La altura de la barrera para el flujo de huecos en este caso está dada por la siguiente ecuación [58]:

$$q\phi_B = (qX_{\chi pc} + E_g - q\phi_m)$$

Donde:  $\Phi_B$  es la altura de la barrera en el contacto Schottky,  $q$  es la carga del electrón,  $\chi_{pc}$  es la afinidad electrónica del semiconductor,  $E_g$  es la banda prohibida del semiconductor,  $\Phi_m$  es la función de trabajo del metal.

### 2.3.3 HETEROUNIONES

Las heterouniones son formadas por dos materiales con diferentes anchos de banda de energía prohibida  $E_g$ , por tales motivos, la banda de energía prohibida tendrá una discontinuidad en la interfaz de unión. Sin embargo, es posible tener una unión abrupta en la que el semiconductor cambia de un ancho de banda estrecha a uno de banda ancha. Considerando la estrecha relación entre los conceptos de heteroestructuras y heterouniones, es posible comprender que una heteroestructura es la unión de dos semiconductores de diferentes anchos de banda de energía. Por lo que, se considera como forma más simple de “heteroestructura” a la cohesión de dos materiales semiconductores de diferentes anchos de banda de energía; lo que comúnmente se conoce como una “heterounión”.

Las heteroestructuras y los circuitos integrados han contribuido al desarrollo de la tecnología y al mejoramiento de la vida cotidiana. Son innumerables las aplicaciones en las que son partícipes, desde aparatos tecnológicos dedicados a la investigación científica rigurosa hasta objetos electrónicos de uso diario. La mayoría de los dispositivos contienen combinaciones de múltiples heterouniones, por lo que su descripción más general es lo que da lugar al término heteroestructura. En el proceso de elaboración de las heteroestructuras es necesario llegar a un equilibrio eléctrico entre ambos semiconductores, generando un flujo de portadores de carga que alinee los niveles de la energía de Fermi de cada uno y que finalmente den lugar a una discontinuidad las bandas de conducción y de valencia de los semiconductores. La discontinuidad en las bandas es interpretada como un pozo de potencial que mantiene a los electrones y huecos confinados “cuánticamente” en la región activa.

# CAPÍTULO 3

## ESTADO DEL ARTE

---

Las ftalocianinas como otros materiales orgánicos son depositados sobre sustratos de diferentes materiales, formando películas delgadas con espesores que pueden ir desde algunos nanómetros hasta los micrómetros; las películas son depositadas por diferentes técnicas. Actualmente el depósito de películas delgadas es conocido ampliamente como una tecnología tradicional, debido a que ha estado presente en el desarrollo de aplicaciones tales como dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, celdas solares, foto detectores, etc. Sin embargo, con el avance de la tecnología y los diferentes materiales que día a día siguen desarrollándose, la tecnología será considerada muy importante en el área de los materiales.

Existen películas delgadas formadas naturalmente sin necesidad de alguna técnica de depósito como es el óxido nativo en algunos materiales (ej. óxido de silicio  $\text{SiO}_2$ ), debido a los avances tecnológicos, se está trabajando en el desarrollo de películas delgadas de materiales compuestos. Las técnicas de depósito que son utilizadas para el crecimiento de películas delgadas se encuentran: el depósito químico en fase de vapor (CVD), evaporación térmica, erosión catódica en radio frecuencia (rf-sputtering), espray pirolisis, por enunciar algunas.

Las propiedades físicas de las películas delgadas son controladas por la técnica de depósito y las condiciones en las cuales se realiza el depósito. Considerando la técnica de depósito, los parámetros que producen una influencia relevante en las propiedades físicas de las películas delgadas son los siguientes: tipo de sustrato, temperatura de sustrato, tiempo de depósito, vacío, etc. Por esta razón, la técnica de depósito influye en las propiedades físicas de un material. En el presente capítulo se dará una explicación detallada sobre algunas de las técnicas de depósito que han sido utilizadas para el crecimiento de películas delgadas de ftalocianinas.

### 3.1 DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR (CVD)

La técnica de CVD es un proceso químico donde uno o varios precursores volátiles, reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato, así como lo menciona Gerold W. y colaboradores [60]. La técnica CVD es conocida a partir de la década de los 60, sin embargo, ha experimentado un desarrollo en su tecnología gracias al desarrollo industrial de la microelectrónica. El proceso de crecimiento de películas es lineal y a baja temperatura, la tasa de crecimiento es mayor en comparación con procesos térmicos. El proceso de crecimiento por medio de CVD produce una película con una alta resistencia eléctrica, que es ideal para usar en circuitos integrados y dispositivos MEMS, entre muchas otras aplicaciones [60], [61]. El depósito de película delgada ocurre cuando se introduce el precursor en un reactor a baja temperatura (Ver figura 11), donde los sustratos son colocados. El gas es distribuido por el sistema llegando a la superficie de los sustratos. Una vez que los precursores se han distribuido uniformemente por todo el sistema, comienzan las reacciones químicas a lo largo de la superficie de los sustratos. Estas reacciones químicas comienzan como islas y, a medida que el proceso continúa, las islas crecen y se fusionan para crear la película deseada. Las reacciones químicas crean bi-productos en la superficie de las obleas, que se difunden a través de la capa límite y fluyen hacia fuera del reactor, dejando solo las obleas con su capa de película depositada [62].

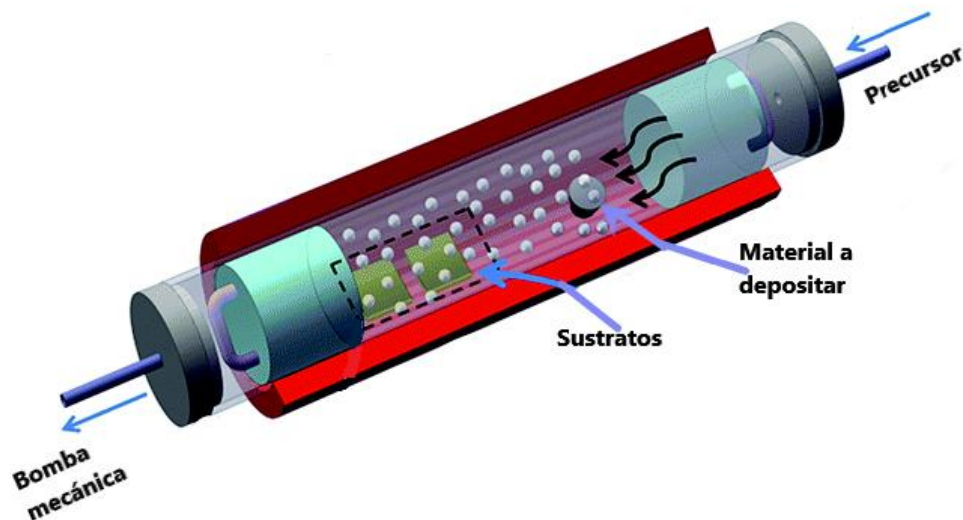


Figura 11 A) Equipo CVD y B) esquema básico seccionado del sistema CVD

Según Creighton y Ho [63], la técnica CVD tiene una serie de ventajas como método para depositar películas delgadas. Una de las principales ventajas es que las películas depositadas por CVD poseen paredes laterales comparables al espesor en la parte superior. Esto significa que las películas se pueden aplicar a piezas de formas irregulares, incluidos el interior/inferior de los sustratos. Otra ventaja del CVD es que, además de la amplia variedad de materiales que se pueden depositar, los productos obtenidos poseen una alta pureza. Esto se debe a la relativa facilidad con la que se eliminan las impurezas de los precursores gaseosos utilizando técnicas de destilación. Con respecto a sus principales desventajas radica en las propiedades de los precursores, ya que idealmente, deben de ser volátiles a temperatura ambiente. Es indispensable, una limpieza frecuente de las paredes del tubo de cuarzo; ya que causa problemas de partículas no deseadas, lo que implica mayor carga térmica y uso de energía. Con respecto a las temperaturas dentro del sistema donde se encuentran los sustratos, existen diferentes zonas calientes lo cual producen películas no uniformes en el espesor. El tamaño de cada una de las zonas calientes nos limita a un número reducido de muestras a depositar. Es importante mencionar que se debe evitar los choques térmicos en los sustratos, estos pueden producir tensiones térmicas alterando las películas delgadas. Finalmente, la tasa de consumo de precursor produce un gasto excesivo, y tenemos que mantener un flujo constante sin variaciones para evitar posibles faltas de uniformidad en el espesor de la película.

La figura 11 nos muestra un esquema básico del sistema de CVD, donde se observa que en el extremo izquierdo del tubo de cuarzo se tiene una conexión con una bomba mecánica (donde se realiza el vacío de la cámara) y del extremo derecho se realiza el ingreso de los precursores; dentro de la cámara (tubo de cuarzo) se encuentran localizados los sustratos donde serán depositadas las películas del material. Finalmente, el color rojo representa una resistencia con la cual se realiza el aumento de temperatura. El precio de un equipo de CVD según HCVAC (Guangdong HuiCheng Vacuum Technology company) varía entre los 300000 -500000 dólares entre sus variantes más económicas.

Como podemos observar la técnica CVD es ampliamente utilizada para el depósito de películas delgadas de diversos materiales; el profesor Kikujiro y colaboradores [64]

realizaron una investigación in-situ sobre la preparación de ftalocianina de cobre con esta técnica, obteniendo resultados sobresalientes en los espectros de RAMAN.

### 3.2 EVAPORACIÓN TÉRMICA O SUBLIMACIÓN

La técnica de evaporación térmica es un método común para el depósito de películas delgadas. La técnica emplea dos condiciones necesarias para su funcionamiento: una fuente caliente donde se evapora el material, y el sustrato donde crece la película delgada. La evaporación sucede en condiciones de vacío, donde las partículas evaporadas pueden viajar directamente al sustrato sin caer al fondo de la campana. Una presión típica para los depósitos en esta técnica es de  $10^{-4}$  Pa, de esta forma, una partícula de 0.4 nm tiene una trayectoria libre media de 60 metros [65], [66]. Uno de los factores más importantes en esta técnica es la pureza de los materiales que son depositados debido al vacío que es alcanzado, es decir, un ejemplo de esta situación se presenta al depositar contactos de aluminio; debido a que no existe un buen vacío, el aluminio puede reaccionar con el oxígeno formando óxido de aluminio [65], [66]. A continuación, se muestra un esquema básico del funcionamiento de la técnica (figura 12).

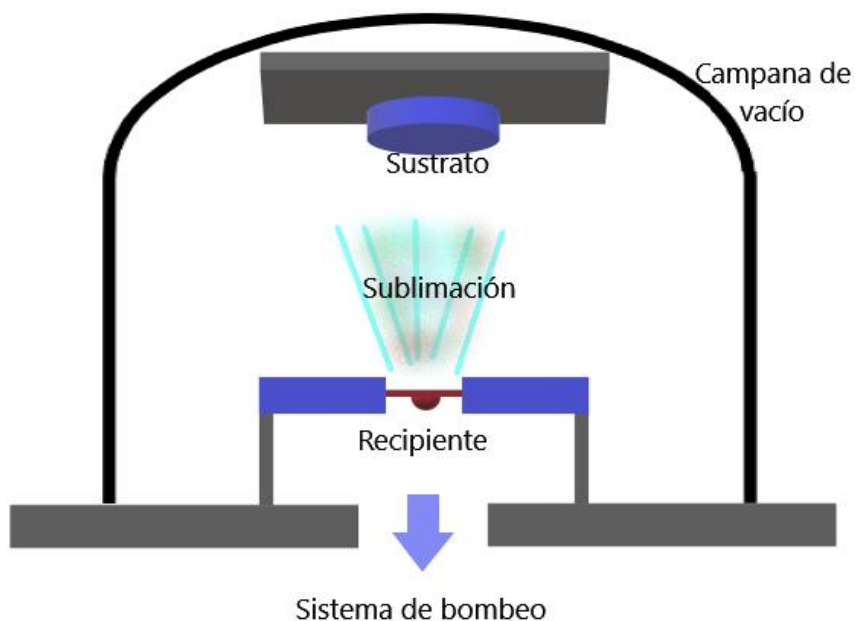


Figura 12 Esquema de funcionamiento de la técnica de evaporación térmica.

Dler [67] reportó las ventajas de la evaporación térmica de las cuales se concentran en: una alta pureza de las películas depositadas debido a la alta temperatura con la que puede ser sublimado o evaporado. La facilidad de manejo de parámetros, tales como, la presión, corriente y cantidad de material a depositar. El control en el crecimiento de las películas delgadas (espesor). Así mismo, Dler [67] reportó las desventajas de la evaporación térmica de las cuales se concentran en: la limitación de los materiales a ser evaporados, es decir, aquellos materiales con presiones de vapor bajas son muy difíciles de evaporar. Los refractarios tienen que ser de metales que no se evaporen, mínimo a la temperatura de depósito de material a depositar. Las películas presentan problemas en la adherencia al sustrato [67]. El equipo de evaporación en su esquema básico, cuenta con dos postes que conectan el recipiente donde se encuentra el material a depositar. Considerando que sobre el recipiente pasa una corriente eléctrica que calienta a la temperatura deseada (esta temperatura depende de cada material). Una vez alcanzada la temperatura de depósito del material a depositar (punto de ebullición) se produce la sublimación del mismo, viajando el material al sustrato donde se realiza el depósito de la película delgada. El proceso de sublimación es llevado a cabo en una cámara (campana) que a través de bombas mecánicas alcanza el vacío deseado. Finalmente, el precio de uno de estos equipos varía entre los 5000 a 7000 dólares según la página de connecting buyers with chiese suppliers [68].

La evaporación térmica es una técnica muy utilizada para obtener películas de diferentes materiales, por lo que los materiales orgánicos como ftalocianinas no es la excepción. Zaidia y colaboradores [69] realizaron una investigación reciente sobre nanoestructuras depositadas por esta técnica logrando obtener homogeneidad en las películas.

### **3.3 EROSIÓN CATÓDICA EN RADIO FRECUENCIA (RF-SPUTTERING)**

La técnica de erosión catódica es un proceso de bombardeo iónico. En esta técnica se tienen dos electrodos, un cátodo y un ánodo, los cuales están inmersos en una atmósfera de gas inerte a baja presión y sometidos a un alto voltaje. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que algunos electrones libres se aceleren, adquiriendo energía suficiente para chocar con las moléculas del gas y de esta forma producir iones positivos y electrones libres;

comúnmente conocido como plasma. A su vez este elevado potencial produce un fuerte campo eléctrico que acelera los iones formados en el plasma haciendo que golpeen el blanco con la energía suficiente como para dislocar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la energía suficiente para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo.

La característica del proceso erosión catódica es la descarga luminosa, la cual se debe a un proceso de recombinación, cuando las moléculas ionizadas del gas inerte se recombinan con un electrón libre se produce luminosidad cuya coloración depende del gas utilizado. Para mantener la descarga en un sistema de erosión catódica con un blanco aislante, es necesario operar con una fuente de potencia en radio frecuencia (rf). De no ser así, no es posible mantener la descarga entre los electrodos, ya que aparecen cargas de iones positivos en la superficie del aislante. Este sistema se denomina sistema de erosión catódica en radio frecuencia (rf-sputtering).

Este es un proceso de depósito muy utilizado en la formación de películas delgadas. El método es muy utilizado en la industria de los semiconductores para depositar películas de diversos materiales sobre obleas de silicio o cristal. El proceso se puede llevar a cabo a temperaturas muy bajas, lo que le hace el método ideal para depositar transistores, así como contactos metálicos [70]. La figura 13 muestra un esquema básico de funcionamiento del sistema, la frecuencia con la que opera la fuente de potencia ronda típicamente los 13.56 MHz y la impedancia total del circuito puede ser regulada hasta los 50  $\Omega$  esto para lograr la ignición del plasma.

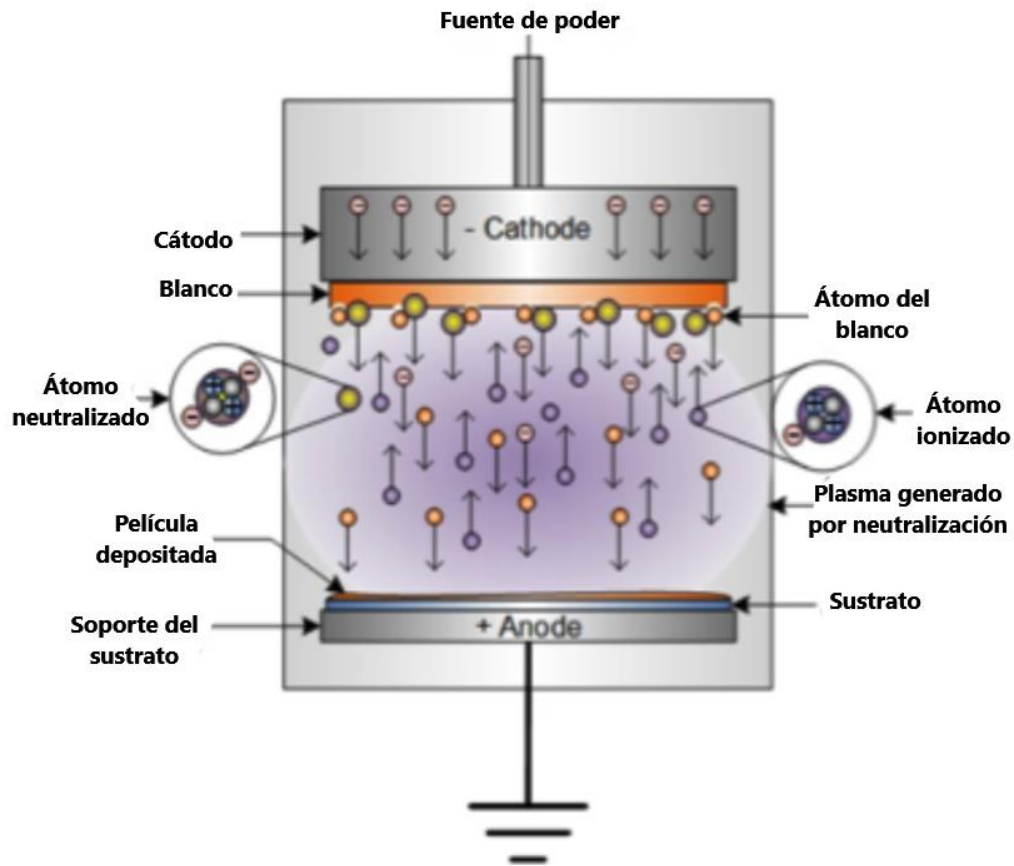


Figura 13 Equipo de RF-Sputtering.

Behrisch [70] reporta las principales ventajas de esta técnica tales como: la obtención de una película de mejor calidad y cobertura escalonada en comparación con la evaporación térmica. Es posible realizar depósitos de una amplia variedad de aislantes, metales, aleaciones, compuestos, etc. De igual forma, se evitan los efectos de carga y se reducen los arcos eléctricos debido al uso de una fuente de RF de CA de frecuencia. Esto se debe al hecho de que la señal del campo eléctrico en cada superficie dentro de la cámara de plasma cambia con la RF. Puede funcionar a bajas presiones (1 a 15 mTorr) mientras mantiene el plasma. Por lo tanto, la erosión catódica de RF ofrece una mayor eficiencia. Ahora bien, sus principales desventajas son las siguientes: las tasas de depósito son muy bajas. La aplicación de la potencia de RF no es sencilla. Requiere una fuente de alimentación costosa y un circuito de adaptación de impedancia adicional. La fuga de campos magnéticos extraviados del objetivo ferromagnético perturba el proceso de pulverización catódica. Para evitar esta fuga, se deben usar pistolas de erosión catódica con fuertes imanes permanentes, lo que aumentará

el costo del sistema. La mayor parte de la energía incidente en el objetivo se convierte en energía térmica, la cual requiere de un sistema de enfriamiento eficiente para disipar el calor generado dentro de la cámara de depósito. Es difícil depositar uniformemente sobre estructuras complejas, por ejemplo, las cuchillas de turbina. La dificultad para producir recubrimientos gruesos de alto rendimiento, el cual es atribuido a los niveles más altos de tensión residual interna [71]. El precio de este equipo considerando los aditamentos necesarios varía entre 6000 a 13000 dólares.

Esta técnica de depósito es de las más complejas, pero sin duda muestra una mejor adherencia de las películas delgadas en los sustratos, es por ello que Manbu y colaboradores [72] realizaron depósitos de películas de ftalocianina de cobre para crear celdas fotoquímicas. En esta investigación realizaron un estudio comparativo en el depósito de ftalocianinas por medio de evaporación térmica y RF-Sputtering, concluyendo con mejores resultados de foto respuesta a la luz blanca con la técnica de RF-Sputtering.

### **3.4 ESPRAY PIROLISIS**

La técnica de espray pirolisis genera gran interés sobre la producción de materiales orgánicos, además de ser una técnica de producción de películas delgadas muy económica. La primera incursión con este tipo de sistema fue en 1987 por N. Kawai y colaboradores [73], donde sus primeras películas fueron depositadas por un sistema de espray pirolisis neumático (ver figura 14 A). En 1990 Arya y Hintermann [74] realizaron modificaciones alcanzando un sistema de espray pirolisis ultrasónico (USP) (Ver figura 14 B). El espray pirolisis neumático realiza depósitos mediante presión en el sistema, provocando una pulverización del compuesto. Esto es parecido a usar una pistola de aire a presión para rociar pintura. Una variante a esta técnica es la nebulización ultrasónica, que mediante un piezoeléctrico se genera una nebulización que será transportado por algún gas (aire) hasta un sustrato con una temperatura similar al punto de ebullición del solvente que transporte el material a depositar. El USP garantiza un tamaño de gota uniforme, propiciando la reproducibilidad del experimento. Las principales ventajas según Jin leng y colaboradores [36], se encuentran: la alta eficiencia de los depósitos, no requiere de equipos de vacío para realizar el depósito de

las películas delgadas, se puede usar en altas temperaturas (todo depende del sustrato y el material a depositar), bajo costo de producción. Las principales desventajas se encuentran: baja reproducibilidad, el uso de materiales solubles y la formación de óxidos nativos al realizar depósitos en condiciones ambientales. El precio para adquirir un equipo oscila entre los 3000 a 4000 dólares como un precio promedio.

