

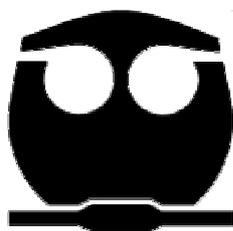


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TESIS

**FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ORGÁNICAS
EMPLEANDO MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA**



**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

**PRESENTA
JOSÉ ANTONIO BALDERAS LÓPEZ**

MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

El uso de imágenes, 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 donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente:	Josefina de Gyves Marciniak
Vocal:	Adolfo García Osuna
Secretario:	Margarita Rivera Hernández
1er. Suplente:	José Luz González Chávez
2º. Suplente:	Juan Manuel Martínez Núñez

Este trabajo se realizó en las instalaciones del Instituto de Física de la UNAM.

ASESOR



Dra. Margarita Rivera Hernández

SUSTENTANTE



Balderas López José Antonio

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Margarita Rivera Hernández

Al Dr. Héctor Domínguez Castro

A la Dra. María Elena Sánchez Vergara por
la síntesis de los compuestos estudiados

A DGAPA por la beca otorgada a través
del programa PAPIIT IN112106.

A CONACYT por la beca otorgada a través
del programa U42842F

Al Fís. Roberto Hernández por su ayuda
en la obtención de las imágenes de MEB

A la Unidad Central de Microscopía del IFUNAM
por el uso de los microscopios mencionados.

A mis padres

Índice

Objetivos.....	1
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	2
1.1 Sistemas Orgánicos Conductores.....	3
1.1.1 Antecedentes.....	3
1.1.2. Polímeros conjugados o polímeros conductores	6
1.1.3. Metalomacrociclos	8
1.2 Técnicas de formación de películas delgadas.....	10
1.2.1 Técnicas Físicas.....	10
Procesos de absorción	11
1.2.2 Técnicas Químicas.....	11
Electroquímica.....	12
1.3 Técnicas de caracterización de superficies	16
1.3.1 Microscopía Óptica	17
1.3.2 Microscopía Electrónica	18
1.3.3 Microscopía de Fuerza Atómica.....	20
Microscopía de fuerza magnética	25
Capítulo 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
2.1 Síntesis de los compuestos	28
2.1.1 Preparación de Na[PcCo(CN) ₂].....	28
2.1.2 Preparación de [PcCoCN] _n	28
2.1.3 Preparación de [PcCo(CN)L] (L=1,8-dihydroxiantraquinona).....	29
2.2 Preparación de las disoluciones.....	30
2.3 Sustratos	30
2.3.1 Preparación de sustrato de mica	31
2.3.2 Preparación de sustrato de HOPG	32
2.4 Método de absorción.	33
2.5 Método Electroquímico (voltametría cíclica).....	34
2.6 Preparación de la muestras para caracterización por microscopía en general.	35
2.7 Caracterización por microscopía óptica.....	36
2.8 Caracterización por microscopía electrónica (SEM y EDS).	37
2.9 Caracterización por AFM.	37
2.10 Caracterización por MFM.....	38
2.11 Procesamiento de imágenes obtenidas por AFM y MFM:	38
2.11.1 Determinación de dimensiones o análisis de la superficie.....	39
Capítulo 3 Formación de películas vía absorción	42
Objetivo General	43
Objetivos Particulares	43

3.1 Referencias.....	43
3.2 Diferencias entre absorciones en sustratos de mica y HOPG.....	44
3.2.1 Microscopía óptica.....	44
3.2.2 MEB.....	46
3.2.3 EDS.....	47
3.2.4 MFA.....	50
3.3 Diferencias entre los depósitos como función del tipo de molécula.....	55
3.3.1 Microscopía óptica.....	55
3.3.2 MEB.....	56
3.3.3 MFA.....	56
3.4 Procesos de crecimiento como función del tiempo.....	57
3.4.1 Ópticas.....	57
3.4.2 MEB y EDS.....	57
3.4.3 MFA.....	57
Capítulo 4 Formación de películas vía electroquímica.....	62
Objetivo General.....	63
Objetivos Particulares.....	63
4.1 Respuesta electroquímica.....	63
4.2 Proceso de crecimiento.....	66
4.2.1 Respuesta electroquímica.....	66
4.2.2 Óptica.....	69
4.2.3 MEB.....	72
4.2.4 EDS.....	74
4.2.5 MFA.....	78
4.2.6 MFM.....	81
Capítulo 5 Conclusiones.....	83
Bibliografía.....	86

OBJETIVOS

- Formar películas delgadas empleando 3 variantes de una molécula de ftalocianina de Cobalto (FtCo)
- Formar películas delgadas de FtCo empleando métodos de absorción simple y procesos electroquímicos.
- Caracterizar las películas formadas empleando técnicas de caracterización de superficies tales como: microscopía óptica, microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía de fuerza magnética (MFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Analizar las diferencias morfológicas entre las películas formadas como función de la molécula empleada, el sustrato y la técnica de crecimiento
- Analizar el proceso de crecimiento de la película para cada tipo de molécula empleada como función del tiempo.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Sistemas Orgánicos Conductores

1.1.1 Antecedentes

Los conductores eléctricos se encuentran íntimamente ligados a la historia y desarrollo del hombre a través del tiempo [1].

Desde la antigüedad, los primeros fenómenos relacionados con la electricidad se observaron en materiales que podían atraer pequeños pedazos de papel y paja, después de haber sido frotados con ciertos tejidos. Hacia el año 600 A.C., el filósofo griego Tales de Mileto observó que frotando un pedazo de ámbar con una piel o con lana, se podía crear cargas que atraían objetos pequeños. También, había observado que si frotaba por mucho tiempo, se producían descargas pequeñas en forma de chispa. En 1600, el científico inglés William Gilbert publicó su libro *De Magnete*, en donde incluye sus estudios sobre la electricidad estática producida por el ámbar. En este texto, utiliza por primera vez las palabras latinas *electricus*, derivada del griego *elektron* que significa ámbar, para describir los fenómenos descubiertos por los griegos, y la palabra *electricitas*, de las cuales surgen los términos eléctrico y electricidad.

En 1729, Stephen Gray descubre la conducción eléctrica, utilizando cables de diferentes materiales. Demostró que la electricidad puede ser conducida por algunos materiales que denominó conductores, y otros, en donde no había conducción a los que llamó aislantes [2].

El concepto convencional de conductor eléctrico involucra principalmente a elementos metálicos como el cobre, el aluminio, la plata, el oro, etc. En torno a estos materiales, giró por mucho tiempo no solo el funcionamiento de los sistemas eléctricos, sino además, las teorías y desarrollos sobre conductividad eléctrica. Hoy en día, la tecnología relativa a la conducción eléctrica no se estanca sobre el trabajo con elementos metálicos exclusivamente, ya que una nueva generación de nuevos materiales [3], entre los que encontramos a las moléculas metalorgánicas

y a los polímeros conductores [4], están empezando a cambiar muchos de los procesos y métodos conocidos hasta nuestros días.

Actualmente, existe una extensa investigación en el rubro de los nuevos materiales, tanto en aleaciones metálicas, cerámicos, biomateriales, polímeros, etc., debido a las propiedades que presentan (algunas de éstas no convencionales) [5], que los hace viables para múltiples aplicaciones tecnológicas en diversos campos [6].

Como ya se mencionó, dentro de la nueva generación de nuevos materiales se encuentran compuestos orgánicos o metalorgánicos de origen principalmente sintético, que se han denominado “materiales conductores moleculares”, que poseen propiedades físicas no convencionales de tipo óptico, magnético y/o conductor. Dentro de la gama de características que hace que los materiales moleculares estén siendo cada vez más solicitados, se encuentran: Versatilidad (posibilidad de introducir variaciones sobre una estructura base, de tal manera que modificaciones en la composición química den lugar a distinto tipo de propiedades); Capacidad de Modulación (capacidad de sintetizar un material específico para la aplicación que se le demande e ir optimizando la propiedad física variando micrométricamente su estructura, hasta adaptarse lo mejor posible a las exigencias de la aplicación); Posibilidad de organización e incluso autoorganización en fases condensadas ordenadas (Organización Estructural anisotrópica intrínseca o extrínseca de tipo supramolecular); Biocompatibilidad (capacidad de incorporación de los dispositivos moleculares en el organismo humano sin rechazo y sin contaminación alguna); entre otros [7].

Los materiales conductores moleculares, deben su conductividad a la extensa deslocalización de electrones dependiente de la extensión del traslape orbital entre las unidades moleculares que los integran, a la planaridad de los mismos, a la polarización electrónica y a las vibraciones intra e intermoleculares. Este fenómeno es originado por la estructura que se forma debido a una gran cantidad

de cadenas largas, paralelas y apilamientos moleculares por donde se lleva a cabo el mayor nivel de conducción [8].

Estos materiales están constituidos por unidades moleculares, las cuales pueden ser sintetizadas individualmente o ser organizadas de forma supramolecular en una fase condensada [5], empleando estas unidades como precursores para tener una fase polimérica.

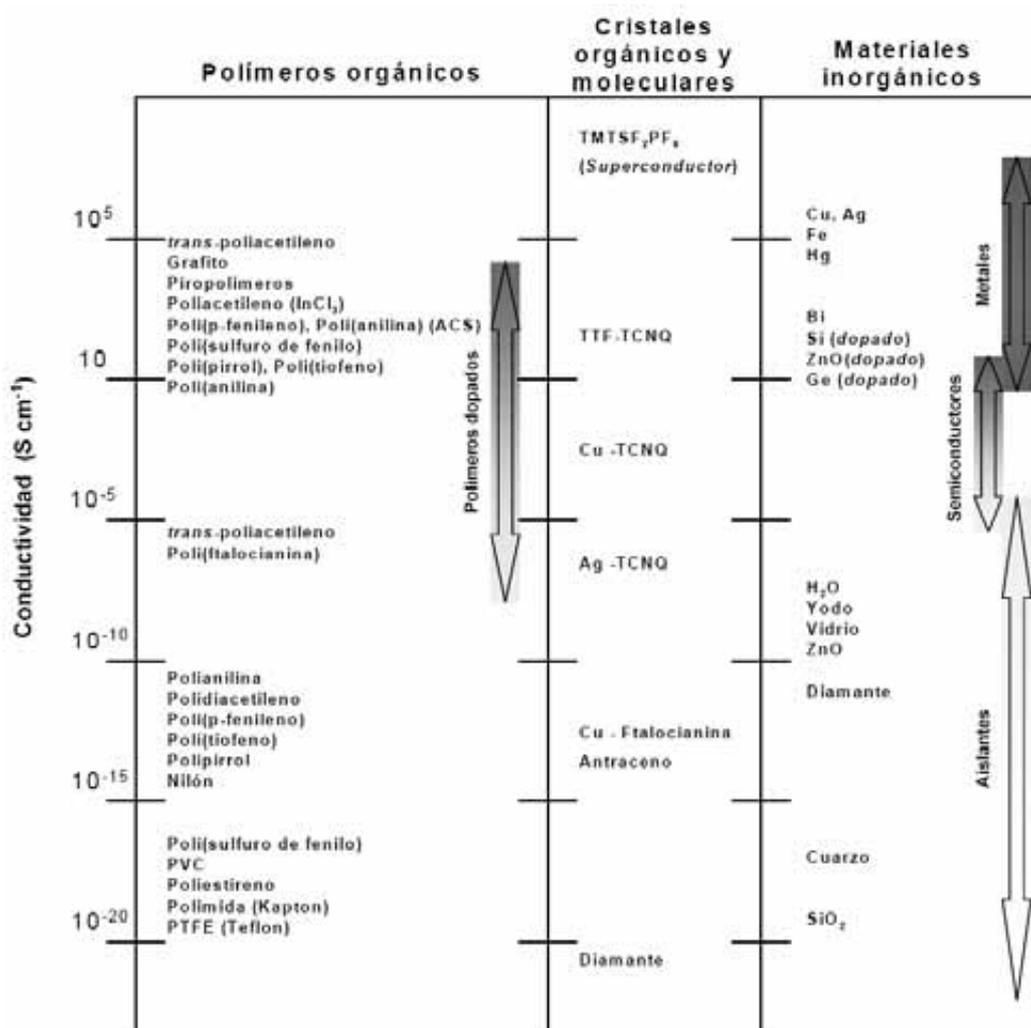


Fig. 1.1 Conductividad de diversos materiales, TTF (tetrafulvaleno), TCNQ (tetracianoquinodimetano) [2]

En la fig. 1.1, se muestra una comparación en cuanto a la propiedad de conductividad eléctrica entre diferentes materiales tanto de tipo metálico como de

la nueva generación de materiales conductores orgánicos. Como se puede observar, algunos valores de conductividad eléctrica de los nuevos materiales, se encuentran en los intervalos de los semiconductores y los conductores metálicos convencionales, lo que los hace viables para aplicaciones tecnológicas directas.

Los materiales orgánicos conductores se clasifican en: polímeros conjugados, complejos y sales de transferencia de carga, metalomacrociclos y fullerenos [1].

A continuación, se describe brevemente las características más importantes de los metalomacrociclos y los polímeros conjugados, que son los elementos bases de este trabajo de tesis.

1.1.2. Polímeros conjugados o polímeros conductores

Por mucho tiempo, se han clasificado a los polímeros, comúnmente conocidos como plásticos como materiales aislantes eléctricos. Debido a esto, quizá el principal o el más conocido y utilizado de sus usos es el de aislante eléctrico, que se emplean para recubrir cables, herramientas, instalaciones eléctricas, equipos electrónicos, etc. Desde sus inicios, los polímeros han estado sustituyendo a los materiales inorgánicos en algunos de sus usos. Sin embargo, hasta las últimas décadas del siglo XX, existían aplicaciones en las que los materiales orgánicos no tenían cabida y era en aquellas en las cuales se requiriera alguna forma de conducción eléctrica.

Un polímero conductor es un material constituido por largas cadenas hidrocarbonadas con dobles enlaces alternos o conjugados [9]. Cuando se extrae un electrón de uno de estos dobles enlaces, se genera un radical catión cuya especie no es muy estable. Curiosamente, arrancando un segundo electrón se forma un catión que es mucho más estable, y que puede desplazarse por la cadena pasando de un doble enlace a otro conduciendo de este modo la electricidad.

En el proceso fotosintético, la luz es adsorbida por un centro receptor, posteriormente es transformada en una carga electrónica, y finalmente, es transmitida a la región de síntesis de productos. Esta función de conducción es realizada por el β -caroteno. La estructura del β -caroteno y la del poliacetileno (fig. 1.2), que fue el primer polímero conductor sintético, son similares, pues tienen una cadena de dobles enlaces conjugados que favorecen la conductividad eléctrica. [2].