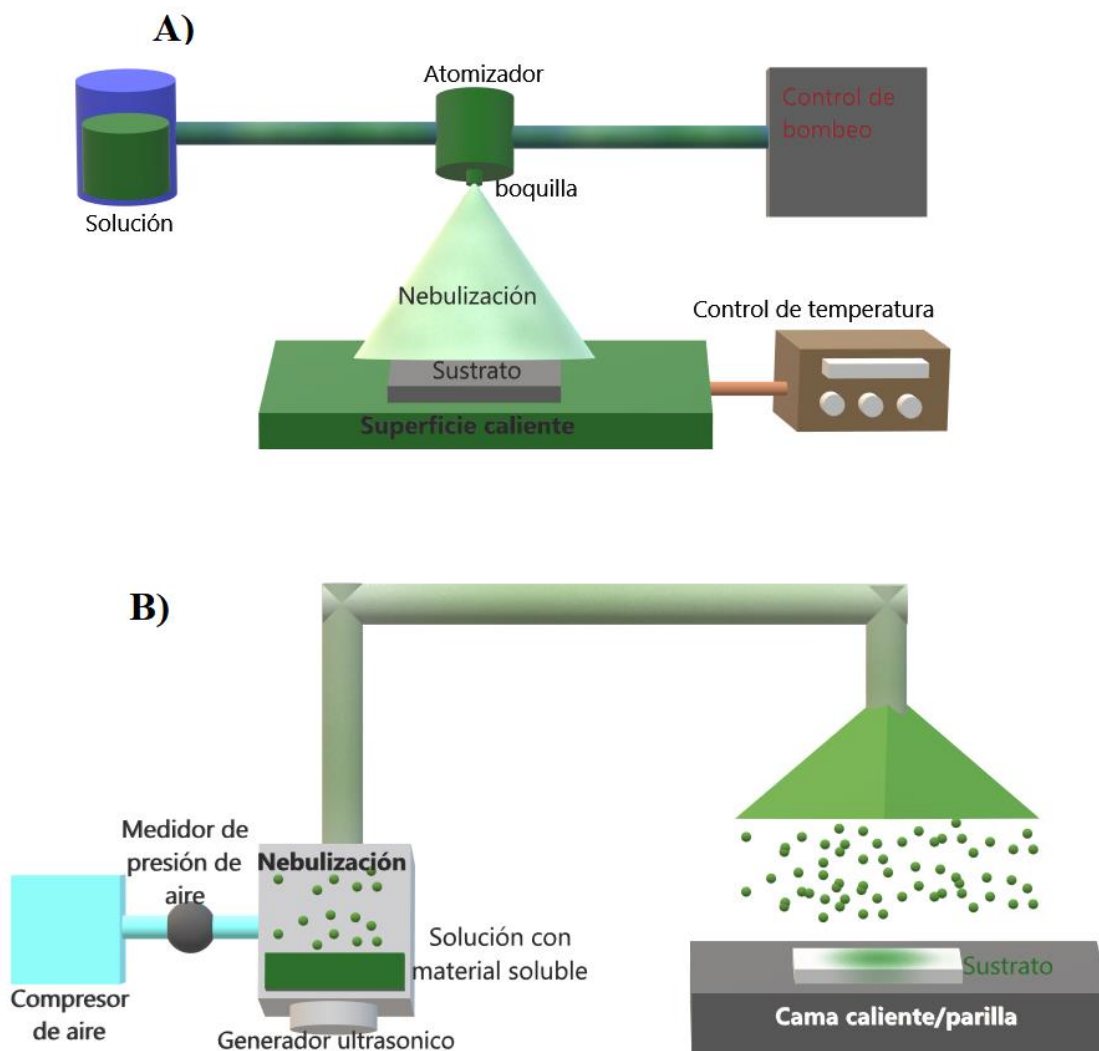


Figura 14 Esquema básico de A) spray pirolisis y B) spray pirolisis ultrasónico.

La técnica de USP ha sido empleada en el depósito de películas delgadas de diversos materiales. Antonio Alanis y sus colaboradores [75] reportaron estudios sobre la fabricación de películas 3-D de ftalocianinas metálicas con la técnica de USP, obteniendo resultados comparables con otras técnicas de depósito.

Las técnicas de depósito de películas delgadas de ftalocianinas mencionadas en este capítulo son las más usadas en los reportes científicos, cada una de ellas por separado muestran una serie de ventajas y desventajas, sin embargo, en la presente tesis abordaremos desde el punto de vista económico y facilidad en el manejo del sistema; demostrando la reproducibilidad y bajo costo de fabricación en el sistema diseñado para depósitos de ftalocianinas solubles y no solubles en película delgada.

# CAPITULO 4

## METODOLOGÍA

---

En el presente capítulo se abordará una explicación detallada sobre el diseño e implementación de la técnica de depósito espray pirolisis ultrasónico (USP), utilizado para obtener películas delgadas de ftalocianinas. Se presentará la metodología para realizar el acondicionamiento de los sustratos, la selección y preparación de las ftalocianinas, así como el procedimiento en la elaboración de la heteroestructura híbrida.

### 4.1 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

Los tipos de investigación que existen según Hernández *et al.* [76], son cuatro:

- Exploratorios, los cuales inducen hacia el tema de investigación, así como el desarrollo de revisión bibliográfica.
- Descriptivos, los cuales recaban datos de manera conjunta o independiente sobre las variables del proyecto de investigación.
- Correlacionales, los cuales evalúan la relación existente entre dos o más conceptos, valores, estudios característicos, etc.
- Explicativos, los cuales proporcionan una respuesta a fenómenos físicos o sociales.

De acuerdo con lo anterior, la parte descriptiva, correlacional y explicativa son las que mejor se adaptan a las necesidades de este proyecto, por lo que será el tipo de investigación que de adoptará. Considerando que el estudio está basado principalmente en analizar las características de las ftalocianinas con respecto a las técnicas de depósito en base a las variables de las caracterizaciones morfológicas, ópticas y eléctricas descritas en el capítulo 2.

Según el Dr. Hernández y sus colaboradores [76], el diseño se refiere al plan o la estrategia concebidos para la obtención de la información que se desea. Los diseños se dividen en

experimentales y no experimentales con enfoques cuantitativos, utilizados para analizar la veracidad de la hipótesis. Los experimentales son: verdaderos, cuasi-experimentos y pre-experimentos; en cuanto a los no experimentales se refiere a: transeccionales y longitudinales. Para esta investigación se utilizará un diseño experimental ya que se manipularán las variables involucradas, dadas por las caracterizaciones ópticas, estructurales y eléctricas de las películas delgadas de ftalocianinas. La clasificación verdaderos se cumple ya que los datos obtenidos vienen de los equipos de medición y no serán distorsionados para mostrar la veracidad que se plantea en la hipótesis, la clasificación cuasi-experimentos es donde las variables de estudio no están asignadas aleatoriamente y la clasificación pre-experimentos se caracteriza por un bajo nivel de control y por tanto bajo nivel de validez.

## **4.2 HIPÓTESIS**

La nueva implementación en depósito de películas delgadas de compuestos orgánicos, como ftalocianinas solubles e insolubles por la técnica de espray pirolisis ultrasónico, nos proporcionará películas delgadas con características morfológicas, ópticas y eléctricas, compitiendo con otras técnicas de depósito.

## **4.3 DISEÑO DEL SISTEMA DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE FTALOCIANINAS EMPLEANDO LA TÉCNICA DE USP.**

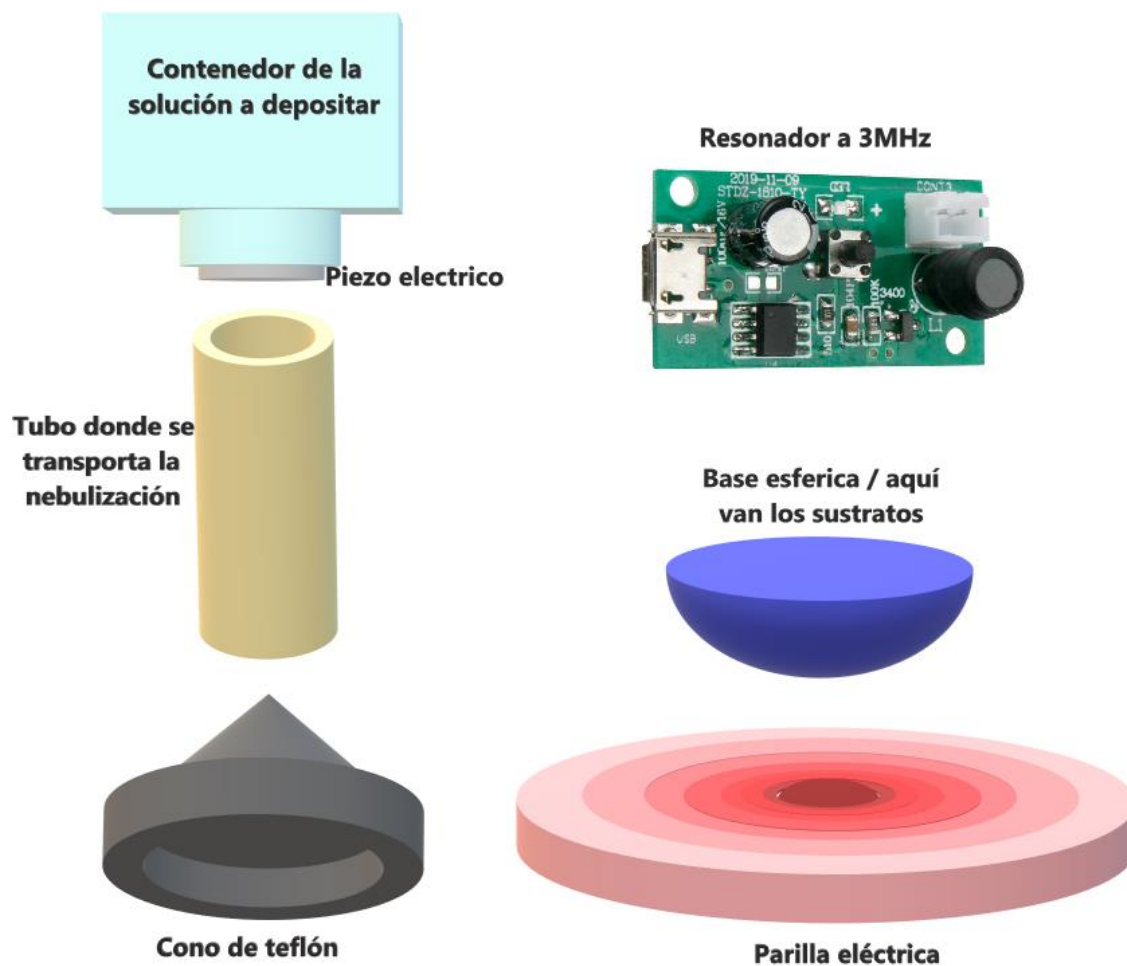
El equipo de espray pirolisis ultrasónico está compuesto por los siguientes componentes:

- un controlador de resonancia “WHQ3003/1530-12” con una frecuencia de trabajo 3.0 MHz.
- un piezo-eléctrico con las siguientes especificaciones: tensión de entrada -12V, Potencia máxima 3W, tamaño de la gota 1-2  $\mu\text{m}$ , tasa de flujo mayor a 25mL/H, tiempo de vida 1000 horas y nivel de agua máximo entre 18 a 28 mm.
- Base esférica de acero inoxidable, donde serán soportados los sustratos
- Cono de teflón para orientar la nebulización a los sustratos y evitar pérdidas.
- Parrilla / plato caliente.

- Tubo flexible donde será direccionada la nebulización hacia el sustrato.

En la figura 15 se muestra un esquema del USP diseñado para el depósito de películas delgadas de ftalocianinas solubles y no solubles. El esquema básico cuenta con un recipiente con capacidad máxima de 28 ml de solución de metanol y ftalocianina, un piezo-eléctrico que está en contacto directo con la solución, que por medio de un controlador de resonancia se hace vibrar el piezo-eléctrico, lo cual permite que la solución pase a través de este generando una nebulización. El tubo de plástico flexible ayuda a transportar la solución nebulizada hacia un cono de teflón el cual soporta temperaturas superiores a 1000 °C y tiene como función principal direccionar la solución nebulizada en un área de 36 cm<sup>2</sup>, donde se encuentran los sustratos (vidrio o silicio); La parrilla eléctrica puede alcanzar una temperatura máxima de 450 ± 5 °C, y sobre la parrilla esta una base esférica de acero inoxidable la cual permitirá una distribución uniforme y constante de la temperatura sobre el área de depósito.

La principal diferencia que existe entre el sistema diseñado (USP) y uno adquirido comercialmente radica en la trayectoria que recorre la solución a depositar. En nuestro sistema la solución de ftalocianina pasa a través de un piezoeléctrico y cae por gravedad al sustrato, esto ayuda a la dispersión más uniforme de la solución ya que no permite que exista precipitación de las ftalocianina insolubles, además como cae por gravedad podemos generar mayores espesores en los sustratos, y en otros sistemas su función es hacer vibrar la solución hasta llegar a generar la nebulización y esta es arrastrada por una corriente de aire generada con un ventilador.



*Figura 15 Esquema básico del sistema USP*

#### 4.4 PROCESO DE LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS

Los sustratos utilizados en el presente trabajo fueron silicio cristalino ( $\langle 100 \rangle$  tipo p, resistividad eléctrica entre 5 a 10  $\Omega$  cm y espesor de  $675 \pm 20 \mu\text{m}$ ) y vidrio (Karter scientific de 75mm de largo, 25 mm de ancho y 1.5 mm de espesor). Para un mejor aprovechamiento de los sustratos de silicio y vidrio fueron cortados para un mejor aprovechamiento del material y se obtuvieron 16 sustratos de silicio 16 y 4 de vidrio (ver figura 16). Las dimensiones de los sustratos de vidrio son de 25 mm x 18mm, y de los sustratos de silicio son de 15 mm X 15 mm aproximadamente, ya que las obleas de silicio poseen una forma circular el material en las orillas posee menor área.

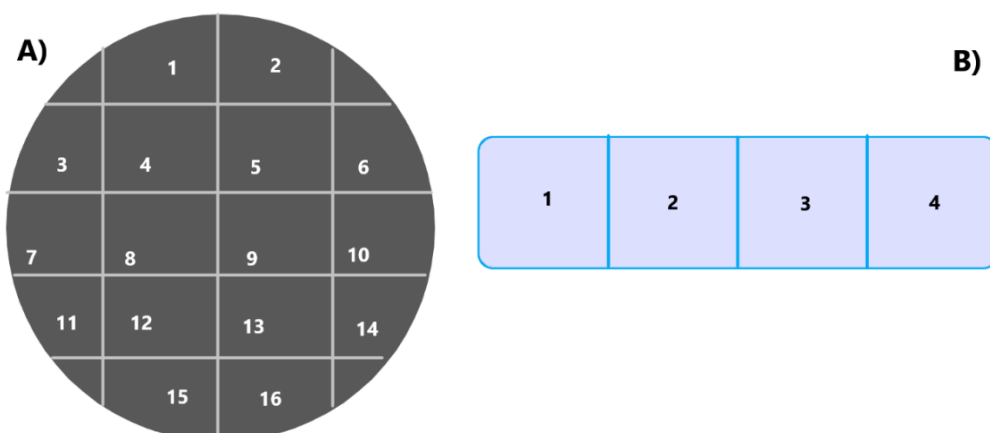


Figura 16 Esquema básico de los cortes A) oblea de silicio y B) porta objetos.

El proceso de limpieza fue realizado a través de 4 procesos (según el sustrato): eliminación de óxido nativo (Solo para silicio), eliminación de grasas (para ambos sustratos), eliminación orgánica (RCA I-solo silicio) [37] y eliminación inorgánica (RCAII-solo silicio) [38]. A continuación, enlistan los materiales a utilizar en la esta limpieza.

#### **Materiales necesarios para realizar el acondicionamiento de los sustratos de vidrio y silicio:**

- |                                                    |                                  |
|----------------------------------------------------|----------------------------------|
| • Vaso de precipitado                              | • Metanol                        |
| • Campana de extracción de gases                   | • Acetona                        |
| • Oblea de silicio                                 | • Xileno                         |
| • Sustrato de vidrio                               | • Cubrebocas                     |
| • Parrilla/plato caliente                          | • Bata                           |
| • Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )   | • Guantes                        |
| • Acido fluorhídrico ( $\text{HF}$ )               | • Pinzas teflón/acero inoxidable |
| • Peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) | • Guantes                        |
| • Agua destilada y desionizada (DDI)               | • Ultrasonido                    |
| • Ácido clorhídrico ( $\text{HCL}$ )               | • Vaso de teflón graduado        |

## **Procedimiento en el proceso de limpieza de los sustratos:**

### **A) Eliminación de óxido nativo de los sustratos de silicio.**

1. Todos los procesos a partir de este momento deben de realizarse en la campana de extracción.
2. Colocar en el vaso de teflón agua DDI (355 ml)
3. Agregar 10 ml de HF en el vaso de teflón donde se encuentra el agua DDI y sumergir los sustratos durante 10 segundos, agitando vigorosamente; esto eliminará la capa de óxido nativo, además que creará una capa hidrofóbica en la superficie.
4. Agregar agua DI en tres vasos de precipitado para realizar el enjuague de los sustratos de silicio
5. Agregar xileno hasta cubrir los sustratos
6. Agregar acetona hasta cubrir los sustratos
7. Agregar metanol hasta cubrir los sustratos

### **B) Eliminación de grasas (sustratos de vidrio y silicio).**

1. Tirar el agua DDI de los vasos de precipitado y colocarles agua DDI nueva.
2. Agregar xileno en un vaso de precipitado e ingresar los sustratos; colocar en baño ultrasónico durante 10 minutos.
3. Sacar los sustratos del xileno e introducirlos en un vaso de precipitado que contenga acetona; colocar en baño ultrasónico durante 10 minutos.
4. Sacar los sustratos de la acetona e introducirlos en un vaso de precipitado que contenga metanol; colocar en baño ultrasónico durante 10 minutos.

En este paso concluimos con la limpieza de los sustratos de vidrio, ya que la limpieza tipo MOS solo está indicada para sustratos de Silicio.

**C) Eliminación orgánica en sustratos de silicio (RCA I).**

1. Desechar el agua DDI de los vasos de precipitado y colocarles agua DDI nueva.
2. Agregar 325 ml de agua DI en un vaso de precipitado, 65 ml de hidróxido de amonio y calentarlo a  $70 \pm 5$  °C.
3. Remover de la parrilla. agregar 65 ml de peróxido de hidrógeno y colocar nuevamente en la parrilla, de 1 a 2 minutos.
4. Limpiar los sustratos en los 3 vasos de precipitado, y colocarlos en la solución RCA I durante 15 minutos (esto debe realizarse con pinzas de teflón).

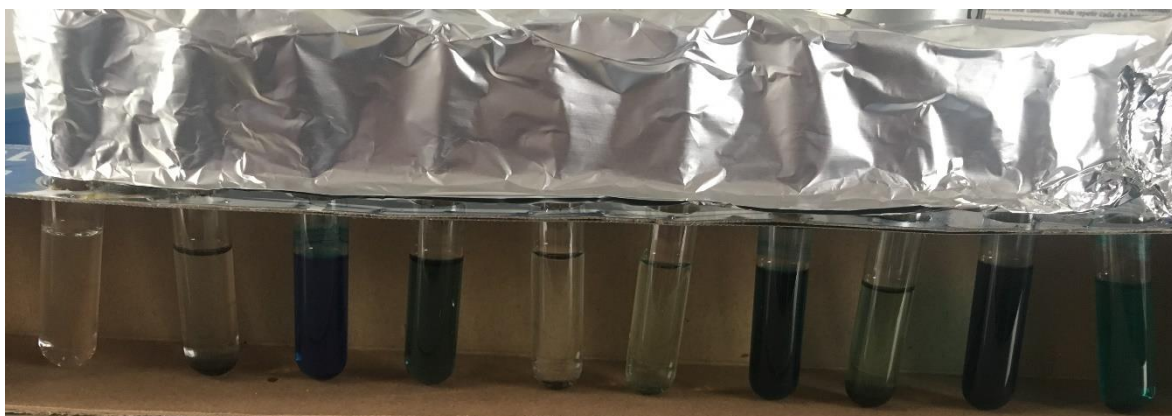
**D) Eliminación inorgánica en sustratos de silicio (RCA II).**

1. Desechar el agua DDI de los vasos de precipitado y agregar agua DDI nueva.
2. Agregar 300 ml de agua DDI en el vaso de precipitado, 50 ml de HCL con mucha precaución y calentar a  $70 \pm 5$  °C.
3. Remover de la parrilla, agregar 50 ml de peróxido de hidrógeno y colocar nuevamente en la parrilla durante 1 a 2 minutos.
4. Los sustratos que se encuentran en la solución RCA I deberán de enjuagarse en los 3 vasos de precipitado y colocarlos en la nueva solución RCA II durante 10 minutos (realizar este proceso con las pinzas de teflón)

Al finalizar con los procesos de limpieza los sustratos serán almacenados en recipientes con metanol (esto evitará que se contaminen las muestras con residuos orgánicos, además de evitar el crecimiento de óxido) hasta el instante en el que sean utilizados para el depósito de las ftalocianinas.

#### 4.5 COMPUESTO DE FTALOCIANINA (PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES)

Los compuestos orgánicos como las ftalocianinas en su mayoría no se consideran solubles en los solventes, debido a la complejidad en las estructuras químicas. Es por ello, que se realizó la elección del solvente a utilizar en el equipo de USP, tomando como consideración principal que no exista reacción con polímeros; ya que las piezas utilizadas en el sistema de USP en su mayoría son polímeros. Se realizaron pruebas de solubilidad con diferentes solventes tales como: alcohol etílico, agua desionizada, metanol, éter de petróleo, acetona, etanol, propanol, isopropanol, butanol como se puede ver en la figura 17. Dentro de todos los solventes mencionados se optó por utilizar metanol. Para obtener la solución se utilizaron 100 ml de metanol con 5 mg de ftalocianina, colocando los productos durante 5 minutos en ultrasonido, para garantizar una dispersión uniforme.



*Figura 17 Pruebas de solubilidad.*

#### 4.6 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para realizar los depósitos de películas delgadas de ftalocianinas se utilizó el equipo de spray pirolisis ultrasónico (USP) desarrollado e implementando en la presente tesis. Las ftalocianinas utilizadas para obtener películas delgadas son: ftalocianina de níquel (NiPc), ftalocianina de niobio (NbPc), ftalocianina perfluorada de manganeso ( $\text{MnPcF}_{16}$ ) y ftalocianina perfluorada de hierro ( $\text{FePcF}_{16}$ ). Las condiciones de depósito para la obtención

de películas delgadas de ftalocianinas son las siguientes: 20 ml de solución, temperatura de la muestra 50°C y tiempo de depósito 20 minutos a presión atmosférica. Al finalizar el depósito, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de 125°C. Considerando el efecto del tratamiento térmico (recocido) en las muestras, algunas no fueron sometidas al recocido. Las películas de ftalocianina fueron depositadas sobre los sustratos de vidrio y silicio previamente acondicionados para su uso.



*Figura 18 Sustratos de silicio con escalón de cinta kapton.*

En la técnica de perfilometría es recomendable generar un escalón para medir el espesor de la película depositada, por lo que se cubrió una zona a las orillas de los sustratos con cinta kapton la cual no deja residuos de pegamento y soporta temperaturas superiores a los 400 °C (ver figura 18). Siguiendo con el orden de la investigación, para las caracterizaciones eléctricas se procede a depositar contactos metálicos de níquel (Ni) con espesores de 500 nm y un área de 1 mm<sup>2</sup> por la técnica de sublimación (ver figura 19). En la tabla 2 se muestran la nomenclatura empleada en las heteroestructuras híbrida obtenidas de cada ftalocianina bajo las condiciones antes mencionadas.