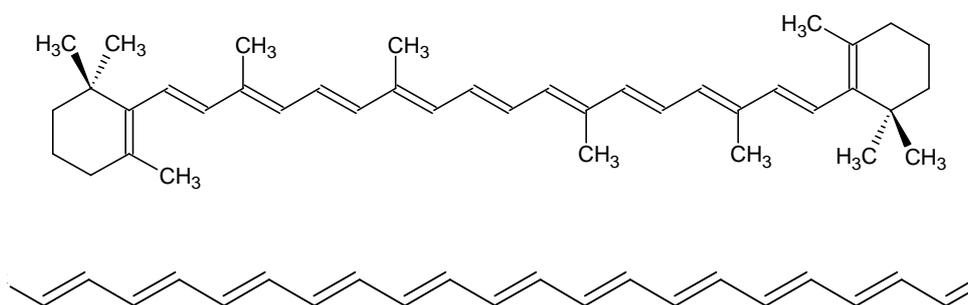


Fig. 1.2 Estructuras de: β -caroteno (arriba), poliacetileno (abajo)

En 1977, Hideki Shirakawa, descubrió propiedades conductoras en polímeros de poliacetileno dopados con yodo, cuya conductividad eléctrica era mil millones de veces mayor que la esperada. Esto permitió, que junto con MacDiarmid y Heeger, recibiera el premio Nóbel de Química en el año 2000 por su investigación conjunta en este hallazgo.

A partir de entonces, la investigación de estos materiales ha ido creciendo, debido a sus características tales como conductividad eléctrica, estabilidad ambiental, resistencia térmica, etc. Además, se pueden formar materiales que tenga propiedades específicas empleando dopaje controlado a diversos tipos de polímeros.

Así entonces, una gran variedad de polímeros conductores han sido desarrollados y probados para usos diversos tales como la protección de metales de la corrosión en ambientes acuosos, entre otros. En otra dirección, se han estudiado extensivamente para el desarrollo de biosensores, ya que tienen la capacidad de transferir eficientemente los cambios eléctricos producidos por reacciones bioquímicas a circuitos electrónicos [10].

Algunos ejemplos de los polímeros conductores más conocidos son el polipirrol [11], polianilina, etc.

1.1.3. Metalomacrociclos

Los metalomacrociclos son moléculas formadas por un macrociclo orgánico coordinadas centralmente a un metal de transición (Fe, Co, Ni, etc.). Algunos de estos metalomacrociclos están presentes en sistemas biológicos, como en la estructuras de la clorofila y en el grupo hemo en la hemoglobina (fig. 1.3), entre otros. Estos metalomacrociclos, están formados en ambos casos por un anillo de porfirina, coordinado en el centro del anillo a un metal de Mg en la clorofila y a Fe en el grupo hemo.

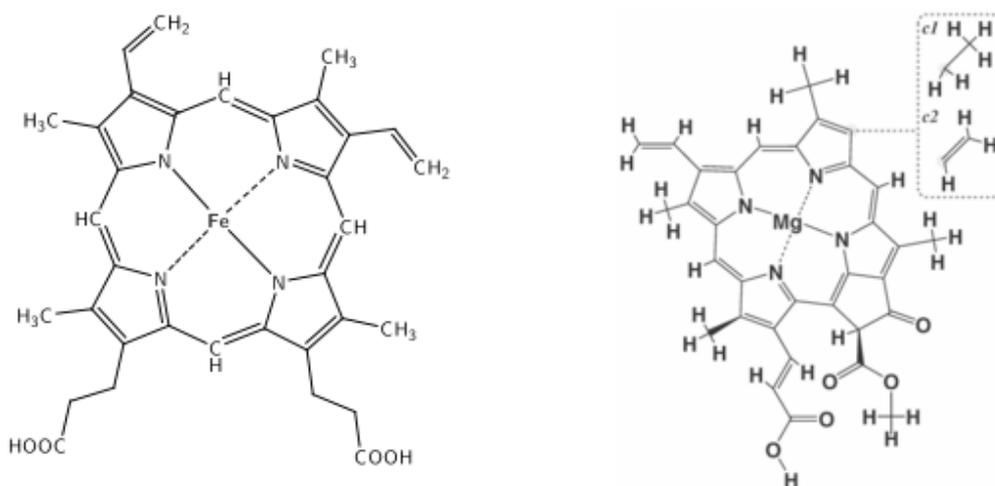


Fig. 1.3 Estructuras grupo hemo (izq.), clorofila (der.)

De manera particular, la ftalocianina (del griego *Ftalo*: aceite de roca y *cyano*= azul) es un heterociclo planar derivado de la porfirina de 18 π -electrones (fig. 1.4). Este sistema esta conformado por un anillo de porfirina, con la anillación de 4 unidades de benceno. El nombre sistemático para la ftalocianina es tetraazatetrabenzoporfirina.

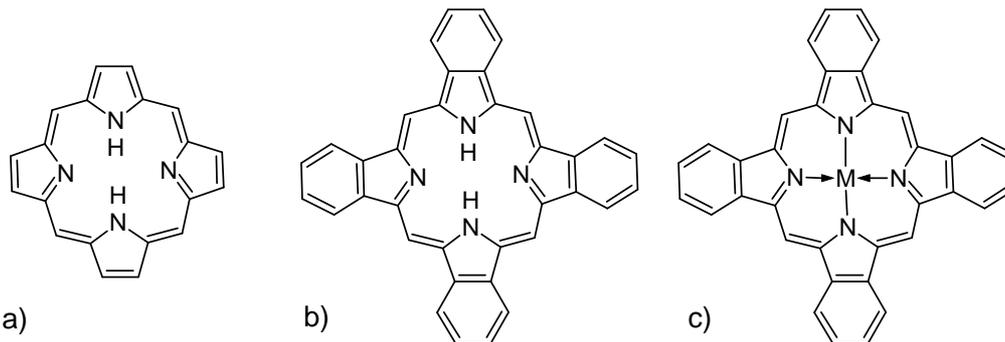


Fig. 1.4 Estructuras a) porfirina, b) ftalocianina, c) metaloftalocianina

Las metalo y no-metalo ftalocianinas y sus polímeros, se conocen desde hace más de un siglo y han sido uno de los macrociclos más intensamente estudiados [12]. El ión metálico en la base del ligando de la metaloftalocianina es decisivo para saber si el macrociclo es activo para ser utilizado como catalizador [13]. Las ftalocianinas pueden formar películas sobre superficies sin que se alteren sus propiedades físicas y eléctricas, de ahí su importancia para la investigación.

Debido a la naturaleza del macrociclo, por su extenso sistema- π , son capaces de formar conductores orgánicos ya que su nube aromática conjugada le da una alta estabilidad térmica y química con propiedades fotoeléctricas notables [14].

De acuerdo a la química de la ftalocianina empleada, se puede distinguir entre un arreglo planar, apilado o un sistema polimérico con puentes axiales (fig. 1.5) [15]

Para hacer uso de compuestos de ftalocianina para aplicaciones específicas, éstas se modifican estructuralmente por métodos de copolimerización o haciendo mezclas con otros polímeros conductores o no conductores [15].

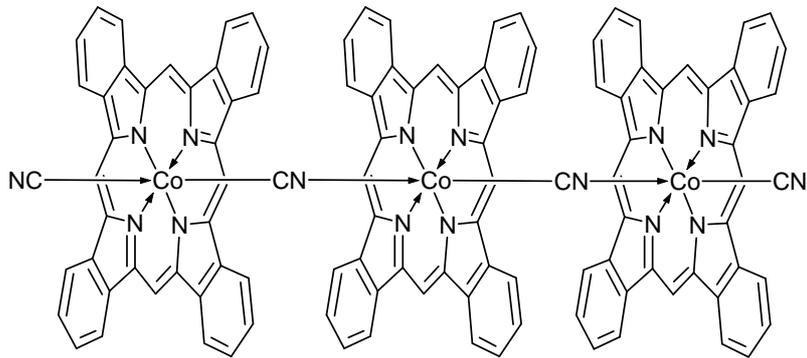


Fig. 1.5 Estructura o para $[PcCo(CN)]_n$

Las ftalocianinas han encontrado uso práctico en una amplia gama de campos de alta tecnología tales como óptica no lineal, sensores de gas, catalizadores, cristales líquidos, electrodos en celdas de combustible, convertidores fotoeléctricos en celdas solares, entre otros [14].

1.2 Técnicas de formación de películas delgadas

Las técnicas que se utilizan para formar películas delgadas se basan en la deposición de un material sobre una superficie. Esta deposición puede ser física o química, de aquí que las técnicas se dividan en físicas y químicas.

1.2.1 Técnicas Físicas

Deposición física de películas delgadas a partir de la fase vapor (fig. 1.6) (Del inglés physical vapour deposition o PVD). En este caso, la técnica está basada en la formación de un vapor del material a depositar, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato formando una capa delgada. Generalmente, el proceso se realiza en vacío o en atmósfera controlada con objeto de evitar la interacción del vapor con la atmósfera del aire [16].

En las técnicas físicas (PVD) se parte de un material sólido que se convierte en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con iones energéticos. El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada.

El espesor y las características de la película final, van a depender de los parámetros del sistema como son: flujo, vacío, distancia, etc.

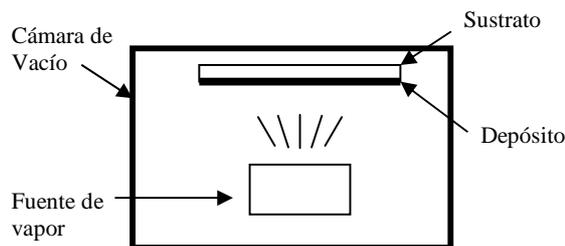


Fig. 1.6 Esquema del sistema utilizado para deposición por vapor

Procesos de absorción

La absorción es un proceso difusivo por el cual las moléculas son retenidas en la superficie de un material. El resultado es la formación de una película en la superficie de un cuerpo sólido.

En la absorción, la única atracción entre especies absorbidas y la superficie son las fuerzas de Van der Waals, muy débiles, como en el caso de la adsorción de moléculas orgánicas sobre Si.

1.2.2 Técnicas Químicas

Las técnicas químicas recurren a procesos de deposición en donde se realizan procesos químicos entre el compuesto a depositar y las superficies donde se lleva a cabo la formación de la película.

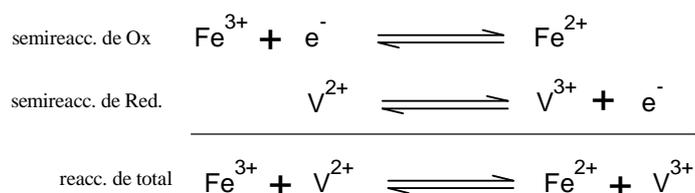
Por ejemplo, en la técnica química de depósito en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés: chemical vapor deposition), se parte directamente de gases (a veces en

forma líquida que pasan a estado de vapor), los cuales mediante reacción dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.

Existen otras técnicas de depositación química, pero nos enfocaremos a una técnica en particular que fue la que se utilizó durante este trabajo.

Electroquímica

Una reacción de óxido-reducción (redox), es una reacción de transferencia de electrones de una especie a otra [17]. Una especie se oxida cuando pierde electrones y se reduce cuando gana electrones. Un oxidante toma electrones de otra especie y se reduce; un reductor cede electrones y se oxida.



La reacción para cada especie se le conoce como semireacción, de tal manera que sumando ambas semireacciones, se tiene una reacción total redox.

Una reacción redox se lleva a cabo de dos formas, una donde las especies oxidante y reductor están en contacto directo entre si; en la otra, las especies no están en contacto entre si. Independientemente del tipo de proceso, una reacción redox comúnmente se lleva a cabo en una celda electroquímica [18].

Dependiendo del número de conductores que intervienen en el proceso electroquímico, las celdas se clasifican principalmente en celdas de 2 ó de 3 conductores. Una celda electroquímica de 2 conductores, consta de 2 metales denominados electrodos, cada uno sumergido en una disolución electrolítica. En la celda electroquímica, el cátodo es el electrodo en el que se lleva a cabo una reacción de reducción. El ánodo es el electrodo en el que tiene lugar una oxidación. Las celdas electroquímicas pueden ser galvánicas o electrolíticas.

Una celda galvánica (Fig. 1.7), es un dispositivo que utiliza una reacción química espontánea para generar electricidad. Las celdas galvánicas acumulan energía eléctrica. Las reacciones entre las dos especies producen un flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo a través de un puente salino que aísla los reactivos, pero mantiene el contacto eléctrico entre las dos semiceldas.

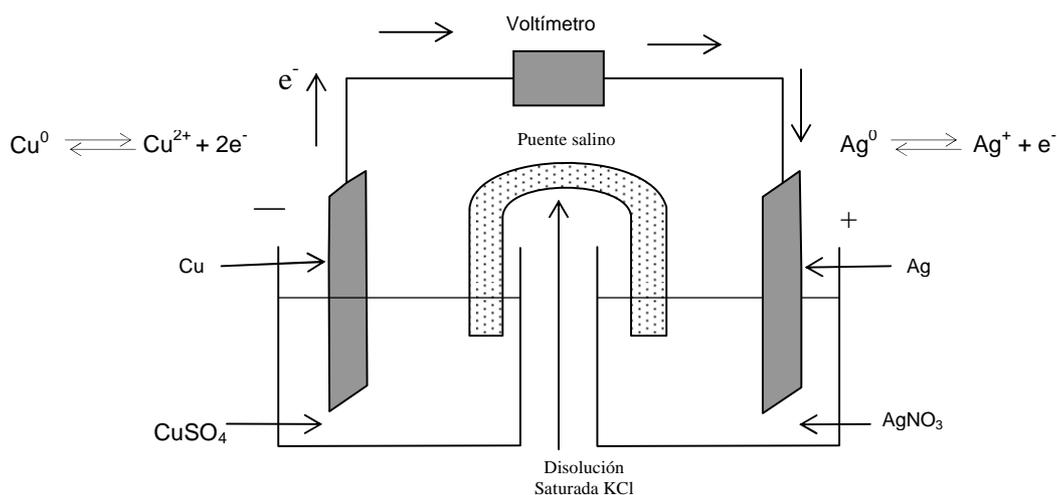


Fig. 1.7 Esquema de una celda galvánica.

Las reacciones de óxido-reducción se estudian midiendo los potenciales de las celdas electroquímicas, en las que participan las dos semireacciones que conforman el sistema en equilibrio.

En el caso de la celda de 3 electrodos, estos se encuentran sumergidos en la disolución que contiene el analito, y además, un electrolito soporte [19]. Un electrodo es el de referencia cuyo potencial permanece constante durante todo el proceso. El segundo electrodo, es un contraelectrodo que sirve como una fuente de electrones que es la que permitirá que se establezca una corriente eléctrica a través de la disolución. Finalmente, el tercer electrodo de trabajo, es aquel en donde se llevará a cabo el proceso de óxido-reducción de la disolución y en donde se llevará a cabo la electrodeposición o formación de la película final.

La diferencia de potencial que se aplica entre los electrodos y que simultáneamente sirve como fuente de electrones para realizar el proceso electroquímico, se realiza por medio de una fuente de voltaje externa.