Tabla 2 Nomenclatura de las heteroestructuras híbridas.

| Nomenclatura                                                                     | Condición                  |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| <b>NiPc-1</b><br>Ni(500nm)/Si-p(675um)/NiPc(100)/Ni (500nm)                      | Sin tratamiento<br>térmico |
| <b>NiPc-2</b><br>Ni(500nm)/Si-p(675um)/NiPc(200nm)/Ni (500nm)                    | 125°C                      |
| <b>NbPc-1</b><br>Ni(500nm)/Si-p(675um)/NbPc(100nm)/Ni (500nm)                    | Sin tratamiento<br>térmico |
| <b>NbPc-2</b><br>Ni(500nm)/Si-p(675um)/NbPc(200nm)/Ni (500nm)                    | 125°C                      |
| <b>F<sub>16</sub>MnPc-1</b><br>Ni(500nm)/Si-p(675um)/ MnPcF16(100nm)/Ni (500nm)  | Sin tratamiento<br>térmico |
| <b>F<sub>16</sub>MnPc-2</b><br>Ni(500nm)/Si-p(675um)/ MnPcF16(200nm)/Ni (500nm)  | 125°C                      |
| <b>F<sub>16</sub>FePc-1</b><br>Ni(500nm)/Si-p(675um)/ FePcF16 (100nm)/Ni (500nm) | Sin tratamiento<br>térmico |
| <b>F<sub>16</sub>FePc-2</b><br>Ni(500nm)/Si-p(675um)/FePcF16(200nm)/Ni (500nm)   | 125°C                      |

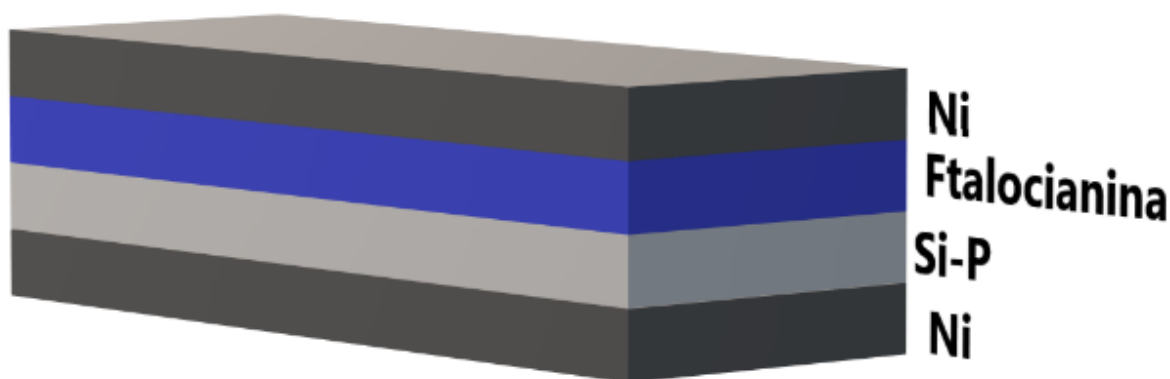


Figura 19 Esquema básico de la heteroestructura híbrida obtenida.

#### **4.7 DISEÑO EXPERIMENTAL**

Los equipos para las realizar la caracterización de las propiedades de las muestras son: UV-Vis, FTIR, FE-SEM y curvas I-V. Para obtener la morfología de las películas delgadas de ftalocianina sobre sustratos de silicio, se utilizó un microscopio electrónico de barrio de emisión de campo (FE-SEM, Jeol JSM-7600F) con los siguientes parámetros de medición (Potencia del haz de electrones se fijó a 5 KeV, la distancia de trabajo (WD) es de 8.44 mm, y con aumento de 10000x). Los espectros de transmisión óptica (UV-Vis) se registraron con un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR en el rango de 300 a 800 nm de longitud de onda con la técnica de transmitancia y absorbancia de los sustratos de vidrio con ftalocianina. La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizó utilizando un espectrofotómetro Bruker vector 22 en el rango de 400-800  $\text{cm}^{-1}$  con sustratos de silicio tipo p y ftalocianina. Las heteroestructuras Ni (500 nm)/Si-p (675 $\mu\text{m}$ )/Pc(100-200 nm)/Ni (500 nm) se fabricaron mediante técnicas de sublimación y nebulización como se mencionó anteriormente, caracterizándose eléctricamente a través de las curvas I-V, utilizando un equipo Keithley 4200 SCS a temperatura ambiente en una cámara oscura con luz blanca para observar algún tipo de respuesta.

#### **4.8 ANÁLISIS DE DATOS**

El análisis de datos que se llevará a cabo, consta de dos partes las cuales se explican a continuación:

En la primera parte, se elaborará una base de datos con los resultados proporcionados por los equipos de medición, los cuales se concentrarán para luego ser graficados con la herramienta Origin Pro 8. Cada equipo de medición contiene diferentes datos: FTIR - porcentaje de absorción y longitud de onda en  $\text{cm}^{-1}$ , los resultados de FE-SEM son imágenes con mediciones en micrómetros, UV-Vis absorbancia y longitud de onda en nanómetros (nm). A partir de los resultados de UV-Vis se aplicará la relación de Tauc para la estimación del gap de energía (Eg). Las curvas I-V proporcionan resultados de corriente vs voltaje y serán

utilizados en el análisis de  $\text{Log}(I)$  vs  $\text{Log}(V)$  para la obtención de los mecanismos de transporte.

En la segunda parte, se procederá a la comprobación de la hipótesis establecida, con la finalidad de corroborar la relación existente de los resultados obtenidos con el USP en comparación de otra técnica de depósito.

# CAPÍTULO 5

## ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS FTALOCIANINAS:

### NiPc, NbPc, F<sub>16</sub>FePc y F<sub>16</sub>MnPc.

---

En el presente capítulo se abordará un análisis detallado sobre las caracterizaciones morfológicas, ópticas y eléctricas de películas delgadas de NiPc, NbPc, F<sub>16</sub>FePc y F<sub>16</sub>MnPc con tratamiento térmico a una temperatura de 125 °C, depositadas por la técnica de espray pirolisis ultrasónico (USP). Se presentarán los resultados obtenidos de las películas de ftalocianinas con y sin tratamiento térmico, mediante las técnicas de Espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis) y mediciones de corriente-voltaje (curvas I-V) bajo condiciones de iluminación y oscuridad.

#### 5.1 FTALOCIANINA DE NÍQUEL (NiPc)

##### 5.1.1 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

Los espectros de absorción obtenidos por la técnica de FT-IR de las películas de NiPc depositadas sobre silicio tipo p (Si-p/NiPc) con y sin tratamiento térmico a una temperatura de 125 °C, se muestran en la figura 20. En la figura 20 (a-b), se puede observar que para las películas de NiPc con y sin tratamiento térmico a 125 °C, poseen los mismos picos de absorción en el intervalo 400-800 cm<sup>-1</sup>; los cuales representan las vibraciones más probables del anillo de benceno en interacción con el anillo de pirrol. El pico principal a 730 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la deformación no plana de los enlaces C-H de los anillos de benceno. Las bandas a 755 cm<sup>-1</sup> y a 779 cm<sup>-1</sup> corresponden a vibraciones no planas (flexión fuera del plano) de los enlaces C-H [77].

Por otro lado, la ftalocianina libre de metales (H<sub>2</sub>Pc) posee simetría D<sub>2h</sub> [78], la NiPc en común con la mayoría de los complejos de ftalocianina metálica exhibe una simetría de

aproximadamente  $D_{4h}$ . La simetría  $D_{4h}$  predice un estiramiento M-N activo, pero mediante el sistema de anillo conjugado, puede mezclarse con el movimiento macrocíclico y distribuirse sobre los picos de absorción [79]. La tabla 3 muestra en forma resumida las posiciones de los picos de absorción obtenidos en los espectros de FT-IR de las películas de NiPc con y sin tratamiento térmico.

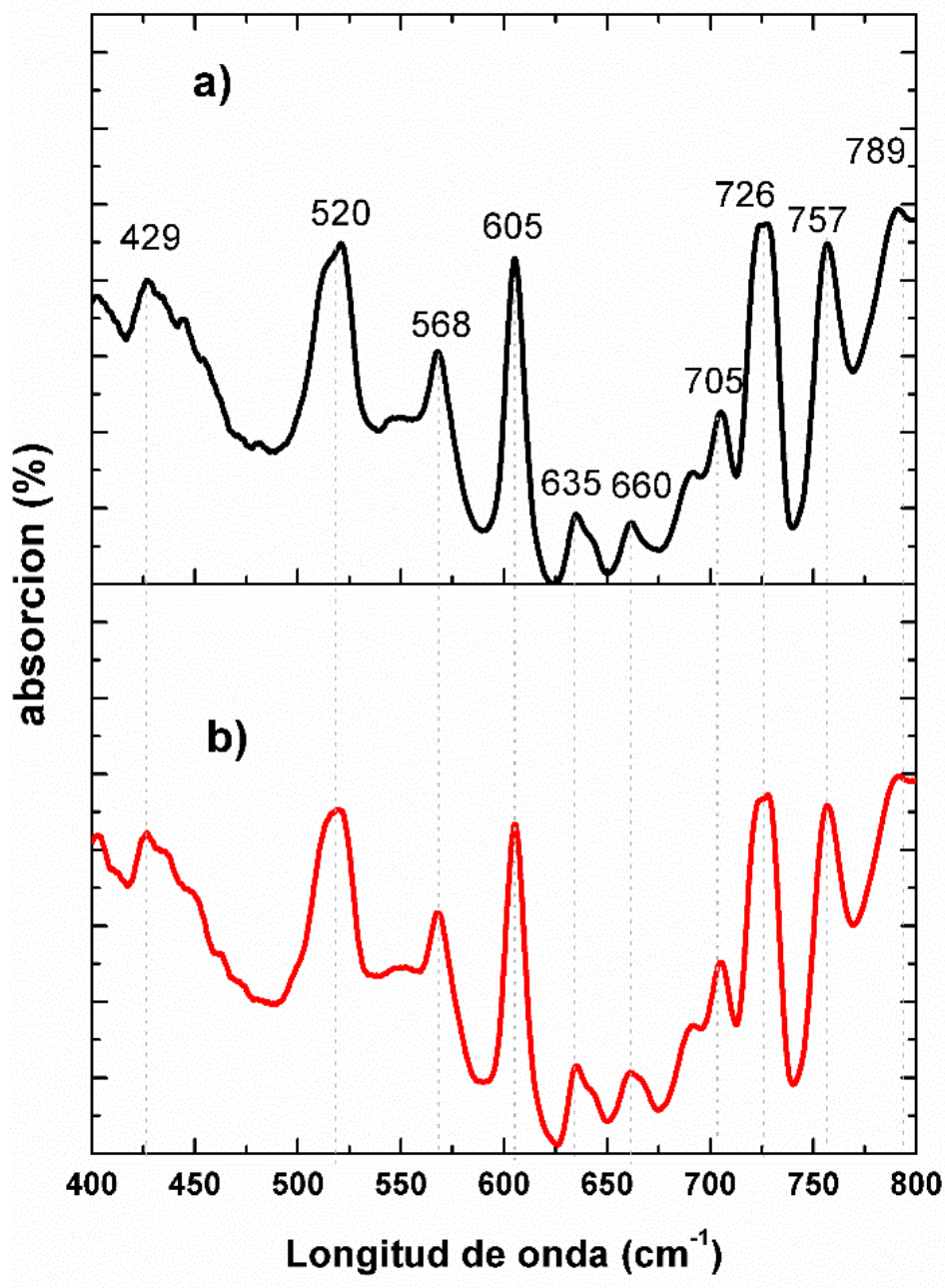


Figura 20 Espectros de FTIR de las películas Si-P/NiPc: a) Sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico 125°C

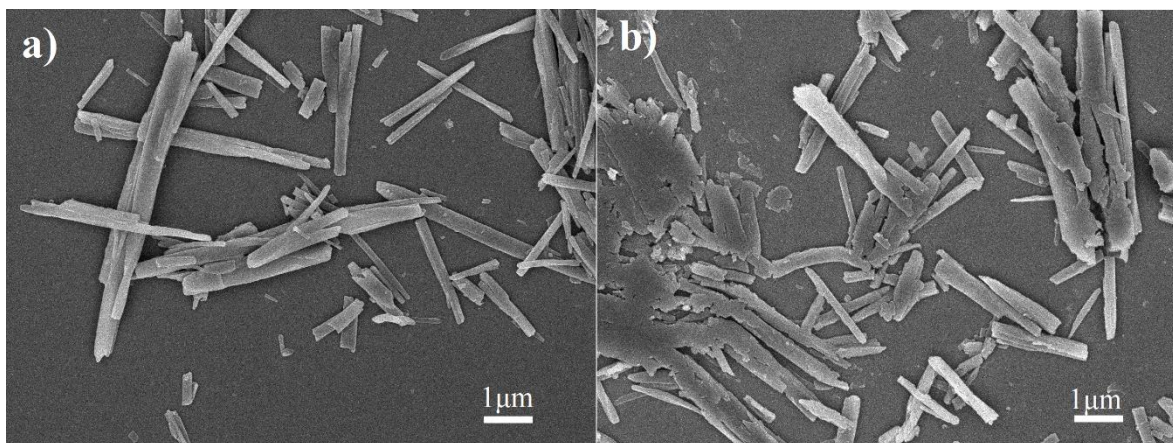
*Tabla 3 Posición de los picos obtenidos por la técnica de FT-IR de las películas delgadas de NiPc en ausencia de tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 125 °C.*

| <b>Longitud de onda (cm<sup>-1</sup>)</b> |                            |
|-------------------------------------------|----------------------------|
| <b>Sin tratamiento térmico</b>            | <b>tratamiento térmico</b> |
| 429                                       | 429                        |
| 520                                       | 520                        |
| 568                                       | 568                        |
| 605                                       | 605                        |
| 635                                       | 635                        |
| 705                                       | 705                        |
| 726                                       | 726                        |
| 757                                       | 757                        |
| 789                                       | 789                        |

### **5.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO - FE-SEM**

Las micrografías FE-SEM de las películas de Si-p/NiPc en ausencia de tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 125 °C se muestran en la figura 21. La Figura 21 a) se observa la superficie de las películas de Si-p/NiPc en ausencia de tratamiento térmico, en la cual presenta una morfología en forma de micro varillas de NiPc. Las micro varillas de NiPc se encuentran dispersas en toda la superficie por lo cual no presentan orientación preferencial. La longitud de las micro varillas de NiPc observadas mide entre 3 a 15  $\mu\text{m}$  aproximadamente. La Figura 21 b) se muestra la superficie de las películas de Si-p/NiPc con tratamiento térmico a 125 °C. Las películas de Si-p/NiPc con el tratamiento térmico presenta la misma morfología de las películas de Si-p/NiPc que no fueron sometidas a tratamiento térmico. El efecto térmico produce aglomeraciones de las micro varillas en diferentes zonas de la superficie como puede observarse en la Figura 21 b). Las películas de Si-p/NiPc que fueron sometidas a tratamiento térmico poseen una mejor adhesión, la cual fue comprobada mediante un perfilómetro DEKTAK 150. La opción N-Lite que posee el perfilómetro permite disminuir el peso que genera la fuerza de la punta de diamante (aditamento del equipo) sobre la superficie de las películas de Si-p/NiPc a  $2.94 \times 10^{-7}$  N. Considerando el incremento en el peso de la punta de experimentado en las películas de Si-p/NiPc en comparación con las

películas de Si-p/NiPc sin tratamiento térmico nos permite asegurar el mejoramiento en la adhesión de las películas de NiPc sobre el sustrato de Si-p.



*Figura 21 Micrografía FE-SEM de las películas delgadas de Si-p/NiPc: a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico de 125°C.*

### 5.1.3 ESPECTROSCOPÍA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)

El estudio de las propiedades ópticas de las películas delgadas de NiPc fueron realizadas empleando sustratos de vidrio (vidrio/NiPc). En primera instancia, fue medida la absorbancia de las películas de vidrio/NiPc en ausencia de tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 125 °C en el rango de longitud de onda entre 350-800 nm (ver figura 22a). La figura 22 a) muestra los patrones de absorción a partir de los cuales es posible observar un pico a 380 nm que representa las transiciones  $\pi-\pi^*$  correspondientes a la banda B intensa (banda de Soret); considerada como el borde de absorción fundamental. Las películas de vidrio/NiPc con y sin tratamiento térmico presentan picos de absorción con una intensidad similar. Sin embargo, dos picos anchos de absorción a 600-640 nm ( $Q_1$ ) y 660-780 nm ( $Q_2$ ) pueden observarse en la figura 22 a), los cuales están relacionados con la transición  $\pi-\pi^*$  [80]. Con respecto a la banda Q, Dhrubojyoti Roy y colaboradores [80], mencionan que esta banda no presenta ningún tipo de cambio a temperaturas de recocido menores de 55 °C, sin embargo, al sobrepasar los 65 °C se presentan posibles cambios en la orientación y estados de agregación de las moléculas que están sobre la superficie del sustrato. También Dhrubojyoti [80] argumenta que el acoplamiento de Davydov amplía y divide cada una de las transiciones

electrónicas observadas de acuerdo con el número de moléculas transnacionalmente desiguales en la celda unitaria. He y colaboradores [81] informaron que el pico de absorción a 620 nm ( $Q_1$ ) corresponde a una ftalocianina dímera. Por otro lado, Jian y colaboradores [82] informaron que el proceso de dimerización mejora con el incremento de la temperatura de recocido.

En segunda instancia, el valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) y el tipo de transición óptica de las películas delgadas de vidrio/NiPc en ausencia y con tratamiento térmico a 125 °C se estimaron mediante la relación Tauc [81], como fue descrito en la sección 2.2.1:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Kumar y colaboradores [83] trazaron la dependencia de la energía del fotón  $(\alpha h\nu)^{1/n}$ , para diferentes valores de "n". El mejor ajuste se obtuvo para  $n = 2$ . Este es el comportamiento característico de las transiciones indirectas en no cristalinos. La Figura 22 b) presenta el gráfico  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ , a partir del cual es posible estimar los valores de  $E_g$  de las películas de vidrio/NiPc con y sin tratamiento térmico. En la figura 22 b) se observan tres regiones de absorción lineales, en las cuales fue realizada una extrapolación de las líneas rectas en  $\alpha = 0$  para estimar el valor  $E_g$ . Los valores de  $E_g$  estimados en las tres regiones se resumen en la Tabla 4, en la cual son agregados como referencia los espesores medidos con el perfilómetro DEKTAK 150. El efecto del tratamiento térmico a 125 °C produce ligeras variación en los valores de  $E_g$ , sin embargo, es posible observar una disminución en los valores de  $E_g$  de las tres regiones. Los valores de  $E_g$  estimados son similares a los reportados por otros autores. Neghabi y colaboradores [18] informaron, por ejemplo, valores de 3,25 eV, 3,23 eV y 3,22 eV para las películas de vidrio/NiPc recocidas a 100 ° C, 120 ° C y 150 ° C. Darwish y colaboradores [77] informaron valores de  $E_g$  en un rango de 1,58 eV a 1,53 eV y de 2,77 eV a 2,72 eV.

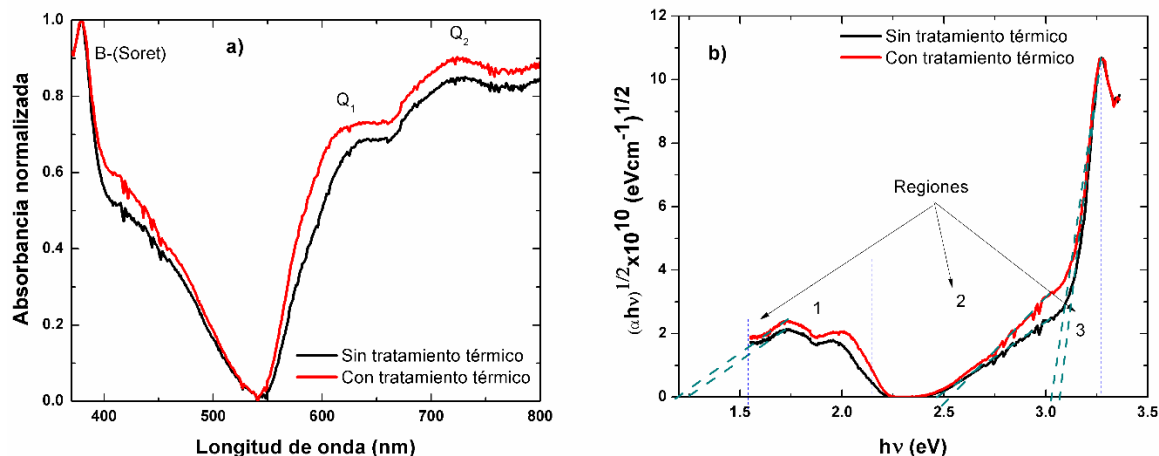


Figura 22 a) Espectro de absorción y b) grafica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  de las películas delgadas de vidrio/NiPc sin tratamiento y con tratamiento térmico a 125°C.

Tabla 4 Espesores y valores de energía del gap ( $E_g$ ) de las películas de vidrio/NiPc sin tratamiento y con tratamiento térmico.

| Condición     | Espesores<br>(nm) | $E_g$ (eV) |          |          |
|---------------|-------------------|------------|----------|----------|
|               |                   | Región 1   | Región 2 | Región 3 |
| S/tratamiento | 100               | 1.20       | 2.42     | 3.15     |
| 125 °C        | 200               | 1.25       | 2.46     | 3.09     |

#### 5.1.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: CURVAS CORRIENTE-VOLTAJE (CURVAS I-V)

Para investigar las propiedades eléctricas, las películas delgadas de NiPc fueron depositadas sobre silicio tipo p (Si-p/NiPc). Heteroestructuras de Ni(500 nm)/Si-p(270  $\mu$ m)/NiPc(100-200 nm)/Ni(500 nm)) fueron fabricadas agregando contactos de níquel sobre las películas de Si-p/NiPc mediante un sublimador modelo Edwards: Auto 306. La figura 23 muestra las curvas I-V de las heterouniones con y sin tratamiento térmico a 125 °C bajo condiciones de luz y oscuridad. Es posible observar un comportamiento de tipo schottky en ambas condiciones, el cual fue descrito en la sección 2.3.2. Los resultados obtenidos son similares

a los valores informados por Jyothi y colaboradores [84], sobre una ftalocianina de cobre. La figura 23 a) muestran las curvas I-V de la heteroestructura con y sin tratamiento térmico, en ausencia de luz blanca, mientras que en la figura 23 b) en presencia de luz blanca. En estas curvas es evidente el comportamiento tipo schottky, así como un cambio al pasar de oscuridad a iluminación. Gong y colaboradores mencionan que la aglomeración y el tamaño del aglomerado es una de las principales razones que provocan la baja conductividad eléctrica [85]. El comportamiento eléctrico concuerda con el resultado obtenido en las micrografías SEM (sección 5.1.2) debido al proceso de aglomeración observado. Por otro lado, la corriente eléctrica de las heteroestructuras Ni(500 nm)/Si-p(270  $\mu$ m)/NiPc(100-200 nm)/Ni(500 nm)) con tratamiento térmico muestran un comportamiento eléctrico tipo fotorresistor debido al aumento de la corriente de 1 a 2 mA al aplicar luz blanca. Sin embargo, en la heteroestructura Ni(500 nm)/Si-p(270  $\mu$ m)/NiPc(100-200 nm)/Ni(500 nm)) sin tratamiento térmico se presenta un ligero incremento de corriente de 0.01 a 2.5 mA sin tratamiento térmico. Las heteroestructuras sin tratamiento térmico, presentan un aumento en la conductividad eléctrica al estar en presencia de luz blanca.

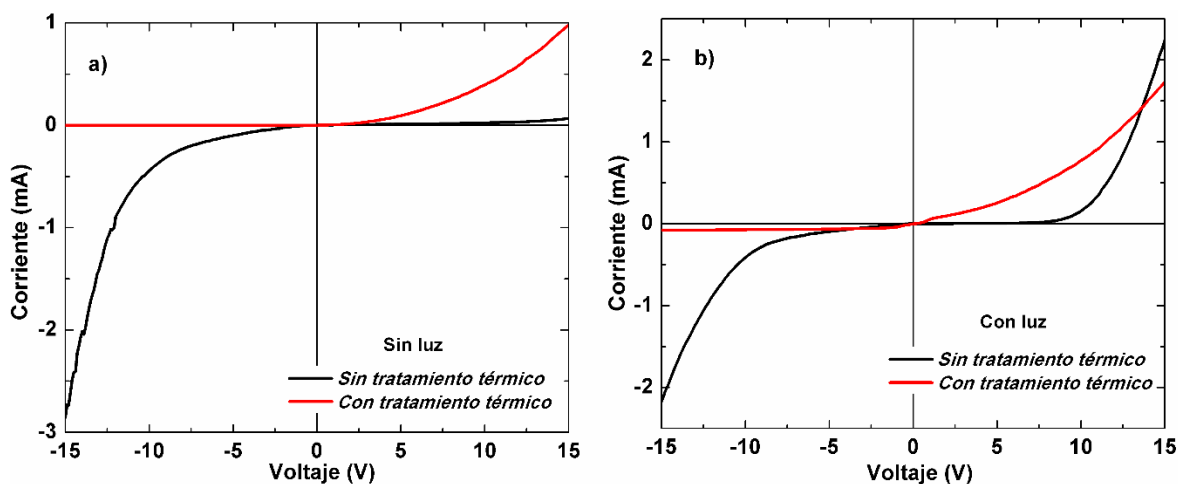


Figura 23 Curvas de corriente vs voltaje de la heteroestructura Ni(500nm)/Si-p(um)/NiPc( 100-200nm)/Ni(500nm): a) sin luz y b) con luz

El mecanismo de conducción ha sido un punto de discusión entre los investigadores que trabajan con ftalocianinas. El gráfico Log I vs Log V permite evidenciar en mejor forma el modelo de conducción [86]. La relación de conmutación actual de las heteroestructuras, es

de un orden de magnitud mayor para condiciones de luz y oscuridad. El análisis detallado del gráfico  $\log I$  vs  $\log V$  proporciona la información necesaria sobre el mecanismo de corriente limitada de carga espacial (SCLC) [86]. El mecanismo de transporte SCLC de la heteroestructura Ni(500 nm)/Si-p(270  $\mu$ m)/NiPc(100-200 nm)/Ni(500 nm) en ausencia de tratamiento y con tratamiento térmico a 125 °C en condiciones de oscuridad se muestra en la Figura 24. En la figura 24, se puede observar que bajo condiciones de luz se presenta un comportamiento o característica lineal. La característica lineal indica que el mecanismo de conducción surge de la emisión termoiónica como ha sido reportado por Huang y colaboradores [87]. La región óhmica en las heteroestructuras está representada por una línea discontinua y punteada  $m= 2.3$  y  $2.5$ , y el valor de la pendiente aumenta con el voltaje aplicado. El comportamiento óhmico se atribuye a la presencia de la corriente limitada por el modelo SCLC [87]–[92]. El modelo SCLC está altamente correlacionado con los electrones capturados y el desprendimiento en los sitios de captura. El proceso de captura se observa comúnmente en películas delgadas de semiconductores [90]–[92]. En condiciones de oscuridad y valores de voltaje menores, el mecanismo de transporte de los portadores de carga se produce por emisión termoiónica con un número menor de electrones involucrados en la heterounión. Observando un aumento en la corriente eléctrica en las heteroestructuras sin tratamiento térmico a través de la formación de caminos de conducción en las películas de NiPc

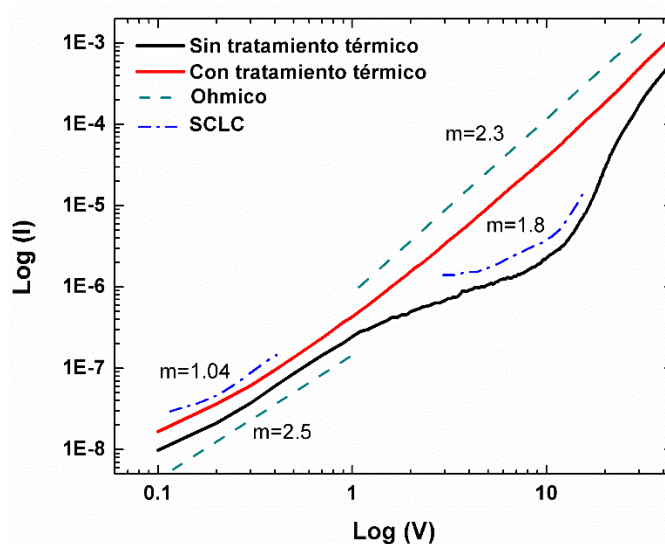


Figura 24  $\log I$  vs  $\log V$  de la heteroestructura Ni(500 nm)/Si-p(270  $\mu$ m)/NiPc( 100-200nm)/Ni(500nm) en oscuridad

## 5.2 FTALOCIANINA DE NIOBIO (NbPc)

### 5.2.1 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

Existen gran número de reportes donde se utiliza la técnica espectroscópica de IR para caracterizar metalocianinas (MPc's) no sustituidas. Kobayashi [93] ha indicado que la apariencia del espectro IR de los derivados metálicos depende del ion metálico alojado al centro de las MPc's, especialmente en el desplazamiento de las bandas que aparecen entre 850 y 950  $\text{cm}^{-1}$ . Debido a estudios realizados por Kobayashi en 1970, el espectro de IR se debe llevar a cabo mediante una comparación entre la ftalocianina hidrogenada ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) y la MPc haciendo una correlación semi-empírica de señales, debido al gran tamaño y complejidad del anillo de estos compuestos. Las bandas de adsorción que aparecen como dobletes en los espectros IR de la  $\text{H}_2\text{Pc}$  aparecen como singuletes en la MPc y las absorciones típicas que se dan en las MPc's no sustituidas se encuentran en una región comprendida entre 400–1800  $\text{cm}^{-1}$ . Los macrociclos con Niobio como ion central no han tenido presencia entre los investigadores, es por ello que no se encuentran reportes de esta ftalocianina; se cuenta con una tesis en la que se presentan análisis de estos compuestos la cual ayudó a verificar los espectros de infrarrojo [93].

Los espectros de absorción obtenidos por la técnica de FT-IR de las películas de NbPc depositadas sobre silicio tipo p (Si-p/NbPc) con y sin tratamiento térmico a una temperatura de 125 °C, se muestran en la figura 25. En la figura 25 (a-b), se puede observar que para las películas de NbPc con y sin tratamiento térmico a 125 °C, poseen los mismos picos de absorción en el intervalo 400-800  $\text{cm}^{-1}$ ; los cuales representan las vibraciones más probables del anillo de benceno en interacción con el anillo de pirrol. El pico principal a 745  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la deformación no plana de los enlaces C-H de los anillos de benceno. Los picos débiles en el rango de 400-750  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la presencia de vibración del tipo enlace (Niobio-Nitrógeno). En la tabla 5 muestra en forma resumida las posiciones de los picos de absorción obtenidos en los espectros de FT-IR de las películas de NbPc con y sin tratamiento térmico.

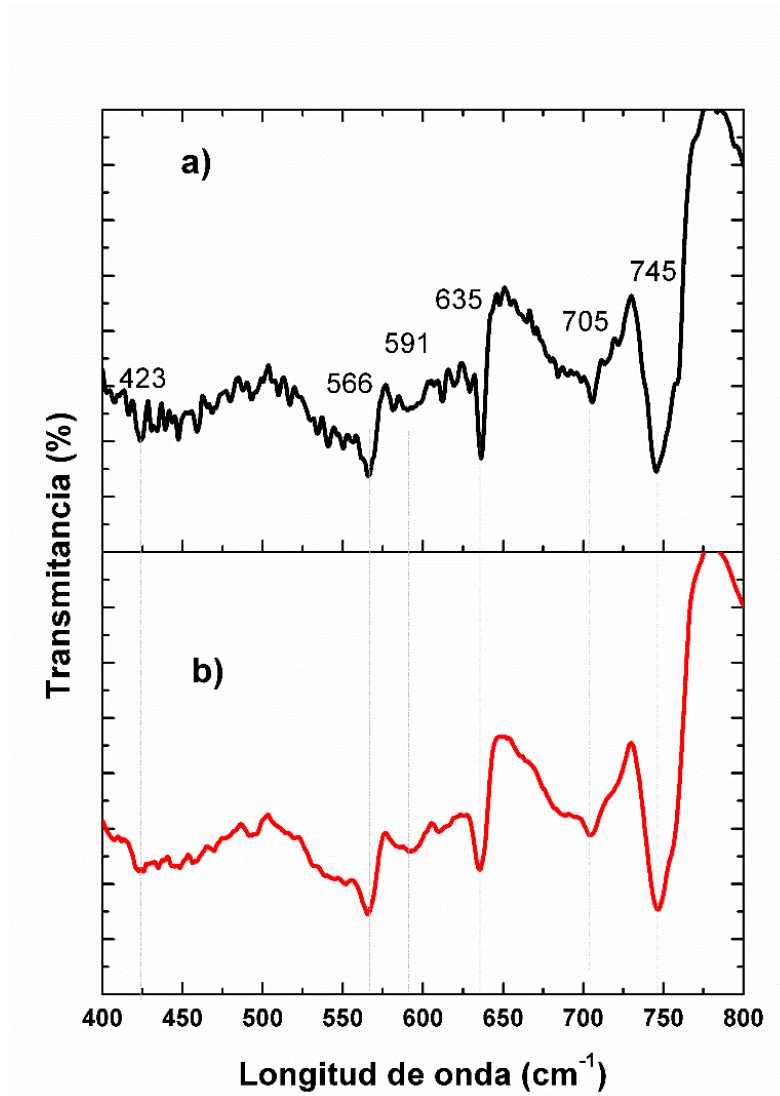


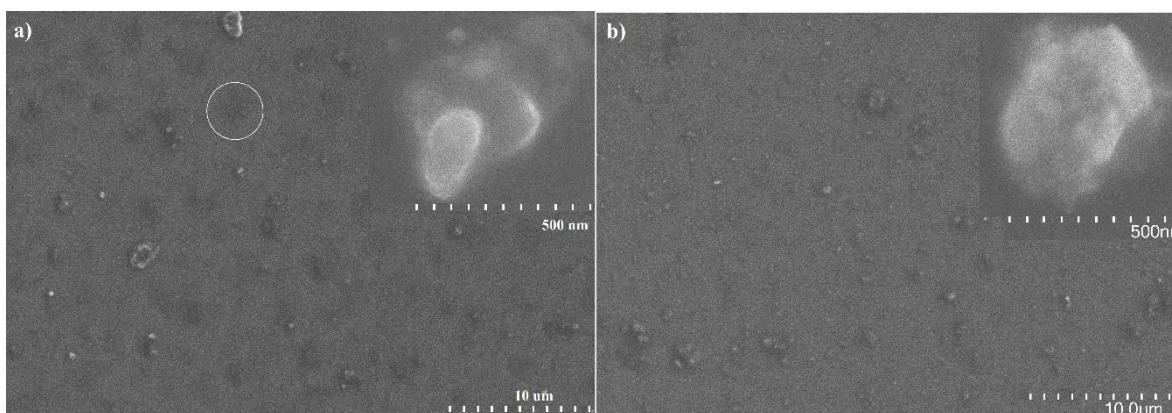
Figura 25 Espectros de FTIR de las películas Si-P/NbPc: a) Sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico 125°C

Tabla 5 Posición de los picos obtenidos por la técnica de FT-IR de las películas de Si-p/NbPc sin y con tratamiento térmico.

| Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> ) |                     |
|--------------------------------------|---------------------|
| Sin tratamiento térmico              | tratamiento térmico |
| 423                                  | 423                 |
| 566                                  | 566                 |
| 591                                  | 591                 |
| 635                                  | 635                 |
| 705                                  | 705                 |
| 745                                  | 745                 |

## 5.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FE-SEM).

En la Figura 26 se muestran micrografías FE-SEM de las películas de Si-p/NbPc sin y con tratamiento térmico a 125 °C. La Figura 26 a) muestra la micrografía de Si-p/NbPc sin tratamiento térmico, la cual presenta residuos de agua procedentes del proceso de depósito señaladas mediante un círculo blanco. Mediante una ampliación de la superficie a 500 nm, es posible observar la formación de las aglomeraciones de NbPc, las cuales se encuentran distribuidas en toda la superficie. La Figura 26 b) muestra la micrografía de Si-p/NbPc con tratamiento térmico a 125 °C. El efecto térmico produce una mejor formación de las aglomeraciones de NbPc que puede ser observado mediante la ampliación de la superficie a 500 nm, así como la eliminación de los residuos de agua que fueron evaporados de la superficie. Las películas delgadas con tratamiento térmico de Si-p/NiPc muestran una mejor adhesión y el mayor espesor de 200 nm modifica el proceso de cristalización superficial. Debido a la poca información relacionada a películas delgadas de ftalocianina de niobio, es difícil realizar una comparación de micrografías, es por ello que se decidió ver resultados de imágenes de alta resolución de niobio, teniendo aglomeraciones similares a las mostradas [94].



*Figura 26 Micrografía FE-SEM de las películas delgadas de Si-p/NbPc: a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico de 125°C*

### 5.2.3 ESPECTROSCOPÍA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)

El estudio de las propiedades ópticas de las películas delgadas de NbPc fueron realizadas empleando sustratos de vidrio (vidrio/NbPc). La absorbancia de las películas de vidrio/NbPc en ausencia de tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 125 °C fue medida en el rango de longitud de onda entre 400-800 nm (ver figura 27a). La figura 27 a) muestra los patrones de absorción a partir de los cuales es posible observar la banda de absorción entre 437 nm y 477 nm la cual representa las transiciones  $\pi-\pi^*$  correspondientes a la banda B intensa (banda Soret), considerada como el borde de absorción fundamental en películas delgadas de ftalocianinas [80]. Las bandas de absorción localizadas en la longitud de onda entre 495 nm y 530 nm son inducidas por el excitón de transferencia de carga (TC por sus siglas en inglés), debido a la existencia de iones de niobio insaturados en el centro molecular y al ensanchamiento de banda por efecto del tratamiento térmico [95]. Es posible observar el pico de absorción  $Q_1$  en la longitud de onda entre 611 nm y 629 nm. de igual forma, el pico de absorción  $Q_2$  en la longitud de onda entre 664 nm y 710 nm; los cuales se encuentran relacionados con la transición  $\pi-\pi^*$  [80] y la presencia es atribuida a la división de Davydov [96]. En la figura 27 a), se observar el efecto térmico en las películas delgadas de vidrio/NbPc. El cambio en la intensidad del pico  $Q_2$  disminuye en mayor magnitud en comparación del pico de absorción  $Q_1$ . El valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) y el tipo de transición óptica de las películas delgadas de vidrio/NbPc en ausencia y con tratamiento térmico a 125 °C se estimaron mediante la relación Tauc [97], como fue descrito en la sección 2.2.1:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g)$$

La Figura 27 b) presenta el gráfico  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ , a partir del cual es posible estimar los valores de  $E_g$  de las películas de vidrio/NbPc con y sin tratamiento térmico. En la figura 27 b) se observan dos regiones de absorción lineales, en las cuales fue realizada una extrapolación de las líneas rectas en  $\alpha = 0$  para estimar el valor  $E_g$ . El procedimiento que fue utilizado para estimar los valores de  $E_g$  en las dos regiones es similar al descrito en la sección 5.1.3. Los valores de  $E_g$  estimados en las dos regiones se resumen en la Tabla 6, en la cual

son agregados como referencia los espesores medidos mediante el perfilómetro DEKTAK 150. El efecto del tratamiento térmico a 125 °C produce un incremento más pronunciado en la variación de los valores de  $E_g$ , sin embargo, es posible observar una tendencia en disminuir en los valores de  $E_g$  de las dos regiones.

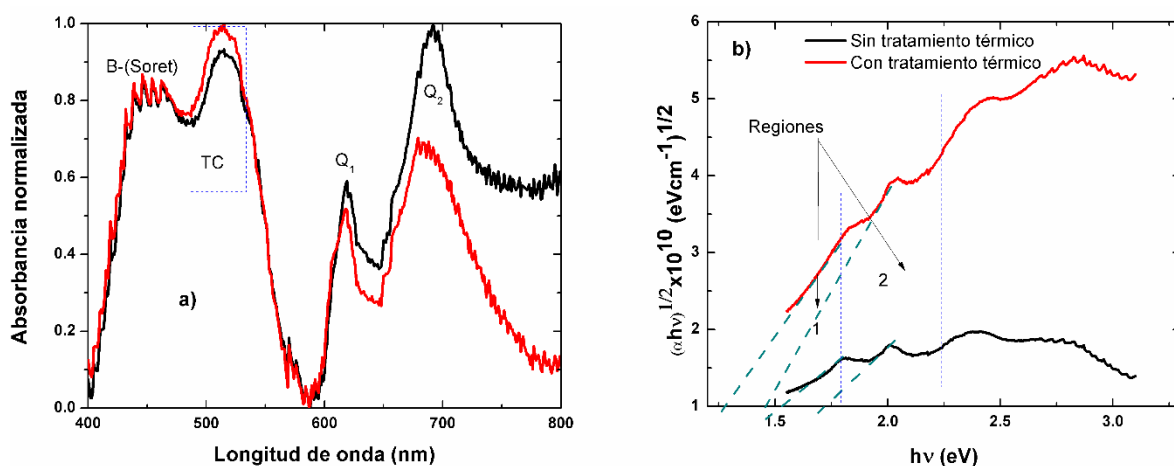


Figura 27 a) Espectro de absorción y b) grafica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  de las películas delgadas de vidrio/NbPc sin tratamiento y con tratamiento térmico a 125°C.

Tabla 6 Espesores y valores de energía del gap ( $E_g$ ) de las películas de vidrio/NbPc sin tratamiento y con tratamiento térmico a 125 °C.

| Condición     | Espesores<br>(nm) | $E_g$ (eV) |          |
|---------------|-------------------|------------|----------|
|               |                   | Región 1   | Región 2 |
| S/tratamiento | 100               | 1.44       | 1.74     |
| 125 °C        | 200               | 1.25       | 1.54     |

#### 5.2.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: CURVAS CORRIENTE-VOLTAJE (CURVAS I-V)

La heteroestructura Ni (500 nm)/Si-p(270  $\mu\text{m}$ )/NbPc(100-200 nm)/Ni(500 nm) fue elaborada con películas delgadas de Si-p/NbPc con y sin tratamiento térmico, agregando contactos metálicos de níquel de 500 nm de espesor para llevar a cabo las caracterizaciones eléctricas.

Las heteroestructuras Ni (500 nm)/Si-p(270  $\mu\text{m}$ )/NbPc(100-200 nm)/Ni(500 nm) fueron caracterizadas mediante las curvas I-V en condiciones de oscuridad y luz blanca.

La figura 28 muestra las curvas I-V de las heterouniones con y sin tratamiento térmico a 125 °C bajo condiciones de luz y oscuridad. En la Figura 28 a), muestra en condiciones de ausencia de luz, la heteroestructura que fue fabricada con la película delgada de Si-p/NbPc con tratamiento térmico a 125 °C; presentando una saturación o incremento de corriente entre -0.75  $\mu\text{A}$  a 0.5  $\mu\text{A}$ , debido al incremento del voltaje en polarización directa como en inversa. La heteroestructura que fue fabricada con la película delgada de Si-p/NbPc sin tratamiento térmico presenta un comportamiento óhmico en polarización inversa, mientras que en polarización directa su comportamiento es parecido al de un diodo, mostrando un aumento de la corriente entre -0.66  $\mu\text{A}$  a 0.13  $\mu\text{A}$ . La figura 28 b), muestra en condiciones de luz, la heteroestructura que fue fabricada con la película delgada de Si-p/NbPc con y sin tratamiento térmico a 125 °C. Los dos tipos de heteroestructuras fabricadas presentan el comportamiento de diodo, alcanzando la saturación en -7  $\mu\text{A}$  y 5  $\mu\text{A}$  cuando el voltaje corresponde a -4 V y 2 V, respectivamente. Las heteroestructuras que fueron fabricadas con las películas delgadas de Si-p/NbPc con y sin tratamiento térmico, presentaron un efecto tipo fotoeléctrico cuando cambiaron de condiciones de oscuridad a ser iluminadas con luz blanca; produciendo un aumento en la corriente de 4.87  $\mu\text{A}$  en polarización inversa y  $\sim 6.34 \mu\text{A}$  en polarización directa.

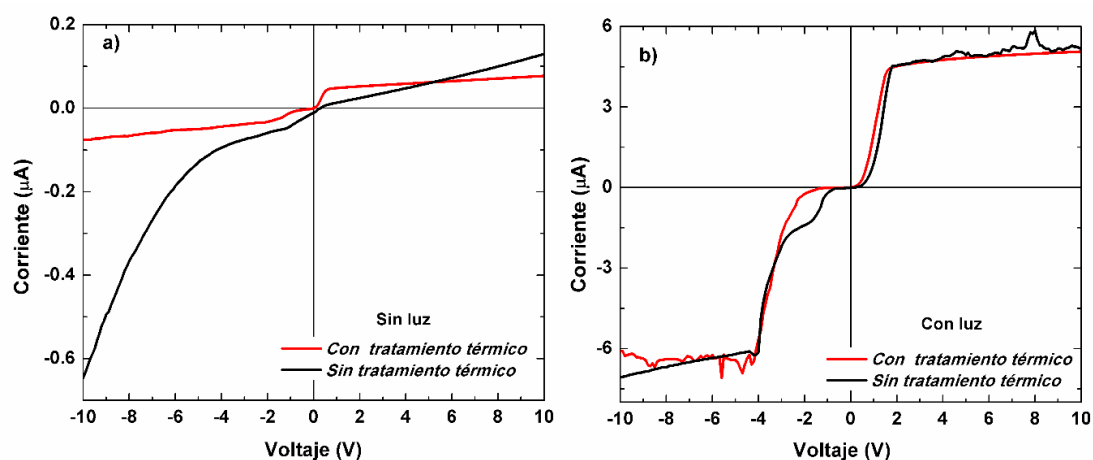


Figura 28 Curvas I-V de las heteroestructuras Ni(500nm)/Si-p( $\mu\text{m}$ )/NbPc( 100-200nm)/Ni(500nm) con y sin tratamiento térmico a 125 °C en condiciones de : a) ausencia de luz y b) con luz.

Los mecanismos de transporte de corriente de las heteroestructuras son afectados por diversos parámetros tales como: contactos, interfaz, materiales, resistencia en serie, etc. En la literatura, es poca la información sobre los modelos que intentan explicar el mecanismo de transporte corriente de las heteroestructuras que son basadas en Pc. Los modelos disponibles en la literatura que permiten estudiar los mecanismos de transporte de corriente son: tunelización de Fowler Nordheim [98], corriente limitada de carga espacial (SCLC) [86], Poole-Frenkel [99] entre otros. En el análisis de los mecanismos de transporte de corriente fue realizada probando diferentes ecuaciones, siendo la relación del mecanismo de transporte SCLC la mejor aproximación para nuestras heteroestructuras. La relación que describe las aproximaciones es la siguiente:

$$I = aV + bV^n$$

Donde V es el voltaje, n es un parámetro relacionado con estados localizados o portadores libres, y las constantes (a y b) son factores de escala. El mecanismo de transporte de corriente empleado es utilizado para describir las heteroestructuras con contactos óhmicos. Tzolov y sus colaboradores [100] mencionan que la curva en log-log debe presentar un comportamiento lineal como la ley de potencia, el cual es característico de este tipo de mecanismo de transporte.