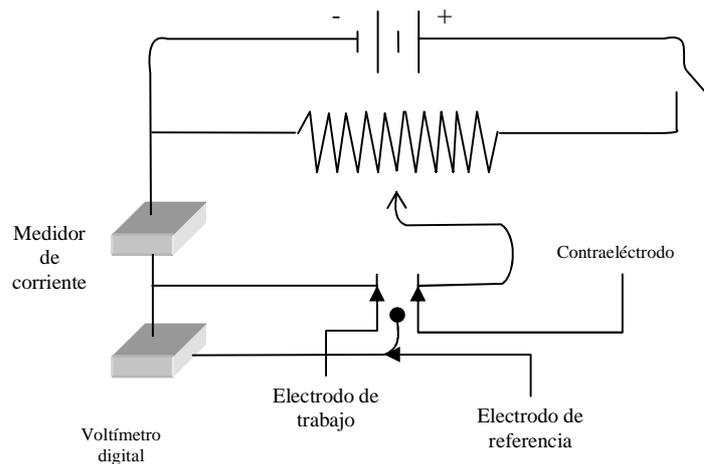


Fig. 1.8 Esquema de una celda electroquímica de 3 electrodos

Al proceso que registra la corriente que pasa en función del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se le denomina voltametría.

La voltametría se basa en la medida de la corriente que se genera en una celda electroquímica en condiciones de completa polarización por concentración [19]. En la voltametría hay un consumo mínimo de analito.

La voltametría es muy usada para estudios de procesos de oxidación y reducción en diferentes medios, procesos de adsorción de superficies y mecanismos de transferencia electrónica en superficies modificadas químicamente [19].

La voltametría clásica es el barrido lineal en función del tiempo de un potencial de corriente continua aplicado a la celda (en un intervalo de 2 a 3 voltios) (fig. 1.9a). La corriente que se genera en la celda se registra en función del potencial aplicado.

El registro de la corriente, del orden de unos microamperios, origina un voltagrama, que representa la variación de la corriente en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo.

En el caso de una voltametría cíclica, se miden curvas de corriente-voltaje en condiciones de transferencia de masa con control de difusión en un electrodo estacionario usando velocidades triangulares simétricas [18]. El triángulo regresa a la misma velocidad y permite registrar un polarograma completo en forma de onda catódica (reducción) y anódica (oxidación) una encima de otra (fig. 1.9b). Esta técnica produce información sobre la irreversibilidad de las reacciones y también constituye un medio muy rápido de análisis de sistemas.

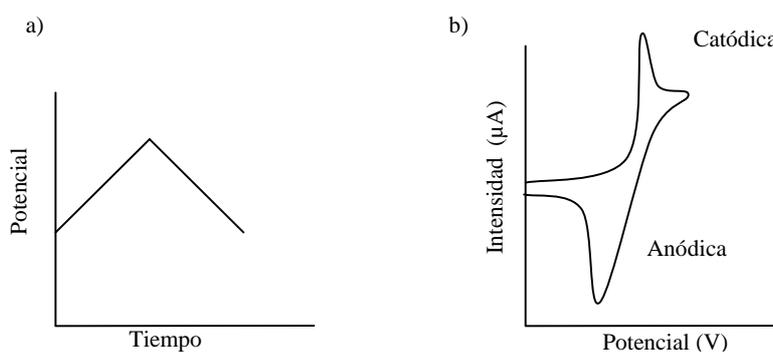


Fig. 1.9 Diagramas a) curva de potencial, b) voltagrama típico

Los valores de la curva de corriente-voltaje van a depender de las características conductoras de la película. Si en el electrodo de trabajo se está depositando una película conductora, el valor de la corriente aumentará con el tiempo. Si por el contrario, la película es menos conductora que la superficie inicial, la corriente disminuirá indicando una pasivación del electrodo de trabajo.

De manera particular, la electroquímica emplea distintos métodos para preparar depósitos conductores en forma de películas sobre la superficie del electrodo de trabajo [20] [21] (metal, carbón o semiconductor). En el caso de los polímeros conductores, sin importar el método empleado, la transferencia de carga puede sostenerse si la solución que contiene el polímero tiene un exceso de carga, de lo

contrario, es necesario adicionar un electrolito soporte a la solución, quien será el encargado de permitir la conducción a través del disolvente. Este electrólito (una sal o un ácido) está formado por especies positivas (cationes) o negativas (aniones), siendo estas últimas, las que compensarán las cargas generadas por la acción redox en la interfase, de tal manera que se mantenga el Principio de Electroneutralidad.

1.3 Técnicas de caracterización de superficies

El éxito en la aplicación de las películas delgadas, depende en gran medida de la morfología y la rugosidad de su superficie, entre otras cosas. De acuerdo a las características del material depositado, aunadas a las del sustrato, se pueden obtener superficies que se adecuen al empleo que se le dará a esa película, ya que el empleo que se le de a una superficie homogénea y plana, será diferente al de una superficie porosa (tamaño grande de poro) o con un alto grado de rugosidad. Para realizar este tipo de caracterización de superficies, se emplean distintas técnicas que proporcionan diferentes aspectos y propiedades de las películas, para generar una caracterización más completa de las mismas. De manera morfológica, se emplean técnicas de microscopía que van desde la microscopía óptica, hasta la microscopía de fuerza atómica, pasando por la microscopía electrónica, que proporcionan información de la superficie a diferentes magnificaciones. Dentro de estas técnicas, existen “sub-técnicas” o técnicas asociadas, que nos dan información adicional de ciertas propiedades físicas o químicas de las mismas.

A continuación, se presentan las características más importantes de las técnicas mencionadas anteriormente, y que fueron usadas en el desarrollo de este trabajo de tesis.

1.3.1 Microscopía Óptica

El microscopio compuesto es un instrumento óptico que se emplea para aumentar o ampliar las imágenes de objetos y organismos no visibles a simple vista. El microscopio óptico común está conformado por tres sistemas:

El sistema mecánico está constituido por una serie de piezas en las que van instaladas las lentes que permiten el movimiento para el enfoque.

El sistema óptico comprende un conjunto de lentes dispuestas de tal manera que produce el aumento de las imágenes que se observan a través de ellas.

El sistema de iluminación comprende las partes del microscopio que reflejan, transmiten y regulan la cantidad de luz necesaria para efectuar la observación a través del microscopio.

Desde los microscopios utilizados para la educación básica, hasta los empleados en investigación, la capacidad o el poder de un microscopio, depende principalmente de su sistema óptico, dentro del cual se definen los parámetros siguientes:

- Poder de resolución, se define como la distancia mínima entre dos puntos próximos que pueden verse separados. El ojo normal no puede ver separados dos puntos cuando su distancia es menor a una décima de milímetro. En el microscopio óptico, el poder de resolución máximo conseguido es de 0.2 décimas de micra.
- Poder de definición. Se refiere a la nitidez de las imágenes obtenidas, sobre todo respecto a sus contornos. Esta propiedad depende de la calidad y de la corrección de las aberraciones de las lentes utilizadas.
- Aumento del microscopio. En términos generales se define como la relación entre el diámetro aparente de la imagen y el diámetro o longitud del objeto, o sea: Esto quiere decir que si el microscopio aumenta 100 diámetros un objeto, la imagen que estamos viendo es 100 veces mayor que el tamaño real del objeto. Para calcular el aumento de un microscopio, basta

multiplicar el aumento del ocular por el aumento del objetivo. Por ejemplo, si estamos utilizando un ocular de 10X y un objetivo de 45X, el aumento a que estamos viendo la preparación será: $10X \times 45X = 450X$, lo cual quiere decir que la imagen del objeto está ampliada 450 veces.