La figura 29 muestra el gráfico log I vs log V de la heteroestructuras Ni (500 nm)/Si-p(270 μm)/NbPc(100-200 nm)/Ni(500 nm) con y sin tratamiento térmico a 125 °C. En la figura 29 se puede observar que las heteroestructuras fabricadas con las películas delgadas de Si-p/NbPc con y sin tratamiento térmico a 125 °C presentan una buena aproximación óhmica descritas por la zona lineal (líneas punteadas de color azul); mientras que conforme se incrementa el voltaje aplicado tenemos la presencia del mecanismo de transporte SCLC (línea punteada de color verde). Como fue mencionado anteriormente, el valor de n está relacionado con los estados localizados, y cuando este parámetro se aproxima a 1 se tendría como resultado la conducción de portadores libres [101]. Por esa razón, el tipo de mecanismo de transporte de corriente que gobierna fuertemente las heteroestructuras fabricadas con las películas delgadas de NbPc con y sin tratamiento térmico a 125 °C es el SCLC. Es decir, el

transporte del portador a través de las heteroestructuras es debido a la conducción libre desde los contactos metálicos hasta la interfaz entre estos materiales.

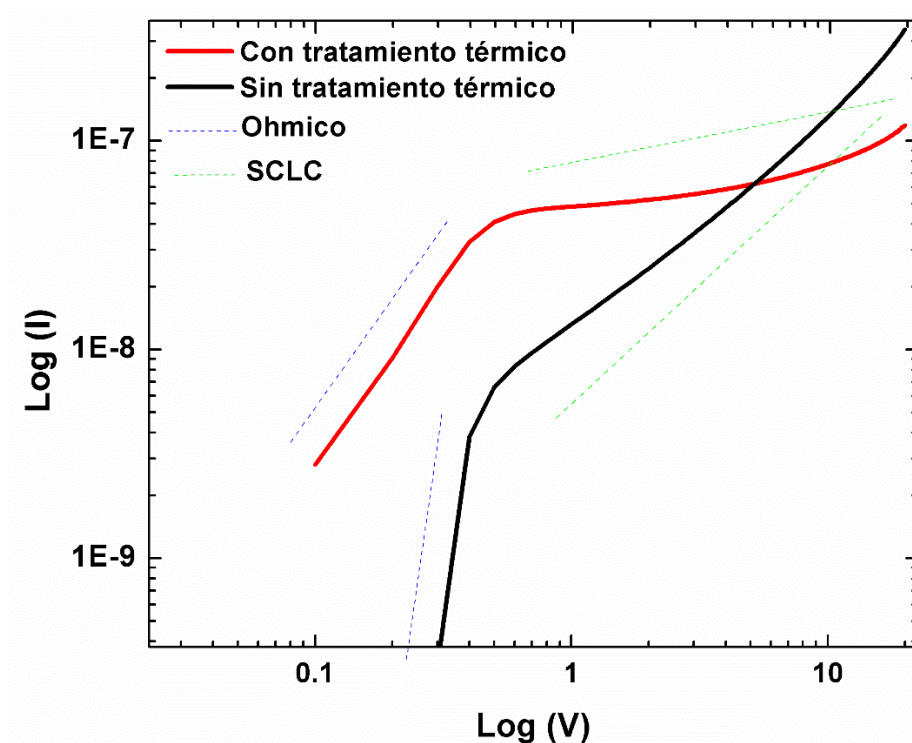


Figura 29  $\text{Log } I$  vs  $\text{Log } V$  de la heterounión  $\text{Ni}(500\text{nm})/\text{Si-p}(270\text{ }\mu\text{m})/\text{NbPc}(100\text{-}200\text{nm})/\text{Ni}(500\text{nm})$  en oscuridad.

### 5.3 FTALOCIANINA PERFLUORADA DE HIERRO (F<sub>16</sub>FePc)

#### 5.3.1 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

La ftalocianina perfluorada de hierro, al igual que otras ftalocianinas reportadas en la literatura; como la de cobre [84], presentan picos característicos de la ftalocianina metálica. Bayo y sus colaboradores [102] mencionan que la similitud entre los espectros de IR de la ftalocianina hidrogenada (H<sub>2</sub>Pc) y las metaloftacianinas en la región de 400-800 cm<sup>-1</sup> nos permiten atribuir las numerosas bandas vibratorias a los modos vibracionales del macrociclo los cuales se encuentran fuertemente acoplados. Considerando una longitud de onda entre 700-800 cm<sup>-1</sup> se presenta una deformación de C-H debido al anillo de benceno y piridina.

La región con mayor dificultad para ser estudiada según Warren y sus colaboradores [103] se encuentra en una longitud de onda entre 400 a 700 cm<sup>-1</sup>, esto es debido a que las frecuencias que provienen del anillo de benceno y el anillo C-H interno de la ftalocianina ocurren en esa región; considerando que algunas de ellas se encuentran muy cerca entre sí. Una de las vibraciones más recurrentes en esta región (400 a 700 cm<sup>-1</sup>) es C-C-C con un tipo de vibración del anillo fuera del plano.

Los espectros de absorción obtenidos por la técnica de FT-IR de las películas de F<sub>16</sub>FePc depositadas sobre silicio tipo p (Si-p/F<sub>16</sub>FePc) con y sin tratamiento térmico a una temperatura de 125 °C, se muestran en la figura 30. En la figura 30 (a-b), se puede observar que para las películas de F<sub>16</sub>FePc con y sin tratamiento térmico a 125 °C, poseen los mismos picos de absorción en el intervalo 400-800 cm<sup>-1</sup>; En la tabla 7 muestra en forma resumida las posiciones de los picos de absorción obtenidos en los espectros de FT-IR de las películas de F<sub>16</sub>FePc con y sin tratamiento térmico.

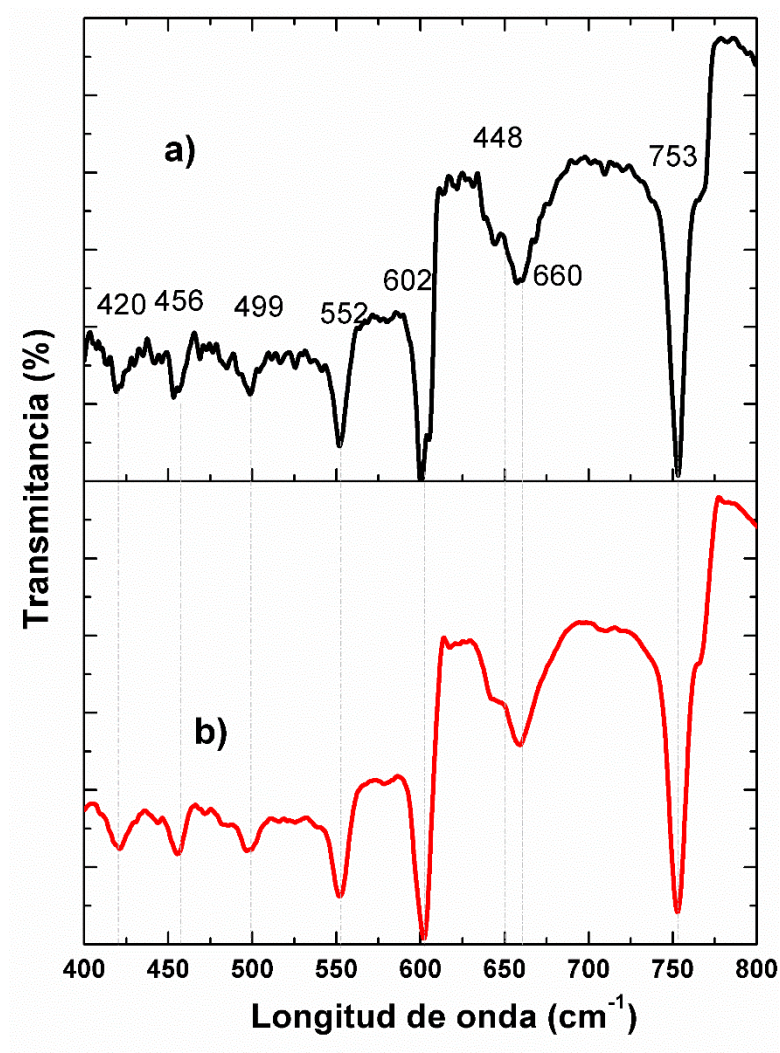


Figura 30 Espectros de FTIR de las películas Si-P/F<sub>16</sub>FePc: a) Sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico a 125°C

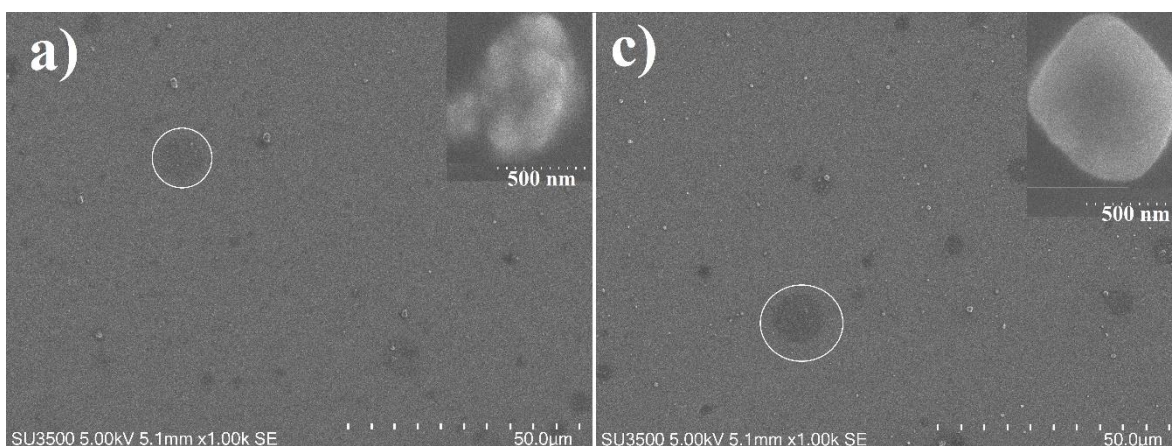
Tabla 7 Posición de los picos obtenidos por la técnica de FT-IR de las películas de Si-p/F<sub>16</sub>FePc en ausencia de tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 125 °C.

| Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> ) |                     |
|--------------------------------------|---------------------|
| Sin tratamiento térmico              | tratamiento térmico |
| 420                                  | 420                 |
| 456                                  | 456                 |
| 499                                  | 499                 |
| 552                                  | 552                 |
| 602                                  | 602                 |
| 648                                  | 648                 |
| 660                                  | 660                 |
| 753                                  | 753                 |

### 5.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FE-SEM)

En la figura 31 se presentan las micrografías FE-SEM de las películas de Si-p/ $F_{16}FePc$  con y sin tratamiento térmico a 125 °C. La Figura 31 a) muestra la micrografía de las películas delgadas de Si-p/ $F_{16}FePc$  sin tratamiento térmico, la cual presenta residuos de agua procedentes del proceso de depósito señalados mediante un círculo blanco. Realizando una ampliación de la superficie a 500nm, es posible observar la formación de las aglomeraciones de  $F_{16}FePc$ , las cuales se encuentran distribuidas en toda la superficie. La Figura 26 b) muestra la micrografía de Si-p/  $F_{16}FePc$  con tratamiento térmico a 125 °C. El efecto térmico produce una formación aproximadamente esférica de  $F_{16}FePc$  que puede ser observado mediante la ampliación de la superficie a 500 nm, sin embargo, la presencia de los residuos de agua es evidente en la superficie y están señalados mediante un círculo blanco.

Un dato importante al comparar las micrografías con lo reportado en la literatura es el cambio de morfología. Yilin y sus colaboradores [104] reportaron una morfología irregular de columnas de cristal de  $F_{16}FePc$  para muestras que fueron depositadas por evaporación térmica, mientras que nosotros reportamos esferas cuando se depositan las películas de  $F_{16}FePc$  a través del sistema de depósito de USP y con un tratamiento térmico a 125 °C.



*Figura 31 Micrografía FE-SEM de las películas delgadas de Si-p/ $F_{16}FePc$ : a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico de 125°C.*

### 5.3.3 ESPECTROSCOPÍA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)

El estudio de las propiedades ópticas de las películas delgadas de F<sub>16</sub>FePc fueron realizadas empleando sustratos de vidrio (vidrio/ F<sub>16</sub>FePc). La absorbancia de las películas de vidrio/ F<sub>16</sub>FePc en ausencia de tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 125 °C fue medida en el rango de longitud de onda entre 400-800 nm (ver figura 32a). La figura 32 a) muestra los patrones de absorción a partir de los cuales es posible observar dos prominentes bandas, la banda B (Soret) localizada en el rango de longitud de onda entre 400 y 550 nm siendo atribuida a la transmisión electrónica de  $\pi \rightarrow \pi^*$ , y una banda Q localizada en el rango de longitud de onda entre 600 y 800 nm descrita como una transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  entre la unión y la anti unión del orbital molecular [105]. Las películas delgadas de vidrio/F<sub>16</sub>FePc sin recocido presentan las bandas de absorción B y Q en los rangos de longitud de onda entre 420 a 463 nm y 650 a 711 nm, respectivamente; sin embargo, el efecto térmico produce un desplazamiento de las bandas en los rangos de longitud de onda entre 439 a 536 nm (banda B) y 728 a 778 nm (banda Q), respectivamente. El desplazamiento que experimentan las bandas B y Q debido al efecto térmico es causado por el acoplamiento vibracional en estado excitado [105]. El valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) y el tipo de transición óptica de las películas delgadas de vidrio/F<sub>16</sub>FePc en ausencia y con tratamiento térmico a 125 °C se estimaron mediante la relación Tauc [97], como fue descrito en la sección 2.2.1:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g)$$

La Figura 32 b) presenta el gráfico  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ , a partir del cual es posible estimar los valores de  $E_g$  de las películas de vidrio/F<sub>16</sub>FePc con y sin tratamiento térmico a 125 °C. En la figura 32 b) se observan dos regiones de absorción lineales, en las cuales fue realizada una extrapolación de las líneas rectas en  $\alpha = 0$  para estimar el valor  $E_g$ . El procedimiento que fue utilizado para estimar los valores de  $E_g$  en las dos regiones es similar al descrito en las secciones 5.1.3. y 5.2.3. Los valores de  $E_g$  estimados en las dos regiones se resumen en la Tabla 8, en la cual son agregados como referencia los espesores medidos mediante el perfilómetro DEKTAK 150. El efecto del tratamiento térmico a 125 °C produce ligeras

variaciones de los valores de  $E_g$ , sin embargo, es posible observar una tendencia en disminuir en los valores de  $E_g$  de las dos regiones.

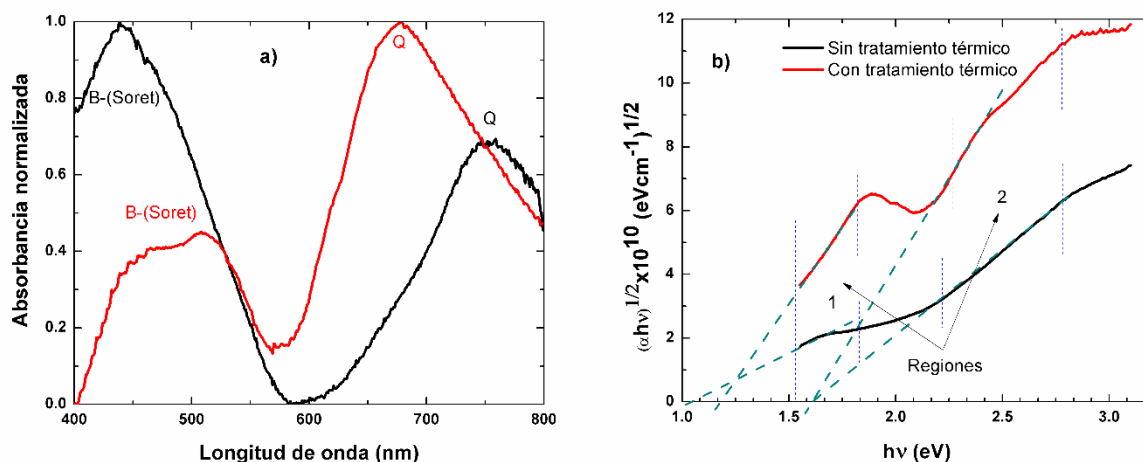


Figura 32 a) Espectro de absorción y b) grafica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  de las películas delgadas de vidrio/ $F_{16}FePc$  sin tratamiento y con tratamiento térmico a  $125^\circ C$ .

Tabla 8 Espesores y valores de energía del gap ( $E_g$ ) de las películas de vidrio/ $F_{16}FePc$  con y sin tratamiento térmico a  $125^\circ C$ .

| Condición     | Espesores<br>(nm) | $E_g$ (eV) |          |
|---------------|-------------------|------------|----------|
|               |                   | Región 1   | Región 2 |
| S/tratamiento | 100               | 1.07       | 1.63     |
| 125 °C        | 200               | 1.19       | 1.63     |

#### 5.3.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: CURVAS CORRIENTE-VOLTAJE (CURVAS I-V)

La heteroestructura Ni (500 nm)/Si-p(270  $\mu m$ )/ $F_{16}FePc$ (100-200 nm)/Ni(500 nm) fue elaborada con películas delgadas de Si-p/ $F_{16}FePc$  con y sin tratamiento térmico, agregando contactos metálicos de níquel de 500 nm de espesor para las caracterizaciones eléctricas. Las heteroestructuras Ni (500 nm)/Si-p(270  $\mu m$ )/ $F_{16}FePc$ (100-200 nm)/Ni(500 nm) fueron caracterizadas mediante las curvas I-V en condiciones de oscuridad y luz blanca. La figura

33 muestra las curvas I-V de las heterouniones con y sin tratamiento térmico a 125 °C bajo condiciones de luz y oscuridad. En la Figura 33 a), muestra en condiciones de ausencia de luz, las heteroestructuras fabricadas con las películas delgadas de Si-p/F<sub>16</sub>FePc con y sin tratamiento térmico a 125 °C presentan un comportamiento óhmico y de tipo diodo. El comportamiento tipo diodo se presenta cerca de los cero volts, sin embargo, al aumentar el voltaje tanto en polarización inversa y directa es posible ver que la corriente y el voltaje crecen a la par; lo que nos indica un comportamiento del tipo óhmico. La heteroestructura fabricada con la película delgada de Si-p/F<sub>16</sub>FePc sin tratamiento térmico tiene corrientes máximas de -0.4  $\mu$ A a -10 V y 1.5  $\mu$ A a 10 V. La heteroestructura fabricada con la película delgada de Si-p/F<sub>16</sub>FePc con tratamiento térmico a 125 °C presenta corrientes máximas a -0.27  $\mu$ A a -10 V y 3  $\mu$ A a 10 V. La figura 33 b), muestra en condiciones de luz, la heteroestructura que fue fabricada con la película delgada de Si-p/F<sub>16</sub>FePc con y sin tratamiento térmico a 125 °C. Los dos tipos de heteroestructuras fabricadas presentan el comportamiento de diodo llegando la saturación. La heteroestructura fabricada con la película delgada de Si-p/F<sub>16</sub>FePc sin tratamiento térmico presenta una saturación en polarización inversa a 1.2 V y 0.23  $\mu$ A mientras que en polarización directa a 1.3 V y 0.33  $\mu$ A. La heteroestructura fabricada con la película delgada de Si-p/F<sub>16</sub>FePc con tratamiento térmico a 125 °C presenta una saturación en polarización inversa a 2.97 V y 3.26 A mientras que en polarización directa a 3.38 V y 5.6  $\mu$ A. Las heteroestructuras que fueron fabricadas con las películas delgadas de Si-p/F<sub>16</sub>FePc, presentaron un efecto de fotocorriente cuando cambiaron de condiciones de oscuridad a ser iluminadas con luz blanca; el cual es observado cuando la corriente varía de 0.23  $\mu$ A a 5.6  $\mu$ A.

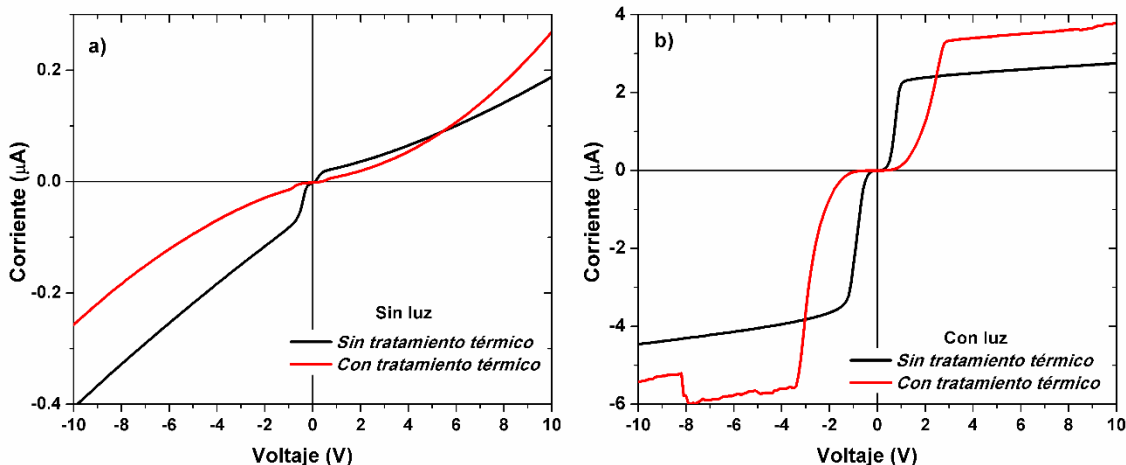


Figura 33 Curvas I-V de las heteroestructuras Ni(500nm)/Si-p(um)/ F<sub>16</sub>FePc (100-200nm)/Ni(500nm) con y sin tratamiento térmico a 125 °C en condiciones de : a) ausencia de luz y b) con luz.

Los mecanismos de transporte de corriente fueron estudiados a través de las curvas log I vs log V como se muestran en la figura 34, como se ha mencionado en las anteriores ftalocianinas, el mecanismo de transporte que más se acopla es la corriente limitada de carga espacial (SCLC). La figura 34 muestra el gráfico log I vs log V de las heteroestructuras Ni (500 nm)/Si-p(270 μm)/F<sub>16</sub>FePc (100-200 nm)/Ni(500 nm) con y sin tratamiento térmico a 125 °C. En la figura 34 se puede observar que las heteroestructuras fabricadas con las películas delgadas de Si-p/F<sub>16</sub>FePc con y sin tratamiento térmico a 125 °C presentan una aproximación óhmica descrita por la zona lineal (líneas punteadas de color azul); sin embargo, conforme se incrementa el voltaje aplicado tenemos la presencia del mecanismo de transporte SCLC (línea punteada de color verde).

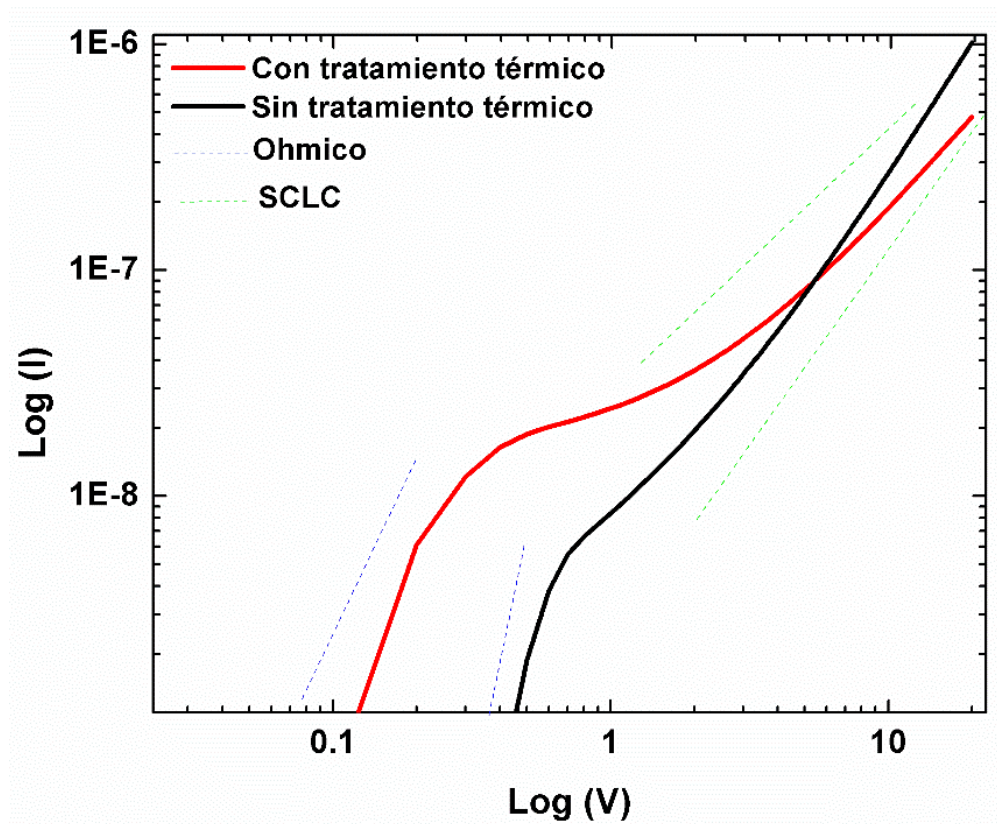


Figura 34  $\text{Log } I$  vs  $\text{Log } V$  de la heterounión  $\text{Ni}(500\text{nm})/\text{Si-p}(270\text{ }\mu\text{m})/\text{F}_{16}\text{FePc}(100\text{-}200\text{nm})/\text{Ni}(500\text{nm})$  en oscuridad

## 5.4 FTALOCIANINA PERFLUORADA DE MANGANESO (F<sub>16</sub>MnPc)

### 5.4.1 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Los espectros de FT-IR de los dos polimorfos ( $\alpha$  y  $\beta$ ) de las ftalocianinas metálicas y libres de metales tales como la H<sub>2</sub>Pc han sido descritas anteriormente. En secciones anteriores, se mencionó que la apariencia del espectro IR de los derivados metálicos depende del ion metálico alojado al centro de las MPc's. El espectro de IR se debe llevar a cabo mediante una comparación entre la ftalocianina hidrogenada (H<sub>2</sub>Pc) y la MPc haciendo una correlación semi-empírica de señales, esto es debido al gran tamaño y complejidad del anillo de estos compuestos. Los espectros de absorción obtenidos por la técnica de FT-IR de las películas de F<sub>16</sub>MnPc depositadas sobre silicio tipo p (Si-p/ F<sub>16</sub>MnPc) con y sin tratamiento térmico a una temperatura de 125 °C, se muestran en la figura 35. En la figura 35 (a-b), se puede observar que para las películas de F<sub>16</sub>FePc con y sin tratamiento térmico a 125 °C, poseen los mismos picos de absorción en el intervalo 400-800 cm<sup>-1</sup>. En la figura 35, se observa los picos de absorción en el intervalo de longitud de onda de 400 a 700 cm<sup>-1</sup>, los cuales originan las vibraciones más probables del anillo de benceno en interacción con el anillo de pirrol. El pico principal ubicado a una longitud de onda de 753 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la deformación no plana de los enlaces C-H de los anillos de benceno. Los picos de absorción de menor intensidad en el rango de longitud de onda de 400 a 750 cm<sup>-1</sup> corresponden a la presencia de vibración del tipo enlace (Manganeso-Nitrógeno) [106]. En la tabla 9 muestra en forma resumida las posiciones de los picos de absorción obtenidos en los espectros de FT-IR de las películas de F<sub>16</sub>MnPc con y sin tratamiento térmico.

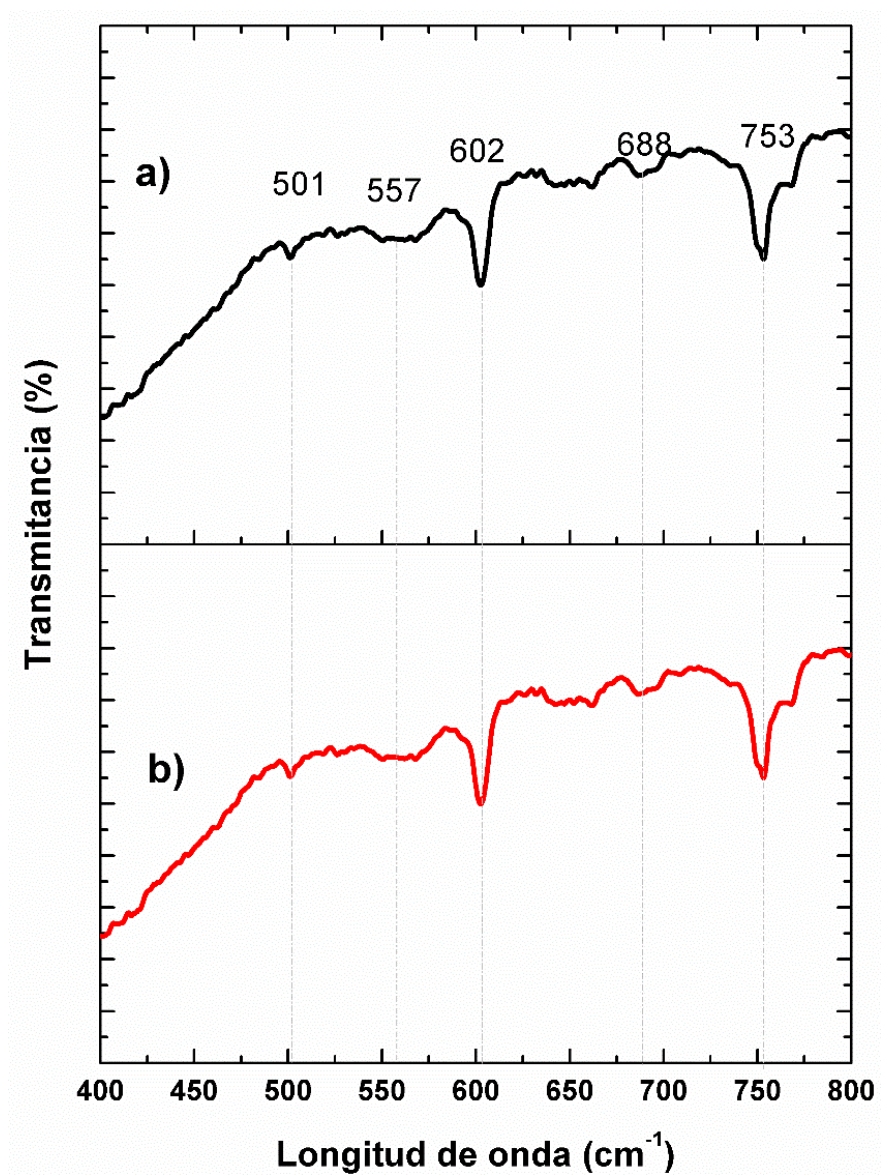


Figura 35 Espectros de FTIR de las películas Si-P/F<sub>16</sub>MnPc: a) Sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico a 125°C

Tabla 9 Posición de los picos obtenidos por la técnica de FT-IR de las películas de Si-p/F<sub>16</sub>MnPc con y sin tratamiento térmico a 125 °C.

| Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> ) |                     |
|--------------------------------------|---------------------|
| Sin tratamiento térmico              | tratamiento térmico |
| 501                                  | 501                 |
| 557                                  | 557                 |
| 602                                  | 602                 |
| 688                                  | 688                 |
| 753                                  | 753                 |

#### 5.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO - FE-SEM

Considerando que la molécula de la ftalocianina posee una geometría plana y un macrociclo conjugando  $\pi$  muy estable, un ion de metal de transición insaturado-manganeso con un estado de oxidación +2 donde está el centro de la molécula [107]. La figura 36 representan las micrografías FE-SEM de las películas de Si-p/ $F_{16}$ MnPc con y sin tratamiento térmico a 125 °C. La Figura 36 a) muestra la micrografía de las películas delgadas de Si-p/ $F_{16}$ MnPc sin tratamiento térmico, la cual presenta residuos de agua procedentes del proceso de depósito señaladas por medio de los círculos blancos. Mediante una ampliación de la superficie a 1  $\mu$ m, es posible observar la formación de las aglomeraciones de  $F_{16}$ MnPc y estructuras del tipo geoide con un tamaño aproximado de 1.2  $\mu$ m, las cuales se encuentran distribuidas en toda la superficie. La Figura 36 b) muestra la micrografía de Si-p/ $F_{16}$ MnPc con tratamiento térmico a 125 °C. El efecto térmico produce una superficie más uniforme, una reducción de las aglomeraciones y con formaciones aproximadamente esféricas de  $F_{16}$ MnPc del orden de los 500 nm de diámetro; que puede ser observado mediante la ampliación de la superficie a 500 nm, sin embargo, la presencia de los residuos de agua es evidente en la superficie y están señaladas mediante círculos blancos.

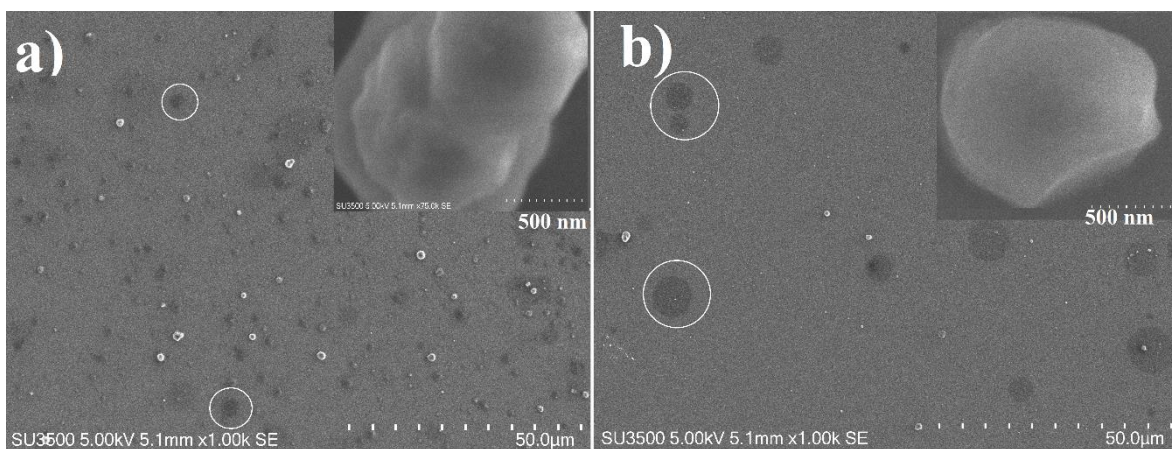


Figura 36 Micrografía FE-SEM de las películas delgadas de Si-p/ $F_{16}$ MnPc: a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico a 125°C

### 5.4.3 ESPECTROSCOPÍA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)

El estudio de las propiedades ópticas de las películas delgadas de  $F_{16}MnPc$  fueron realizadas empleando sustratos de vidrio (vidrio/  $F_{16}MnPc$ ). La absorbancia de las películas de vidrio/  $F_{16}MnPc$  en ausencia de tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 125 °C fue medida en el rango de longitud de onda entre 400-800 nm (ver figura 37a). La figura 37 a) muestra los patrones de absorción a partir de los cuales es posible observar que las películas de vidrio/  $F_{16}MnPc$  con y sin tratamiento térmico a 125 °C poseen 4 picos de absorción a longitudes de onda de 450 nm, 525 nm, 600 nm y 700 nm, aproximadamente. Las bandas de absorción en longitudes de onda entre 250 y 450 nm se denominan bandas B (Soret) y son originadas específicamente a partir de las transiciones de electrones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . De manera análoga, las bandas de absorción predominantes en longitudes de onda entre 600 y 750 nm son denominadas bandas Q [108] y surgen debido a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Las bandas de absorción ubicadas en longitudes de onda entre 500 y 550 nm son inducidas por el excitón de transferencia de carga (TC), como resultado de la existencia de iones de manganeso insaturados en el centro molecular; a su vez exhiben el efecto de ensanchamiento de banda y corrimiento al rojo. Han y sus colaboradores [95], reportaron que los estados de TC pueden verse afectados críticamente por el tamaño y la calidad del cristal de los agregados moleculares, y la superposición orbital virtual entre las moléculas apiladas de forma adyacente. Considerando los resultados obtenidos, las principales bandas de absorción de las nanoestructuras de  $F_{16}MnPc$  se ubicaron en el rango de 600 a 800 nm. Es bien sabido que más del 60% del flujo total de fotones solares se encuentra en longitudes de onda superiores a 600 nm y aproximadamente el cincuenta por ciento en longitudes de onda de 600-1000 nm [109]. Por lo tanto, las películas delgadas de  $F_{16}MnPc$  deberían ser consideradas como candidatas para su aplicación como fotodetectores y células fotovoltaicas; debido al aprovechamiento al máximo de los fotones solares.

El valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) y el tipo de transición óptica de las películas delgadas de vidrio/ $F_{16}FePc$  en ausencia y con tratamiento térmico a 125 °C se estimaron mediante la relación Tauc [97], como fue descrito en la sección 2.2.1:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g)$$

La Figura 37 b) presenta el gráfico  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ , a partir del cual es posible estimar los valores de  $E_g$  de las películas de vidrio/ $F_{16}$ MnPc con y sin tratamiento térmico a 125 °C. En la figura 37 b) se observan tres regiones de absorción lineales, en las cuales fue realizada una extrapolación de las líneas rectas en  $\alpha = 0$  para estimar el valor  $E_g$ . El procedimiento que fue utilizado para estimar los valores de  $E_g$  en las tres regiones es similar al descrito en las secciones 5.1.3., 5.2.3 y 5.3.3. Los valores de  $E_g$  estimados en las tres regiones se resumen en la Tabla 10, en la cual son agregados como referencia los espesores medidos mediante el perfilómetro DEKTAK 150. El efecto del tratamiento térmico a 125 °C no produce variaciones de los valores de  $E_g$ , sin embargo, es posible observar una tendencia en disminuir en los valores de  $E_g$  de las tres regiones.

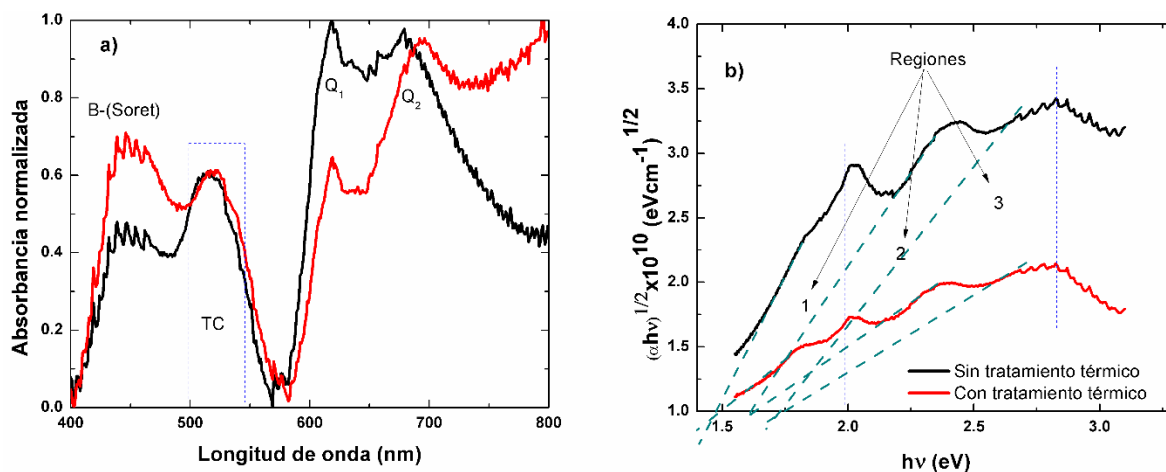


Figura 37 a) Espectro de absorción y b) grafica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  de las películas delgadas de vidrio/ $F_{16}$ MnPc sin tratamiento y con tratamiento térmico a 125°C.

Tabla 10 Espesores y valores de energía del gap ( $E_g$ ) de las películas de vidrio/ $F_{16}MnPc$  sin y con tratamiento térmico a 125 °C.

| Condición     | Espesores<br>(nm) | $E_g$ (eV) |          |          |
|---------------|-------------------|------------|----------|----------|
|               |                   | Región 1   | Región 2 | Región 3 |
| S/tratamiento | 100               | 1.44       | 1.6      | 1.7      |
| 125 °C        | 200               | 1.44       | 1.6      | 1.7      |

#### 5.4.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: CURVAS CORRIENTE-VOLTAJE (CURVAS I-V)

La heteroestructura Ni (500 nm)/Si-p(270  $\mu$ m)/ $F_{16}MnPc$ (100-200 nm)/Ni(500 nm) fue elaborada con películas delgadas de Si-p/ $F_{16}MnPc$  con y sin tratamiento térmico, agregando contactos metálicos de níquel de 500 nm de espesor para las caracterizaciones eléctricas. Las heteroestructuras Ni (500 nm)/Si-p(270  $\mu$ m)/ $F_{16}MnPc$ (100-200 nm)/Ni(500 nm) fueron caracterizadas mediante las curvas I-V en condiciones de oscuridad y luz blanca. La figura 38, muestra las curvas I-V de las heterouniones con y sin tratamiento térmico a 125 °C bajo condiciones de luz y oscuridad. En la Figura 38 (a-b), muestra en condiciones de ausencia y en presencia de luz, las heteroestructuras fabricadas con las películas delgadas de Si-p/ $F_{16}MnPc$  sin tratamiento térmico, presentan una saturación en polarización directa e inversa. En condiciones de oscuridad e iluminación se tiene valores de corriente de 0.039  $\mu$ A y 6.88  $\mu$ A en polarización directa, respectivamente; mientras que para polarización inversa se tiene valores de corriente de 0.08  $\mu$ A y 8  $\mu$ A, respectivamente. Las heteroestructuras fabricadas con las películas delgadas de Si-p/ $F_{16}MnPc$  con tratamiento térmico a 125 °C, presentan fluctuaciones en condiciones de oscuridad; Sin embargo, en condiciones de iluminación, se presenta una polarización directa con un comportamiento de tipo diodo a una saturación de 1 V. En polarización inversa no se alcanza la saturación, pero se presenta un comportamiento de doble curva a 1 V y 3 V.

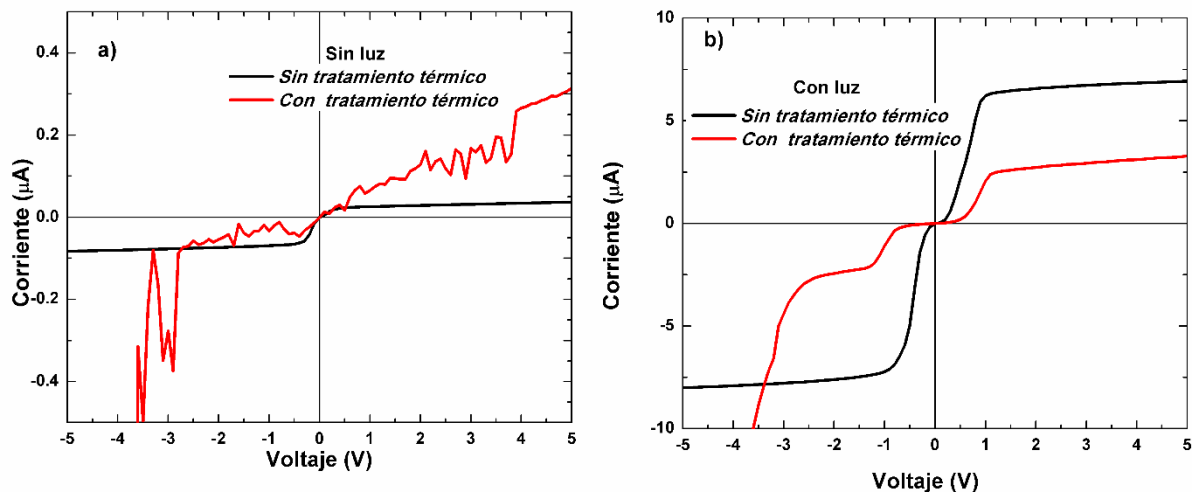


Figura 38 Curvas I-V de las heteroestructuras Ni(500nm)/Si-p(um)/F<sub>16</sub>MnPc (100-200nm)/Ni(500nm) con y sin tratamiento térmico a 125 °C en condiciones de : a) ausencia de luz y b) con luz.

Considerando los mecanismos de transporte de corriente mencionados anteriormente a través de las curvas  $\log I$  vs  $\log V$  se presenta el mencionado análisis en la figura 39. En secciones anteriores se mencionó que el mecanismo de transporte de corriente que más se acopla es la corriente limitada de carga espacial (SCLC). La figura 39 muestra el gráfico  $\log I$  vs  $\log V$  de las heteroestructuras Ni (500 nm)/Si-p(270  $\mu$ m)/F<sub>16</sub>MnPc (100-200 nm)/Ni(500 nm) con y sin tratamiento térmico a 125 °C. En la figura 39 se puede observar que las heteroestructuras fabricadas con las películas delgadas de Si-p/F<sub>16</sub>MnPc sin tratamiento térmico presentan una aproximación óhmica descrita por la zona lineal (líneas punteadas de color azul) conforme cambia el voltaje que es aplicado. Las heteroestructuras fabricadas con las películas delgadas de Si-p/F<sub>16</sub>MnPc sometidas a tratamiento térmico, presentan una aproximación óhmica a valores pequeños de voltaje (líneas punteadas de color azul) y se tiene la presencia del mecanismo de transporte SCLC (línea punteada de color verde) en las regiones de voltaje más alto controlada por un nivel de captura discreto [110].