Cabe señalar que el tipo de imagen que se obtiene de este equipo es bidimensional, ya que no cuenta con información en el plano z de la imagen (profundidad de campo).

1.3.2 Microscopía Electrónica

El microscopio electrónico basa su funcionamiento en el fenómeno de extracción de electrones de un elemento metálico a alta temperatura. Al aplicar una diferencia de potencial, los electrones son acelerados hacia el cátodo, lo que permite estudiar muestras que se coloquen en la trayectoria de viaje de los electrones. Los electrones transmitidos o dispersados por la muestra, proporcionan información de ciertas propiedades físicas o químicas de la misma [22].

El microscopio de emisión de electrones por campo fue inventado por W. Müller en los laboratorios de investigación de Siemens, en Berlín en 1936. Veinte años más tarde, inventó el microscopio de emisión de iones por campo. Cuando se descubrió que las trayectorias de los electrones sufrían desviaciones al atravesar un campo eléctrico o magnético, similares a las de la luz al atravesar un lente de vidrio, se construyeron lentes electromagnéticas, donde el índice de refracción dependía de la intensidad del campo. Estos lentes, permiten mejorar o corregir las imágenes generadas.

La descripción del funcionamiento de un microscopio electrónico es similar a uno óptico. En el electrónico en vez de luz se utiliza un haz de electrones emitidos por un filamento de tungsteno o un cristal de Boro-Lantano, acelerados por un potencial que varía entre 50KV y 1000 KV, dependiendo el microscopio. En lugar

de lentes de vidrio, emplea campos electromagnéticos. La imagen electrónica no puede ser vista directamente por el ojo humano, por lo cual, se proyecta sobre una pantalla fluorescente similar al proceso de televisión. Este proceso se lleva a cabo en condiciones de vacío. Dependiendo de haz de electrones que se analiza después de interactuar con la muestra, el microscopio electrónico se denomina de transmisión o de retrodispersión, en relación a que se estudia el haz transmitido o retrodispersado, respectivamente.

En el microscopio electrónico, cuando se hace incidir un haz delgado de electrones sobre una superficie con una energía que va desde cientos de eV hasta decenas de KeV, si los electrones analizados son aquellos que atraviesan la muestra, entonces tenemos un microscopio electrónico de transmisión (MET por sus siglas en español ó TEM por sus siglas en inglés). Si los electrones analizados son aquellos que son reflejados hacia la misma dirección de incidencia, entonces se tiene un microscopio electrónico de barrido (MEB por sus siglas en español ó SEM por sus siglas en inglés).

En el caso del estudio de superficies, el MEB es el que proporciona mayor información sobre las propiedades de la interfase bajo estudio. En comparación con un microscopio óptico, se mejora la resolución en uno o dos órdenes de magnitud, así como la profundidad de campo, permitiéndonos formar imágenes cuasi-tridimensionales de fracturas, porosidades o superficies corroídas de materiales porosos, entre otros.

En el caso del microscopio electrónico de barrido, la interacción entre los electrones y la muestra da lugar a tres tipos diferentes de señal, a saber: electrones secundarios, rayos-x característicos y electrones retrodispersados. Los electrones secundarios, son electrones de baja energía (<50eV) que resultan de la interacción entre el haz y los átomos externos de la superficie de la muestra; éstos, permiten formar la imagen de la muestra, ya que la intensidad de la señal va a depender del número de electrones detectados. Los rayos-x característicos son parecidos al espectro de radiación X emitido por un mineral. Pueden ser

utilizados para hacer un microanálisis químico semicuantitativo [22] mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda, ya que los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X, cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra. Esto permite, generar el análisis químico del lugar en donde incidió el haz electrónico. Así, la concentración relativa del elemento es proporcional a la cantidad de rayos-x característicos detectados. Finalmente, los electrones retrodispersados van a permitir detectar contrastes en composición, ya que esta dispersión depende del número atómico del átomo con el cual impacta el haz de electrones.

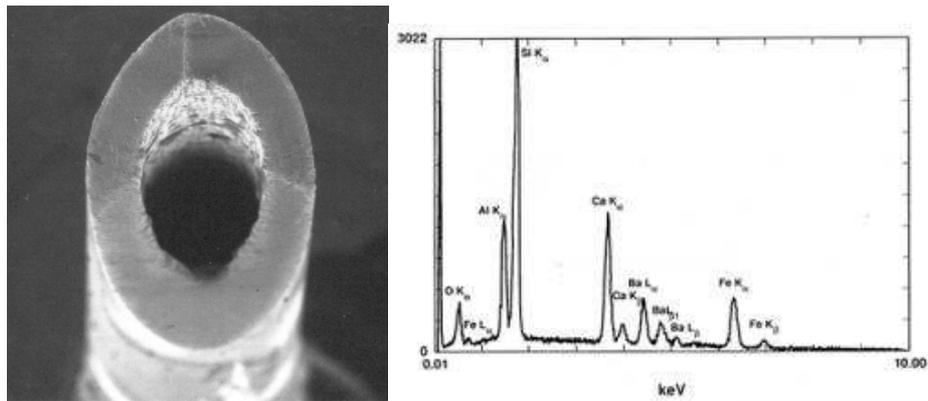


Fig. 1.10 Imagen de SEM de una aguja hipodérmica a 150X a) y espectro de composición química EDS del vidrio b)

1.3.3 Microscopía de Fuerza Atómica

Desde su aparición en los años 80's, el microscopio de fuerza atómica (MFA por sus siglas en español ó AFM por sus siglas en inglés), ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales [23]. Su funcionamiento está basado en la interacción local entre una punta de barrido y la superficie de una muestra. Este equipo, proporciona imágenes reales tridimensionales de superficies con alta resolución espacial (x,y,z) y en tiempo

real. Debido a esto, es utilizado en la caracterización de materiales para determinar adicionalmente sus propiedades físicas [24].

En 1982, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer inventan el microscopio de efecto túnel (STM por su sigla en inglés) que el antecesor de todos los microscopios de barrido con sonda. Cinco años después, ganaron el premio Nóbel en física por este invento [25].

El STM fue capaz de generar imágenes tridimensionales de superficies con resolución atómica. Así, no solo se lograba ubicar la posición de átomos individuales a través de detectar cambios en la densidad electrónica de estados del material, sino también, medir algunas de sus propiedades electrónicas [26]. La técnica de microscopía de tunelamiento STM emplea un voltaje aplicado entre la muestra y una punta conductora, por lo que es necesario que la muestra sea un conductor eléctrico.

A raíz de la invención del microscopio de tunelamiento, 4 años más tarde surgió el microscopio de fuerza atómica que utiliza el mismo sistema de retroalimentación y de piezoeléctricos para generar el movimiento de la muestra, aunque debido a otro tipo de interacciones [26].

Los microscopios de fuerza atómica, a diferencia del microscopio de efecto túnel, se pueden usar para todo tipo de muestras, ya sean conductores, aislantes o semiconductores.

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta piramidal (fig. 1.11) cuyo radio de curvatura oscila entre 10 y 60 nm que se localiza al final de un cantilever [27].

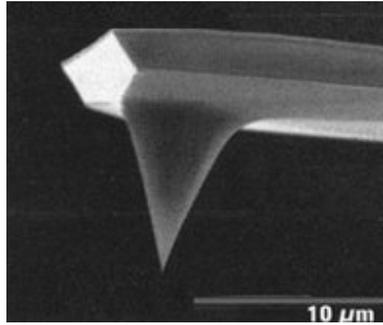


Fig. 1.11 Punta empleada en AFM

La flexión del cantilever, está en función de las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra, y es medida a través de un detector al mismo tiempo que se efectúa un barrido sobre la superficie de la muestra generando la topografía real de la superficie [27].