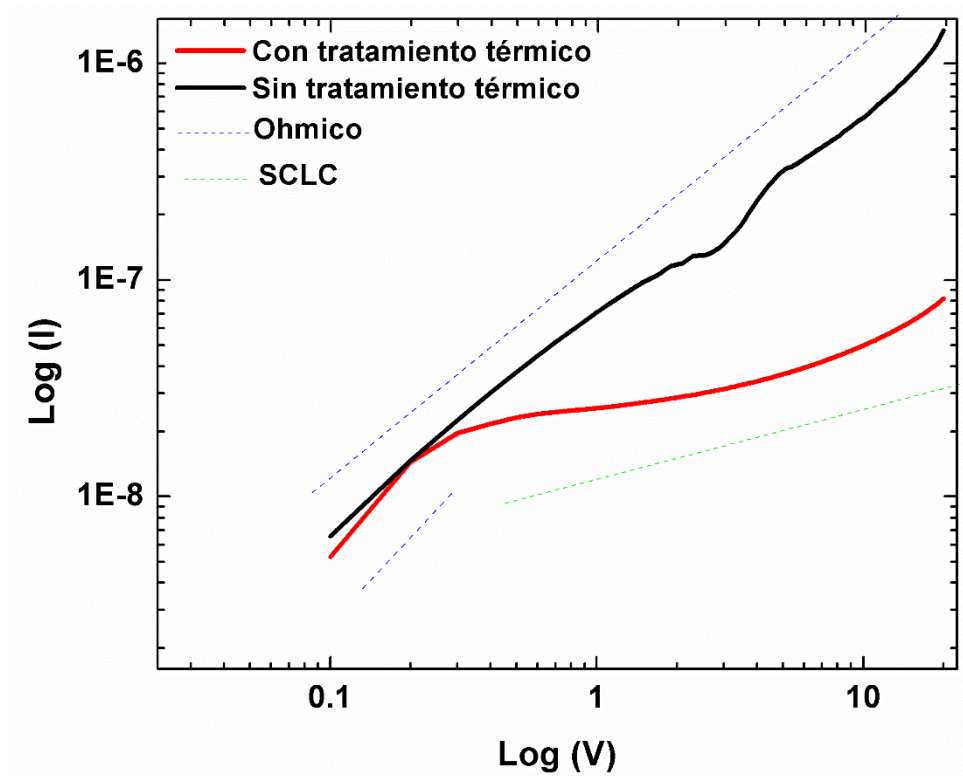


Figura 39  $\text{Log } I$  vs  $\text{Log } V$  de la heterounión  $\text{Ni}(500\text{nm})/\text{Si-p}(270\text{ }\mu\text{m})/\text{F}_{16}\text{MnPc}(100\text{-}200\text{nm})/\text{Ni}(500\text{nm})$  en oscuridad.

## CONCLUSIONES

---

En esta tesis tuvo como objetivo diseñar e implementar un sistema de depósito alternativo utilizando la técnica de espray pirolisis ultrasónico (USP), que permita el depósito de películas delgadas como lo son las ftalocianinas. Las ftalocianinas utilizadas en la presente tesis fueron: ftalocianina de níquel (NiPc), ftalocianina perfluorada de hierro ( $F_{16}FePc$ ), ftalocianina perfluorada de manganeso ( $F_{16}MnPc$ ) y ftalocianina de niobio (NbPc).

1. Las pruebas de perfilometría realizadas a las películas delgadas de ftalocianinas muestran una mejor adherencia al realizar un tratamiento térmico a 125 °C. Estas mismas pruebas demuestran que controlando el tiempo de depósito podemos decidir qué espesor obtener en cada sustrato.
2. Las películas de ftalocianinas en los espectros de FTIR muestran picos de absorción en los intervalos de 400-800  $cm^{-1}$ , mostrando vibraciones C-H correspondientes al anillo de benceno y al anillo de pirrol (flexión fuera del plano). El tratamiento térmico no provocó ningún tipo de corrimiento en los espectros obtenidos.
3. Los espectros de UV-Vis, muestran las bandas características de las ftalocianinas; la banda Q y B (Soret). La banda Q en las películas delgadas de NiPc, NbPc y  $F_{16}MnPc$  presentan una división de Davydov, mientras que la banda Soret en las películas de NbPc y  $F_{16}MnPc$  presentan una división debido a la transferencia de carga de un excitón. Utilizando la relación de Tauc se obtienen las bandas prohibidas de cada una de las ftalocianinas, presentando diferentes regiones en las cuales puede ser estimadas.
4. Las mediciones de corriente/voltaje en la heteroestructura formada Ni(500 nm)/Si-p(270  $\mu m$ )/Pc(100-200 nm)/Ni(500 nm) para cada una de las ftalocianinas estudiadas fueron realizadas en un rango de -15 a 15 volts. En las mediciones se presenta un fenómeno de fotocorriente al pasar de oscuridad a iluminación. La heteroestructura muestra una mejor conducción cuando se expone a iluminación, debido al aumento en la energía de los electrones, provocando que estos se muevan en los enlaces  $\pi$ -  $\pi$  de una molécula a otra cuando el voltaje es aplicado. Los gráficos del tipo

logarítmicos demostraron que los mecanismos de transportes presentes en estas heteroestructuras fue el estado óhmico y SCLC.

5. Finalmente, el sistema utilizado para depositar películas delgadas de ftalocianina es capaz de obtener películas reproducibles y con un costo de fabricación del sistema USP menor a los 25 dólares.

## **TRABAJO A FUTURO**

- Estudiar las demás ftalocianinas restantes empleando el sistema de USP y sus posibles aplicaciones.
- Automatizar el sistema USP para realizar depósitos sobre superficies mayores.
- Realizar estudios de difracción de rayos X (XRD) para conocer de manera estructural las ftalocianinas depositadas por USP, además de obtener el tamaño de grano, la orientación, entre otros datos.
- Aplicar las ftalocianinas como sensores de gas, utilizando cristales de cuarzo como resonadores.
- Realizar los estudios de las propiedades físicas de las ftalocianinas y su posible aplicación en calentadores de agua solares, recolectores solares, deshidratadores, etc.



### Graphene nanoflakes and carbon nanotubes on porous silicon layers by spin coating, for possible applications in optoelectronics

A. Garzon-Roman<sup>a,\*</sup>, D.H. Cuate-Gomez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica, Calle Luis Enrique Erro, Santa María Tonantzintla Puebla, C.P. 72840, Mexico

<sup>b</sup> Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla, calle 21 sur #1103 Barrio sanjuego, Puebla, C.P. 72410, Mexico

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 7 November 2018

Received in revised form 23 February 2019

Accepted 12 April 2019

Available online 13 April 2019

##### Keywords:

Porous silicon

Carbon nanotube

Graphene nanoflakes

Heterostructure

Electrical characterization

#### ABSTRACT

Structures of c-Si/PS/GNF/Au and c-Si/PS/CNT/Au have been developed through a simple and inexpensive fabrication method. Porous silicon (PS) layers with nanometer pore sizes have been created by the electrochemical anodization method, which is simple, low-cost, and efficient. Then, graphene nanoflakes (GNF) and carbon nanotubes (CNT) have been deposited by the spin coating method on the porous silicon. PS/GNF and PS/CNT structures showed a considerable reduction in the luminescence of porous silicon which could be attributed by an interaction between porous silicon and carbon nanotubes or graphene nanoflakes. Moreover, SEM images revealed the distribution of these carbon materials on the porous silicon, even different agglomerations could be appreciated both CNT and GNF. Electrical characterization showed rectifying and ohmic behavior with some anomalies that can be related to these carbon structures. Furthermore, it was possible to fit a transport mechanism that resulted to be Space charge Limit Current (SCLC), due to different simulations carried out in this study.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Silicon is the main semiconductor used in the microelectronics industry, but this material possesses an indirect energy band gap, which is the main limitation for its application in photonics or optoelectronics areas. This problem with silicon carried out in the investigation of this material with the aim to get materials active optically on silicon. A special case surged with the discovery of porous silicon (PS) by Uhlir in 1957 [1]. However, this discovery did not attract attention up to 90's when Canham reported an intense luminescence at room temperature [2]. In this work, Canham claimed that this luminescent effect is due to quantum effects. Since that inference, many researchers have established that the quantum confinement effect is the most accepted mechanism for these luminescent effects [2–6]. Nevertheless, others have determined that there is another mechanism related to localized defects [4]. Some reports have shown luminescence from red to blue [7,8] with the aim to explain the origin of this phenomenon.

In literature, there are different methods in order to obtain PS layers but the most used method is the electrochemical anodization process; which consists to immerse a silicon substrate in a solution

called electrolyte and inject a current for a determined time, the result is the formation of hollows or pores. It is well known that the pore size can be varied from micropores (<2 nm) to mesopores (2–50 nm) up to macropores (>50 nm) [9] depending on the preparation conditions such as current density, etching time and so forth [10].

On the other hand, carbon structures as carbon nanotubes and graphene nanoflakes represent allotropic forms of carbon, they have been extensively studied since they were discovered in 1991 [11] and 2004 [12] respectively. These kinds of structures have been applied to different branches of science and engineering. The development of different devices has been reported such as chemical sensors [13], photovoltaic devices [14], memory devices [15] transistors [16] photocatalysis system [17], owing to the different properties such as mechanical, electrical, thermal and chemical.

Numerous investigations have studied the effect to attach carbon structures on different substrates with the aim to improve or modify the PS or carbon structures properties. Hybrid structures of PS/ carbon structures have been studied for different applications such as solar cells, anodes for batteries, photodetectors, gas sensor [18–21] for instance. First of all, due to its compatibility with the Si CMOS process, and second, because silicon is the most important semiconductor in the electronics industry. Therefore, the fabrication of hybrid structures makes promising candidates for



# Erbium phthalocyanine on porous silicon: Morphological, optical, and electrical characterization, for its possible application as a photodetector

A. Garzon-Roman<sup>a,\*</sup>, D.H. Cuate-Gomez<sup>b</sup>, C. Zuñiga-Islas<sup>a</sup>, J.L. Sosa-Sanchez<sup>c</sup>,  
F. Lopez-Huerta<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica, Calle Luis Enrique Erro, Santa María Tonantzintla, Puebla, C.P. 72840, Mexico

<sup>b</sup> Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla, Calle 21 sur #1103 Barrio Santiago, Puebla, C.P. 72410, Mexico

<sup>c</sup> Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Instituto de Ciencias Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San. Claudio y Blvd. 14 Sur, Ciudad Universitaria Puebla, Puebla, Mexico

<sup>d</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Veracruzana (UV), Calzada Ruiz Cortines 455, Boca del Río, Veracruz, 94294, Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 20 April 2020

Received in revised form 12 August 2020

Accepted 25 August 2020

Available online 27 August 2020

### Keywords:

Metal-Assisted Chemical Etching (MACE)

Porous silicon

Erbium phthalocyanine

Space charge limited current transport

mechanism

Hybrid-photodetector

## ABSTRACT

Organic semiconductors have recently gained more attention due to their electrical properties and flexibility for combining with other materials, mainly with inorganic semiconductors (silicon). In this work we fabricated heterostructures based on Erbium phthalocyanine (ErPc) on porous silicon (PS) and crystalline silicon (c-Si). The ErPc was synthesized by a solar reaction procedure and deposited on PS and c-Si substrates by sublimation. The PS was obtained by using Metal-Assisted Chemical Etching. We characterized the morphological, optical, and electrical properties of these heterostructures to study their behavior and to propose an optoelectronic application for them. The morphology of the ErPc film resulted in structural differences depending on the substrate; for the case of the silicon substrate, we only found micro-rod structures uniformly distributed and, on porous silicon layers, we obtained a combination of nanoparticles and nanotubes according to the FE-SEM characterization. The diffuse reflectance spectrum of the erbium phthalocyanine showed the lowest reflectance, which is an important parameter for optoelectronic applications to reduce losses from reflectivity. The absorbance spectrum showed the three main bands that identified the presence of the ErPc complex. The heterostructures displayed a rectifying and ohmic behavior in the I-V curves. In addition, a photocurrent effect was observed, but only at high voltages. Finally, the current-time curves obtained from the heterojunctions demonstrated a clear response to white light pulses with 1 V reverse bias. The combination of organic and inorganic semiconductors can open new opportunities for application in optoelectronics.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Nowadays, organic semiconductors have gained more attention in optoelectronic devices due to their mechanical flexibility, low cost, and mainly because of the possibility of functionalization of their basic structures to fine-tune their properties at will. Because of this, they have been incorporated in organic-inorganic hybrid structures with the idea of taking advantage of the characteristic properties of both materials to improve the performance of the device [1,2] since there is a good possibility that their properties can reinforce each other. As far as the inorganic part is concerned, it is

possible to have a high carrier mobility and a wide absorption spectrum. On the other hand, for the organic side, a low-temperature processability with a low-cost production is feasible [2–4].

Among all the organic compounds that exhibit interesting electrical properties metallo-phthalocyanines have been highlighted due to their thermal and chemical stability properties and because of their environmental friendliness [1]. In addition, the possibility of obtaining phthalocyanine complexes from around seventy elements of the periodic table [3–12], and that of functionalization of their basic structure as well as their properties mentioned above resulted in their label as one of the best sensitive organic semiconductors when they are used to fabricate hybrid structures and with high potential for the development of new technologies.

Moreover, important properties for optoelectronic applications

\* Corresponding author.



## Polycrystalline Erbium Phthalocyanine Thin Films Deposited on Silicon and Porous Silicon by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Optical, Morphological, and Electrical Characterizations

D. H. Cuate-Gomez<sup>1</sup> · A. Garzon-Roman<sup>2</sup> · J. L. Sosa-Sánchez<sup>3</sup> · C. Zuñiga-Islas<sup>2</sup> · Miguel A. Dominguez<sup>3</sup>

Received: 12 July 2021 / Accepted: 28 September 2021  
© The Minerals, Metals & Materials Society 2021

### Abstract

Conventional inorganic semiconductors are the basis of modern electronics but their properties limit performance for certain applications. Two relevant applications for which these materials are not suitable are: (1) non-planar or flexible devices and (2) large-area prototypes. This limitation has driven the research of a new generation of thin film organic semiconductor materials that can be incorporated in hybrid heterostructures. These materials can be deposited on different substrates at low temperatures and at low cost, from a solution by using a simple method such as spin-coating. Here, we report the development of a low-cost ultrasonic spray pyrolysis (USP) instrument to obtain, by a simple and efficient technique, erbium phthalocyanine (ErPc) polycrystalline thin films incorporated into the Al/c-Si/ErPc/Ni and Al/c-Si/PS/ErPc/Ni heterostructures and their concomitant characterization. For the formation of the porous silicon (PS) layer and the deposition of the ErPc material, metal-assisted chemical etching (MACE) and USP were respectively used. The morphological, optical, and electrical properties were studied thoroughly. FE-SEM micrographs show a noteworthy result; non-agglomerated nanosphere particles were obtained on the c-Si substrates in contrast with the PS layer, where agglomerations are pretty apparent to the sight. Different equations were tested to find the transport mechanism in the heterostructures and the best fit was for the space charge limited current (SCLC) type. Finally, current–time ( $I$ – $T$ ) measurements were carried out to gain insight into the photocurrent effects. These results show a photo-response with a reverse polarization, and this can be applied for the design of organic hybrid heterostructures in photo-sensor applications.

## Estudio de las Propiedades Ópticas y Morfológicas de Películas Delgadas de Erblio y su Posible Aplicación como Capa Absorbedora en Calentadores de Agua Solares

D.H. CUATE GÓMEZ<sup>1</sup>; J.M. LUGO<sup>2</sup>; L. TREVIÑO-YARCE<sup>3</sup>; J.A. ROJAS<sup>4</sup>; R.D. MALDONADO<sup>2,5</sup>; A. TORIZ PALACIOS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla, Puebla, Pue. México.

<sup>2</sup>Instituto Tecnológico Superior Progreso (ITSP), Progreso, Yuc., México.

<sup>3</sup>Universidad Politécnica de Amozoc (UPAM), Amozoc, Pue., México.

<sup>4</sup>Centro de Investigación en Sustentabilidad Energética y Ambiental del Noreste (CISEAN), Matamoros, Tamps., México.

<sup>5</sup>Fac. de Ingeniería, Universidad del Mayab SC, Mérida, Yuc., México.



Otorga la presente

## Constancia

**A Diego Hernán Cuate Gómez**

Por su valiosa participación en el

**11° Coloquio Interdisciplinario de Posgrados**

Como **ASISTENTE**

Puebla, Pue., México, 21, 22 y 23 de junio de 2018

A handwritten signature in black ink, belonging to Mtro. Eugenio Urrutia Albisua.

Mtro. Eugenio Urrutia Albisua  
Vicerrector de Investigación y Posgrado

A handwritten signature in black ink, belonging to Dr. Carlos Vega Lebrún.

Dr. Carlos Vega Lebrún  
Director de Calidad de Posgrado



UNIVERSIDAD POPULAR AUTÓNOMA DEL ESTADO DE PUEBLA, A.C.

Otorga la presente

## CONSTANCIA

a: ***DIEGO HERNAN CUATE GOMEZ***

Por su participación en el

### **"Encuentro de Ingenierías 2021"**

Llevado a cabo en esta institución del 13 al 15 de Abril de 2021.

"La cultura al servicio del pueblo" Puebla, Pue., 15 de Abril de 2021.

Dra. Rosa María Cantón Croda  
Decana de Ingenierías

**ENCUENTRO DE  
INGENIERÍAS**  
20  
21

UNIVERSIDAD POPULAR AUTÓNOMA DEL ESTADO DE PUEBLA, A.C.

Otorga la presente

## CONSTANCIA

a:

**Diego Hernan Cuate Gomez**

Por su participación como ponente en el:

### **1er. Coloquio de Posgrados en Ingenierías y Negocios**

Puebla, Pue; 20 y 21 de junio de 2019

"LA CULTURA AL SERVICIO DEL PUEBLO"

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and a horizontal line at the end.

Mtro. Eugenio Urrutia Albisua  
Vicerrector de Investigación y Posgrados

A handwritten signature in black ink, featuring a stylized 'R' and 'M' followed by a horizontal line.

Dr. Rosa María Cantón Croda  
Decana de Posgrados en Ingenierías y Negocios





LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO  
Y EL INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES



OTORGAN LA PRESENTE CONSTANCIA A:

**D. H. CUATE GOMEZ, J. M. LUGO, L. TREVIÑO-YARCE, J. A. ROJAS, R. D. MALDONADO,  
A. TORIZ PALACIOS**

POR SU PARTICIPACIÓN TITULADA

**Estudio de las propiedades ópticas y morfológicas de películas delgadas de Erbio  
y su posible aplicación como capa absorbidora en calentadores de agua solares**

En el marco de las actividades científicas del

**18° FORO DE INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN EN MATERIALES**

desarrollado en Morelia, Mich., del 24 al 26 de noviembre de 2021



  
**DRA. ÉNA ATHENEA AGUILAR REYES**

Representante del CAC UMSNH-CA-105 Ingeniería  
y Tecnología de Metales, Cerámicos y Aleaciones

  
**DR. MARCO ANTONIO LANDAVAZO ARIAS**

Coordinador de la Investigación Científica  
UMSNH

Constancia con  
Registro  
Año: 2021  
Libro: 18/2021  
Folio: SC-11



Foro 2021 VIRTUAL



Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla

Centro Interdisciplinario de Posgrados

Investigación y Consultoría

Departamento de Ingeniería

Doctorado en Ingeniería Mecatrónica

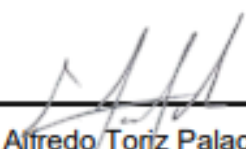
### Se aprueba la Tesis:

"Implementación de un sistema alternativo de depósito de películas delgadas de ftalocianinas mediante la técnica de espray pirólisis ultrasónico (USP)"

### Nombre del Alumno

Diego Hernan Cuate Gomez

### Comité Asesor

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Alfredo Toriz Palacios  
Director de tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Jesús Manuel Lugo Quintal  
Codirector de tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Ricardo Iván Álvarez Tamayo  
Asesor (1)

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Luis Rosales Roldan  
Asesor (2)

Puebla, México.

\_\_\_\_ de \_\_\_\_ de \_\_\_\_

## REFERENCIAS

---

- [1] M. R. Kiran, H. Ulla, M. N. Satyanarayan, and G. Umesh, “Optoelectronic properties of hybrid diodes based on vanadyl-phthalocyanine and zinc oxide,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 112, pp. 654–664, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.spmi.2017.10.023.
- [2] A. Tataroğlu *et al.*, “Graphene–cobalt phthalocyanine based on optoelectronic device for solar panel tracking systems,” *Synth. Met.*, vol. 206, pp. 15–23, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.synthmet.2015.04.007.
- [3] H. Gou, G. Wang, Y. Tong, Q. Tang, and Y. Liu, “Electronic and optoelectronic properties of zinc phthalocyanine single-crystal nanobelt transistors,” *Org. Electron.*, vol. 30, pp. 158–164, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2015.12.019.
- [4] M. Chaabene, B. Gassoumi, P. Mignon, R. Ben Chaâbane, and A.-R. Allouche, “New zinc phthalocyanine derivatives for nitrogen dioxide sensors: A theoretical optoelectronic investigation,” *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 88, pp. 174–182, May 2019, doi: 10.1016/j.jmgm.2019.01.008.
- [5] C. C. Regimol and C. S. Menon, “Effect of annealing and  $\gamma$  irradiation on tin phthalocyanine thin films,” *Mater. Sci.*, vol. 25, pp. 649–655, 2007, doi: [http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/bi/vol25no3/articles/ms\\_08cher.pdf](http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/bi/vol25no3/articles/ms_08cher.pdf).
- [6] S. Riad, “Dark and photoelectric conversion properties of p-MgPc/n-Si (Organic/Inorganic) heterojunction cells,” *Thin Solid Films*, vol. 370, no. 1–2, pp. 253–257, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00951-7.
- [7] A. . Saleh, A. . Hassan, and R. . Gould, “DC conduction processes and electrical parameters of the organic semiconducting zinc phthalocyanine, ZnPc, thin films,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, no. 8, pp. 1297–1303, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0022-3697(03)00135-5.
- [8] H. S. Soliman, A. M. A. El-Barry, N. M. Khosifan, and M. M. El Nahass, “Structural and electrical properties of thermally evaporated cobalt phthalocyanine (CoPc) thin films,” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 1, pp. 1–9, Jan. 2007, doi: 10.1051/epjap:2006135.
- [9] P. Kalugasalam and D. S. Ganesan, “No Title Surface morphology of annealed lead phthalocyanine thin films,” *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 2, pp. 1773–1779, 2010,

[Online]. Available: <http://www.ijest.info/docs/IJEST10-02-06-143.pdf>.

- [10] M. Della Pirriera, J. Puigdollers, C. Voz, M. Stella, J. Bertomeu, and R. Alcubilla, "Optoelectronic properties of CuPc thin films deposited at different substrate temperatures," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 14, p. 145102, Jul. 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/14/145102.
- [11] H. S. Soliman, M. M. El Nahass, A. M. Farid, A. A. M. Farag, and A. A. El Shazly, "Structural and transport properties of evaporated iron phthalocyanine (FePc) thin films," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 3, pp. 187–193, Mar. 2003, doi: 10.1051/epjap:2003003.
- [12] M. Urbani, M.-E. Ragoussi, M. K. Nazeeruddin, and T. Torres, "Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 381, pp. 1–64, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ccr.2018.10.007.
- [13] R. F. de Oliveira, L. Mercés, T. P. Vello, and C. C. Bof Bufon, "Water-gated phthalocyanine transistors: Operation and transduction of the peptide–enzyme interaction," *Org. Electron.*, vol. 31, pp. 217–226, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2016.01.041.
- [14] S. Y. Y. Ha, R. C. H. Wong, C. T. T. Wong, and D. K. P. Ng, "An integrin-targeting glutathione-activated zinc(II) phthalocyanine for dual targeted photodynamic therapy," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 174, pp. 56–65, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.ejmech.2019.04.049.
- [15] T. G. Abdel-Malik, R. M. Abdel-Latif, A. E. El-Samahy, and S. M. Khalil, "Transport properties in nickel phthalocyanine thin films using gold electrodes," *Thin Solid Films*, vol. 256, no. 1–2, pp. 139–142, Feb. 1995, doi: 10.1016/0040-6090(94)06319-2.
- [16] G. D. Sharma, S. G. Sangodkar, and M. S. Roy, "Influence of iodine on the electrical and photoelectrical properties of zinc phthalocyanine thin film devices," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 41, no. 2, pp. 222–227, Nov. 1996, doi: 10.1016/S0921-5107(96)01673-X.
- [17] S. GRAVANO, A. K. HASSAN, and R. D. GOULD, "Effects of annealing on the trap distribution of cobalt phthalocyanine thin films†," *Int. J. Electron.*, vol. 70, no. 3, pp. 477–484, Mar. 1991, doi: 10.1080/00207219108921297.