Las fuerzas que actúan sobre el cantilever son varias, a saber, fuerzas de Van del Waals, fuerzas electrostáticas, fuerzas magnéticas, fuerzas adhesivas, etc. siendo la primera, la más relevante en una caracterización de fuerza atómica convencional. La fuerza de Van der Waals es de tipo atractivo y depende de la distancia de interacción. Esta fuerza se origina como consecuencia de interacciones dipolares que ocurren entre los átomos o moléculas de la punta y de la muestra.

En base a las distancias de interacción, se tienen dos modos de operación en el microscopio, a saber, el modo de contacto y el de no-contacto. Para el primer intervalo de operación, el cantilever se mantiene a pocos ángstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es repulsiva. En el modo de no-contacto, la punta o cantilever se mantiene a decenas de ángstroms de la superficie y las fuerzas entre el cantilever y la muestra son de atracción.

La mayoría de los AFM comerciales detectan la posición del cantilever con métodos ópticos, uno de los sistemas más comunes es usar un rayo láser que se

refleja en la punta del cantilever y luego actúa sobre un fotodetector (fig. 1.12). También se pueden usar otros métodos para medir la deflexión del cantilever, como métodos interferométricos, o puramente eléctricos, si el cantilever es de un material piezoresistivo.

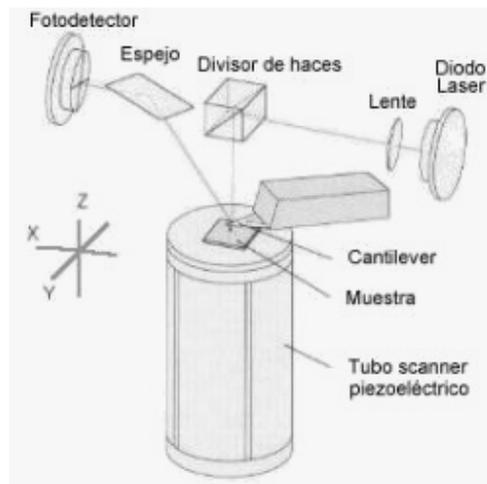


Fig. 1.12 Esquema de un microscopio de fuerza atómica

Una vez que el AFM detecta la flexión del cantilever en cada punto, se puede generar un mapa del relieve de la muestra. Esta operación puede hacerse de dos modos, a saber, altura constante o fuerza constante.

El modo de altura constante consiste en medir directamente la deflexión a medida que el cantilever hace el barrido superficial. La imagen se genera con los datos de coordenadas x, y del barrido, más el valor z de la deflexión del cantilever. El modo de altura constante se suele usar para tomar imágenes de superficies extremadamente planas, en las cuales se generan pequeñas deflexiones del cantilever.

En el modo de fuerza constante se usa un control automático para mantener la flexión constante, esto se logra con un circuito de retroalimentación que mueve el escáner en la dirección z, de acuerdo a la topografía del material. En este caso, la imagen se genera con las coordenadas x,y del barrido más la señal z de la altura de la punta. Generalmente se prefiere esta modalidad para la mayoría de las aplicaciones, ya que proporciona de manera directa la topografía de la superficie

en cuestión. Una imagen de fuerza atómica está representada como un mapa de colores, donde los tonos indican el valor de la altura en el plano Z. De manera convencional, colores claros representan zonas altas mientras que los oscuros, zonas bajas o depresiones en la muestra. El intervalo máximo de alturas, queda comprendido en la escala de colores seleccionada que normalmente es arbitraria.

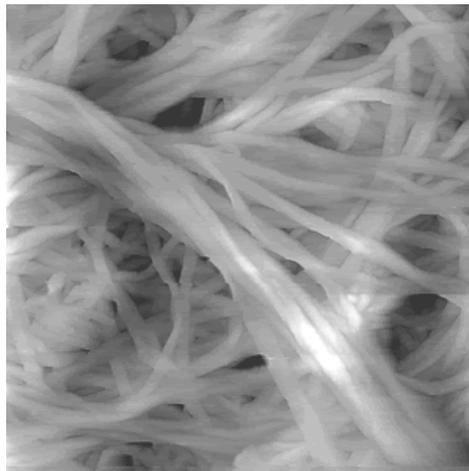


Fig. 1.13 Imagen por AFM de celulosa

Si la muestra es rígida, las imágenes obtenidas en ambos modos son similares, en cambio, si hay unas pocas monocapas de agua condensada sobre la superficie de la muestra, las imágenes pueden ser diferentes.

El microscopio de fuerza atómica se puede emplear en múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y las propiedades a medir.

Una de estos modos de operación se conoce como Microscopía de Fuerza Magnética en donde se obtiene un mapa de distribución de fuerzas, de origen magnético, como resultado del barrido. Esta técnica proporciona imágenes de las variaciones de la fuerza magnética sobre la superficie de una muestra. Las imágenes que proporciona el microscopio en este modo de operación, son mapas

de colores en donde zonas claras corresponden a interacciones magnéticas repulsivas, mientras que zonas oscuras, corresponden a interacciones magnéticas atractivas entre la punta y la muestra.

Microscopía de fuerza magnética

En Microscopía de Fuerza Magnética (MFM) usa una punta típica de AFM pero recubierta con una capa delgada de material ferromagnético, el cuál, se orienta previo al momento del experimento. Los recubrimientos típicos de la punta para este tipo de detección son de aleaciones de Cobalto-Cromo (Co-Cr) con películas que van desde 30 hasta 100 nm de espesor. Las orientaciones típicas de la película magnética son a lo largo del alto de la pirámide (perpendicularmente a la superficie de la muestra), con lo que se miden únicamente interacciones directas en la dirección Z. En este tipo de microscopía, se obtiene de manera simultánea la distribución de interacciones magnéticas (fig. 1.14), así como la topografía superficial de la muestra.

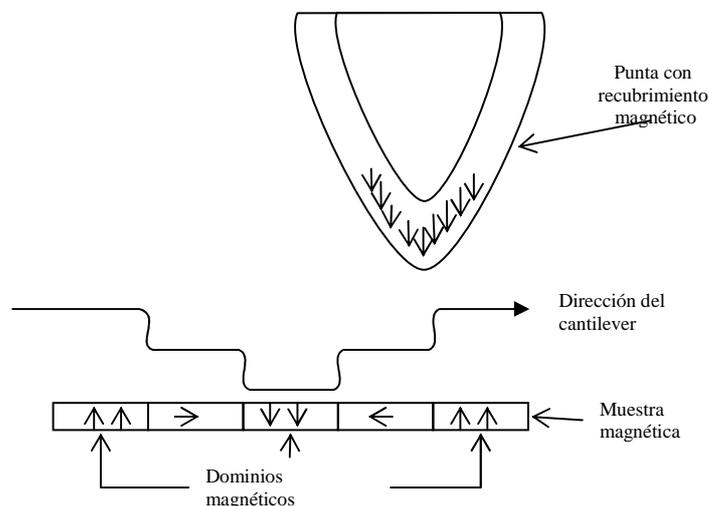


Fig. 1.14 Interacción de los dominios magnéticos de una muestra con una punta magnética de MFM

Una imagen tomada con una punta magnética contiene información acerca de la topografía y las propiedades magnéticas de la superficie. Las características

magnéticas se pueden diferenciar de las características topográficas, ya que las fuerzas magnéticas interactúan a mayores distancias que las fuerzas Van der Waals. Así, la información de la fuerza magnética se puede separar de la topografía superficial simplemente ajustando la distancia entre la punta y la muestra.