- [18] M. Neghabi, M. Zadsar, and S. M. B. Ghorashi, "Investigation of structural and optoelectronic properties of annealed nickel phthalocyanine thin films," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 17, pp. 13–20, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.mssp.2013.08.002.
- [19] A. A. A. Darwish, S. A. M. Issa, and M. M. El-Nahass, "Effect of gamma irradiation on structural, electrical and optical properties of nanostructure thin films of nickel phthalocyanine," *Synth. Met.*, vol. 215, pp. 200–206, May 2016, doi: 10.1016/j.synthmet.2016.03.002.
- [20] M. T. Hussein, E. M. Nasir, and A. H. Al-Aarajiy, "Structural and Surface Morphology Analysis of Nickel Phthalocyanine Thin Films," *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. 03, no. 01, pp. 113–119, 2013, doi: 10.4236/ampc.2013.31A014.
- [21] J. Wright, "Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 31, no. 1–2, pp. 1–60, 1989, doi: 10.1016/0079-6816(89)90012-9.
- [22] A. T and G. S, "Síntesis y caracterización de la ftalocianina de aluminio sulfonada mediante ácido cloro sulfónico," 2006.
- [23] A. K. Abass, R. A. Collins, and A. Krier, "The influence of oxygen on the electrical properties of monoclinic lead phthalocyanine," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 54, no. 3, pp. 375–380, Mar. 1993, doi: 10.1016/0022-3697(93)90272-S.
- [24] T. G. Abdel-Malik, "Temperature dependence studies of low-frequency capacitance measurements in  $\alpha$ - and  $\beta$ -iron phthalocyanines," *Thin Solid Films*, vol. 205, no. 2, pp. 241–245, Dec. 1991, doi: 10.1016/0040-6090(91)90308-K.
- [25] A. Braun and J. Tcherniac, "Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 40, no. 2, pp. 2709–2714, Mar. 1907, doi: 10.1002/cber.190704002202.
- [26] A. . Riad, S. . Khalil, and S. Darwish, "Effect of temperature on photoconduction and low frequency capacitance measurements on  $\beta$ -CuPc photovoltaic cells," *Thin Solid Films*, vol. 249, no. 2, pp. 219–223, Sep. 1994, doi: 10.1016/0040-6090(94)90765-X.
- [27] T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi, S. Suzuki, and T. Iwayanagi, "Photocarrier generation processes of phthalocyanines studied by photocurrent and electroabsorption measurements," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 30, pp. 8026–8031,

- Jul. 1993, doi: 10.1021/j100132a036.
- [28] M. Naumann and M. Knupfer, “Complex momentum behavior of electronic excitations in  $\beta$ -CuPc,” *J. Chem. Phys.*, vol. 149, no. 8, p. 084704, Aug. 2018, doi: 10.1063/1.5046388.
- [29] P. Petelenz, M. Slawik, K. Yokoi, and M. Z. Zgierski, “Theoretical calculation of the electroabsorption spectra of polyacene crystals,” *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 11, pp. 4427–4440, Sep. 1996, doi: 10.1063/1.472295.
- [30] H. Wachtel, J. C. Wittmann, B. Lotz, M. A. Petit, and J.-J. André, “Anisotropic spin transport in oriented lithium phthalocyanine thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 250, no. 1–2, pp. 219–231, Oct. 1994, doi: 10.1016/0040-6090(94)90189-9.
- [31] A. K. Abass, A. Krier, and R. A. Collins, “The influence of iodine on the electrical properties of lead phthalocyanine (PbPC) interdigital planar gas sensors,” *Phys. Status Solidi*, vol. 142, no. 2, pp. 435–442, Apr. 1994, doi: 10.1002/pssa.2211420216.
- [32] J. Janczak, R. Kubiak, A. Zaleski, and J. Olejniczak, “Metallic conductivity and phase transition in Tl2Pc,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 225, no. 1–3, pp. 72–75, Jul. 1994, doi: 10.1016/0009-2614(94)00618-0.
- [33] Y.-L. Pan *et al.*, “Transient photocurrent and charge-transfer excitation bands in a tin-phthalocyanine (SnPc) polycrystalline film,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 65, no. 4–5, pp. 425–428, Oct. 1997, doi: 10.1007/s003390050603.
- [34] A. K. Ghosh, C. Fishman, and T. Feng, “Theory of the electrical and photovoltaic properties of polycrystalline silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 1, pp. 446–454, Jan. 1980, doi: 10.1063/1.327342.
- [35] L. Sebastian, G. Weiser, and H. Bässler, “Charge transfer transitions in solid tetracene and pentacene studied by electroabsorption,” *Chem. Phys.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 125–135, Oct. 1981, doi: 10.1016/0301-0104(81)85055-0.
- [36] J. Leng *et al.*, “Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 11, pp. 3015–3072, 2019, doi: 10.1039/C8CS00904J.
- [37] W. Kern, “RCA-1 silicon wafer cleaning,” *UCIRVINE*, 1960.  
<https://www.inrf.uci.edu/wordpress/wp-content/uploads/sop-wet-silicon-rca-1.pdf>.

- [38] W. Kern, "RCA-2 silicon wafer cleaning," *UCIRVINE*, 1960.  
<https://www.inrf.uci.edu/wordpress/wp-content/uploads/sop-wet-silicon-rca-2.pdf>.
- [39] *The Porphyrin Handbook*. Elsevier, 2003.
- [40] *The Porphyrins*. Elsevier, 1978.
- [41] N. Broers, "Scientific investigation of copies, fakes and forgeries (Paul Craddock,ed.)," *CeROArt*, no. EGG 1, Nov. 2010, doi: 10.4000/ceroart.1994.
- [42] R. P. Linstead, "Discoveries among conjugated macrocyclic compounds," *J. Chem. Soc.*, p. 2873, 1953, doi: 10.1039/jr9530002873.
- [43] D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, S. G. Makarov, A. Kazarin, and O. N. Suvorova, "Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices," *Macroheterocycles*, vol. 5, no. 3, pp. 191–202, 2012, doi: 10.6060/mhc2012.120990w.
- [44] K. Koshida, H. Hisazumi, K. Komatsu, A. Hirata, and T. Uchibayashi, "Possible advantages of aluminum-chloro-tetrasulfonated phthalocyanine over hematoporphyrin derivative as a photosensitizer in photodynamic therapy," *Urol. Res.*, vol. 21, no. 4, pp. 283–288, Jul. 1993, doi: 10.1007/BF00307712.
- [45] N. Farajzadeh, H. P. Karaoğlu, M. Akin, N. Saki, and M. B. Koçak, "Synthesis, Photophysical and Biological Properties of New Phthalocyanines Bearing Peripherally 4-(Trifluoromethoxy)phenoxy Groups," *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 31, pp. 8998–9005, Aug. 2019, doi: 10.1002/slct.201901509.
- [46] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, and J. F. Stoddart, "Artificial Molecular Machines," *Angew. Chemie*, vol. 39, no. 19, pp. 3348–3391, Oct. 2000, doi: 10.1002/1521-3773(20001002)39:19<3348::AID-ANIE3348>3.0.CO;2-X.
- [47] S. Zhang, "Building from the bottom up," *Mater. Today*, vol. 6, no. 5, pp. 20–27, May 2003, doi: 10.1016/S1369-7021(03)00530-3.
- [48] D. Wöhrle, "Phthalocyanines: Properties and applications. Edited by C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH, Weinheim. Volume 1, 1989, 436 pp., ISBN 3-527-26955-X; Volume 2, 1993, 305 pp., DM 268, ISBN 3-527-89544-2," *Adv. Mater.*, vol. 5, no. 12, pp. 942–943, Dec. 1993, doi: 10.1002/adma.19930051217.
- [49] G. de la Torre, M. Nicolau, and T. Torres, "Phthalocyanines: Synthesis, Supramolecular Organization, and Physical Properties," in *Supramolecular*

*Photosensitive and Electroactive Materials*, Elsevier, 2001, pp. 1–111.

- [50] P. J, “Síntesis y Caracterización de ftalocianinas de Rutenio y Tungsteno,” 1984.
- [51] K. J. Hamam and M. I. Alomari, “A study of the optical band gap of zinc phthalocyanine nanoparticles using UV–Vis spectroscopy and DFT function,” *Appl. Nanosci.*, vol. 7, no. 5, pp. 261–268, Jun. 2017, doi: 10.1007/s13204-017-0568-9.
- [52] F. Ghani, J. Kristen, and H. Riegler, “Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 2, pp. 439–449, Feb. 2012, doi: 10.1021/je2010215.
- [53] L. L. Gladkov, S. F. Shkirman, N. I. Sushko, V. K. Konstantinova, N. A. Sokolov, and K. N. Solovyov, “IR SPECTRA OF Zn PHTHALOCYANINE AND Zn PHTHALOCYANINE- d 16 AND THEIR INTERPRETATION ON THE BASIS OF NORMAL COORDINATE ANALYSIS,” *Spectrosc. Lett.*, vol. 34, no. 6, pp. 709–719, Dec. 2001, doi: 10.1081/SL-100107893.
- [54] UPV, “Servicio de microscopía electronica,”  
<http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>, 2020.  
<http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>.
- [55] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas, “Charge Transport in Organic Semiconductors,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 926–952, Apr. 2007, doi: 10.1021/cr050140x.
- [56] S. Karan, D. Basak, and B. Mallik, “Copper phthalocyanine nanoparticles and nanoflowers,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 434, no. 4–6, pp. 265–270, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.cplett.2006.12.007.
- [57] T. D. Anthopoulos and T. S. Shafai, “Electrical properties of  $\alpha$ -nickel phthalocyanine/aluminium interfaces: effects of oxygen doping and thermal annealing,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, no. 7, pp. 1217–1223, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0022-3697(03)00062-3.
- [58] D. H. C. Gomez, “Investigación de estructuras metal-semiconductor con películas de ftalocianinas de Zn para su posible aplicación en dispositivos semiconductores.,” BUAP, 2017.
- [59] C. Singh, S. B. Narang, M. Jaroszewski, V. Bhikan, and P. Kaur, “Schottky-Richardson, Poole-Frenkel, and Space Charge Limited Current Mechanisms in M-

- Type  $\text{Sr}(\text{MnTi})_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  Ferrite,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 11, pp. 3639–3644, Nov. 2016, doi: 10.1111/jace.14390.
- [60] G. W. Neudeck and R. F. Pierret, “Modular series on solid state devices,” Prentice Hall, 2002, pp. 136–137.
- [61] M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, and S. Yoshimura, “Nitrogen-containing carbon nanotube growth from Ni phthalocyanine by chemical vapor deposition,” *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 2, pp. 195–201, 1997, doi: 10.1016/S0008-6223(96)00142-X.
- [62] Silicon Valley Microelectronics, “Chemical Vapor Deposition,” 2021. <https://svmi.com/service/chemical-vapor-deposition>.
- [63] J. R. Creighton and P. Ho, “Introduction to chemical vapor deposition,” 06682G, 2001.
- [64] K. Ishii, S. Mitsumura, Y. Hibino, R. Hagiwara, and H. Nakayama, “Preparation of phthalocyanine and octacyanophthalocyanine films by CVD on metal surfaces, and in SITU observation of the molecular processes by Raman spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 33–34, pp. 1324–1331, Sep. 1988, doi: 10.1016/0169-4332(88)90451-5.
- [65] W. Gao and A. Kahn, “Controlled p -doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 24, pp. 4040–4042, Dec. 2001, doi: 10.1063/1.1424067.
- [66] M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, C. Videlot, J. Ackermann, and J. Roncali, “Design of Organic Semiconductors: Tuning the Electronic Properties of  $\pi$ -Conjugated Oligothiophenes with the 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Building Block,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 11, no. 12, pp. 3742–3752, Jun. 2005, doi: 10.1002/chem.200401058.
- [67] D. A. Jameel, “No Title Thin Film Deposition Processes,” *Int. J. Mod. Phys. Appl.*, vol. 1, pp. 193–194, 2015, doi: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>.
- [68] Connecting Buyers with chinese suppliers, “Connecting Buyers with chinese suppliers,” 2021. [https://www.made-in-china.com/?gclid=Cj0KCQjwnueFBhChARIsAPu3YkQX5TGvFbJ9hIeRLuPtN2tnv5GauUzeQt31Xovp1SYmEFfdHcvgCq4aAjDHEALw\\_wcB](https://www.made-in-china.com/?gclid=Cj0KCQjwnueFBhChARIsAPu3YkQX5TGvFbJ9hIeRLuPtN2tnv5GauUzeQt31Xovp1SYmEFfdHcvgCq4aAjDHEALw_wcB).
- [69] E. F. M. El-Zaidia, S. I. Qashou, A. A. A. Darwish, and I. S. Yahia, “Thermally

- evaporated of homogeneous nanostructured gallium-phthalocyanine-chloride films: Optical spectroscopy,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 109, p. 110407, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110407.
- [70] R. Behrisch, “Sputtering by Particle bombardment: Springer,” 978–3540105213, 1981.
- [71] F. Wireless, “Rf Sputtering advances and disadvantages,” 2021. <https://www.rfwireless-world.com/Terminology/Advantages-and-Disadvantages-of-RF-Sputtering.html>.
- [72] M. Takeuchi, M. Masui, and Y. Momose, “Copper-phthalocyanine thin film photoelectrochemical cells,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 48–49, pp. 517–520, Jan. 1991, doi: 10.1016/0169-4332(91)90383-U.
- [73] A. K. Saxena, S. P. S. Arya, B. Das, A. K. Singh, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, “On the formation of Y-Ba-Cu-O superconducting thin films,” *Solid State Commun.*, vol. 66, no. 10, pp. 1063–1065, Jun. 1988, doi: 10.1016/0038-1098(88)90322-5.
- [74] S. P. . Arya and H. . Hintermann, “Growth of Y□Ba□Cu□O superconducting thin films by ultrasonic spray pyrolysis,” *Thin Solid Films*, vol. 193–194, pp. 841–846, Dec. 1990, doi: 10.1016/0040-6090(90)90237-8.
- [75] A. Alanis *et al.*, “Fabrication of 3D Thin Films by Spray Pyrolysis Method from Metal Phthalocyanines,” *Int. J. Eng. Res. Sci.*, vol. 3, no. 10, pp. 61–67, Oct. 2017, doi: 10.25125/engineering-journal-IJOER-OCT-2017-11.
- [76] P. Hernández Sampieri, R., Fernández Collado, C. y Baptista, *Metodología de la investigación (5ª ed.)*. México: Mc Graw-Hill., 2010.
- [77] M. M. El-Nahass, K. F. Abd-El-Rahman, and A. A. A. Darwish, “Fourier-transform infrared and UV–vis spectroscopies of nickel phthalocyanine thin films,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 92, no. 1, pp. 185–189, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.01.008.
- [78] H. Mockert, S. Schmeisser, and W. Göpel, “Lead phthalocyanine (PbPc) as a prototype organic material for gas sensors: comparative electrical and spectroscopic studies to optimize O<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> sensing,” *Sensors and Actuators*, vol. 19, no. 2, pp. 159–176, Aug. 1989, doi: 10.1016/0250-6874(89)87068-4.
- [79] J. H. Takemoto, B. Streusand, and B. Hutchinson, “Far-infrared spectra of some

- Fe(1,10-phenanthroline) 2X2 complexes,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 30, no. 3, pp. 827–834, Mar. 1974, doi: 10.1016/0584-8539(74)80199-6.
- [80] D. Roy, N. M. Das, N. Shakti, and P. S. Gupta, “Comparative study of optical, structural and electrical properties of zinc phthalocyanine Langmuir–Blodgett thin film on annealing,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 80, pp. 42514–42522, 2014, doi: 10.1039/C4RA05417B.
- [81] Z. He, G. Zhao, and G. Han, “Optical and photoelectric properties of copper phthalocyanine/cadmium sulphide multilayer films prepared by vacuum sublimation,” *Phys. status solidi*, vol. 203, no. 3, pp. 518–525, Feb. 2006, doi: 10.1002/pssa.200421430.
- [82] J. Jiang, Ed., *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, vol. 135. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [83] G. A. Kumar and J. Thomas, “Optical absorpcion studies of free (H<sub>2</sub>Pc) and rare earth (RePc) phtalocyanine doped borate glasses,” *Phys Chem Glas.*, vol. 41, pp. 89–93, 2000, doi: <http://dyuthi.cusat.ac.in/purl/2401>.
- [84] I. Jyothi, V. Janardhanam, Y.-R. Lim, V. Rajagopal Reddy, K.-S. Ahn, and C.-J. Choi, “Effect of copper phthalocyanine (CuPc) interlayer on the electrical characteristics of Au/n-GaN Schottky rectifier,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 30, pp. 420–428, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.10.047.
- [85] S. Gong, Z. H. Zhu, J. Li, and S. A. Meguid, “Modeling and characterization of carbon nanotube agglomeration effect on electrical conductivity of carbon nanotube polymer composites,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 19, p. 194306, Nov. 2014, doi: 10.1063/1.4902175.
- [86] F.-X. Wang, Y.-D. Liu, and G.-B. Pan, “Vapor growth and photoconductivity of single-crystal nickel-phthalocyanine nanorods,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 5, pp. 933–936, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2010.12.012.
- [87] C. Tan *et al.*, “Self-Assembled Chiral Nanofibers from Ultrathin Low-Dimensional Nanomaterials,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 4, pp. 1565–1571, Feb. 2015, doi: 10.1021/ja511471b.
- [88] X. Huang *et al.*, “Coating Two-Dimensional Nanomaterials with Metal–Organic Frameworks,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 8, pp. 8695–8701, Aug. 2014, doi:

10.1021/nn503834u.

- [89] A. Thakre, H. Borkar, B. P. Singh, and A. Kumar, “Electroforming free high resistance resistive switching of graphene oxide modified polar-PVDF,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 71, pp. 57406–57413, 2015, doi: 10.1039/C5RA08663A.
- [90] Y. J. Yang, M. M. Rehman, G. U. Siddiqui, K. H. Na, and K. H. Choi, “Effect of adding a polymer and varying device size on the resistive switching characteristics of perovskite nanocubes heterojunction,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 12, pp. 1733–1741, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.cap.2017.10.001.
- [91] G. Hassan, J. Bae, M. U. Khan, and S. Ali, “Resistive switching device based on water and zinc oxide heterojunction for soft memory applications,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 246, pp. 1–6, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.mseb.2019.05.021.
- [92] M. M. Rehman, B.-S. Yang, Y.-J. Yang, K. S. Karimov, and K. H. Choi, “Effect of device structure on the resistive switching characteristics of organic polymers fabricated through all printed technology,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 4, pp. 533–540, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.cap.2017.01.023.
- [93] E. Kobayashi, T.; Kurokama, F.; Uyeda, N.; Suito, “The metal-ligand vibrations in the infrared spectra of various metal phthalocyanines,” *Spectrochim. Inst. Chem. Res.*, vol. 26, p. 3, 1970.
- [94] T. S. Kumar, S. R. Kumar, M. L. Rao, and T. L. Prakash, “Preparation of Niobium Metal Powder by Two-Stage Magnesium Vapor Reduction of Niobium Pentoxide,” *J. Metall.*, vol. 2013, pp. 1–6, Aug. 2013, doi: 10.1155/2013/629341.
- [95] Y. Han *et al.*, “Preparation, optical and electrical properties of PTCDA nanostructures,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 40, pp. 17116–17121, 2015, doi: 10.1039/C5NR04738B.
- [96] H. Müller and C. J. Eckhardt, “Observation of Davydov splitting in PTS polydiacetylene crystal spectra,” *J. Chem. Phys.*, vol. 67, no. 11, pp. 5386–5387, Dec. 1977, doi: 10.1063/1.434646.
- [97] Ł. Jarosiński, J. Pawlak, and S. K. J. Al-Ani, “Inverse logarithmic derivative method for determining the energy gap and the type of electron transitions as an alternative to the Tauc method,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 88, pp. 667–673, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2018.12.041.

- [98] R. G. Forbes, “Physics of generalized Fowler-Nordheim-type equations,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 26, no. 2, p. 788, 2008, doi: 10.1116/1.2827505.
- [99] H. Schroeder, “Poole-Frenkel-effect as dominating current mechanism in thin oxide films—An illusion?!,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 21, p. 215103, Jun. 2015, doi: 10.1063/1.4921949.
- [100] M. Tzolov, B. Chang, A. Yin, D. Straus, J. M. Xu, and G. Brown, “Electronic Transport in a Controllably Grown Carbon Nanotube-Silicon Heterojunction Array,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 7, p. 075505, Feb. 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.075505.
- [101] N. Wan *et al.*, “Synthesis of graphene–CNT hybrids via joule heating: Structural characterization and electrical transport,” *Carbon N. Y.*, vol. 53, pp. 260–268, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.10.057.
- [102] K. Bayo, G. V. Ouedraogo, G. Terzian, and D. Benlian, “UV-visible and IR spectra of iron(II) phthalocyanine polymer complexes linked by bis-pyridinato ligands,” *Polyhedron*, vol. 9, no. 8, pp. 1087–1090, Jan. 1990, doi: 10.1016/S0277-5387(00)81298-X.
- [103] F. W. Karasek, “The infrared absorption of phthalocyanine and related compounds,” Orego State College, 1952.
- [104] Y. Tong, X. Han, P. Wu, and Q. Li, “Performance Research of Fe (III) Tetrasulfophthalocyanine and Its Catalyzed Application in 2-Chlorophenol Detection,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 170, p. 052026, Jul. 2018, doi: 10.1088/1755-1315/170/5/052026.
- [105] H. Yang *et al.*, “Structural properties of iron phthalocyanine thin films on solid surfaces by drop casting deposition,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 16, pp. 14855–14860, Aug. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01856-2.
- [106] F.-X. Sauvage, M. G. De Backer, and B. Stymne, “An infrared study of the complexing ability of manganese phthalocyanine,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 38, no. 2, pp. 281–288, Jan. 1982, doi: 10.1016/0584-8539(82)80209-2.
- [107] L. Meng *et al.*, “Synthesis, structure, and optical properties of manganese

- phthalocyanine thin films and nanostructures,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 27, no. 3, pp. 329–332, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.pnsc.2017.04.010.
- [108] L. K. Lee, N. H. Sabelli, and P. R. LeBreton, “Theoretical characterization of phthalocyanine, tetraazaporphyrin, tetrabenzoporphyrin, and porphyrin electronic spectra,” *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 20, pp. 3926–3931, Sep. 1982, doi: 10.1021/j100217a009.
- [109] B. P. Rand, J. Xue, F. Yang, and S. R. Forrest, “Organic solar cells with sensitivity extending into the near infrared,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 23, p. 233508, Dec. 2005, doi: 10.1063/1.2140075.
- [110] K. R. Rajesh and C. S. Menon, “Influence of oxygen and post deposition annealing on the electrical properties of MnPc and MnPcCl Schottky barrier devices,” *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 5, pp. 1115–1120, Mar. 2005, doi: 10.1007/s10853-005-6926-0.