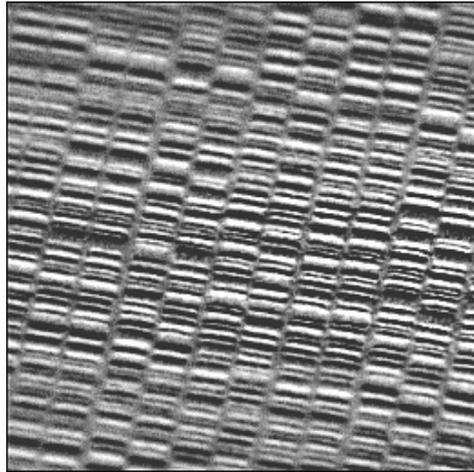


Fig. 1.15 Imagen por MFM de bits en un disco duro

La Microscopía de Fuerza Magnética da información adicional de materiales magnéticos, medios de grabación y medios de almacenamiento, ya que la información magnética es local y permite identificar direcciones de orientación y defectos magnéticos en una variedad de materiales y superficies, entre otros.

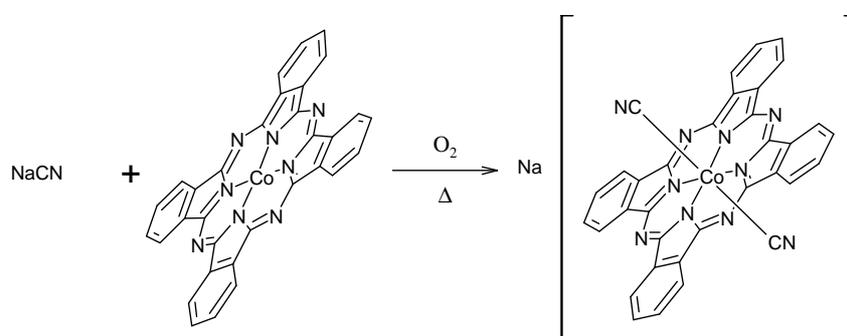
Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La síntesis de los compuestos NaPcCo(CN)_2 , $[\text{PcCoCN}]_n$, y $[\text{PcCo(CN)L}]$, así como la preparación de las disoluciones de los mismos, se realizaron de la siguiente manera.

2.1 Síntesis de los compuestos

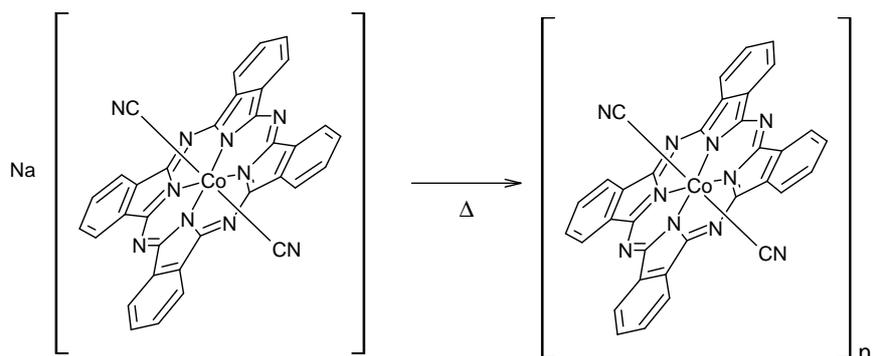
2.1.1 Preparación de $\text{Na[PcCo(CN)}_2]$



En 60 mL de etanol absoluto, se suspendieron 0.57 g (1 mmol) de ftalocianina de cobalto (II) y 0.98 g (20 mmol) de cianuro de sodio. La mezcla se pone a reflujo durante 72 horas bajo atmósfera de oxígeno. Al cabo de 3 días, el sólido de color azul intenso es filtrado y lavado con agua destilada, para posteriormente separarlo de la insoluble ftalocianina de cobalto por extracción Soxhlet con acetona. El producto es secado al vacío con CaCl_2 , siendo el rendimiento de la reacción en este caso del 82%. [28]

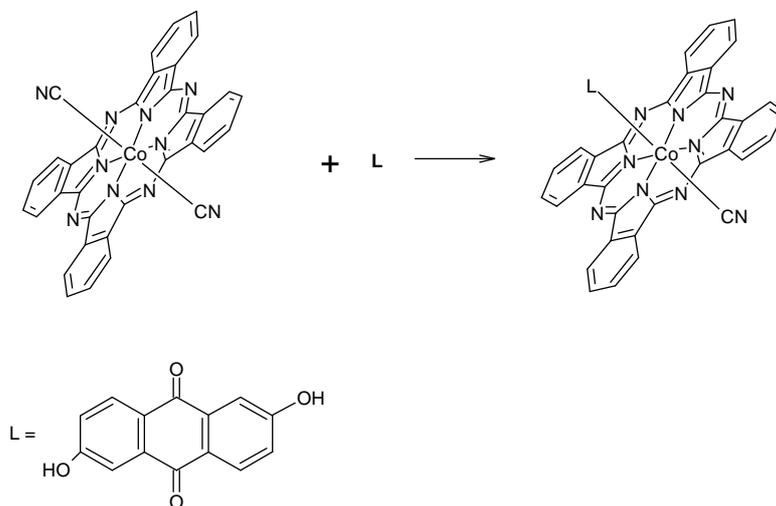
2.1.2 Preparación de $[\text{PcCoCN}]_n$

A partir de $\text{Na[PcCo(CN)}_2]$, se sintetizó $[\text{PcCoCN}]_n$; extrayéndose en un recirculador Soxhlet con agua destilada durante 3 días, el NaCN . [28]



2.1.3 Preparación de [PcCo(CN)L] (L=1,8-dihidroxi-antraquinona)

Posteriormente el $[\text{PcCoCN}]_n$ se trató con 1,8-dihidroxi-antraquinona, con la finalidad de obtener los complejos monoméricos $[\text{PcCo(CN)L}]$; que presentan puentes covalentes de manera cofacial, entre la amina ligante y el ion metálico central. La purificación de estos compuestos de la materia prima con cobalto II, no fue posible llevarla a cabo en un 100%, debido a la naturaleza de la síntesis y de los compuestos sintetizados, por tal motivo, el rendimiento de los productos no fue indicado. [28]



2.2 Preparación de las disoluciones

Se prepararon disoluciones de los compuestos utilizados, estos se disolvieron en una mezcla de EtOH-H₂O (en proporción de 6:1).

Las concentraciones aproximadas de las disoluciones que se prepararon y emplearon son:

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN APROX. (M)	
Na[PcCo(CN) ₂]	3×10^{-5}	S1
[PcCoCN] _n	1.2×10^{-4}	S2
[PcCo(CN)L]	8.5×10^{-5}	S3

Nota: A fin de simplificar el nombramiento de las disoluciones anteriores en el trabajo siguiente, se referirá en adelante a cada una de ellas como S1, S2 y S3, respectivamente.

2.3 Sustratos

Para la formación de las películas, se emplearon dos sustratos diferentes. Se utilizó mica como sustrato de tipo hidrofílico y grafito pirolítico altamente orientado (HOPG por sus siglas en inglés: Highly Ordered Pyrolytic Graphite) como sustrato de tipo hidrofóbico.

Las micas son minerales pertenecientes a un grupo numeroso de los filosilicatos. Debido a su estructura, las micas tienen menor resistencia en un sentido, permitiendo la separación de la mica en hojas que se conocen con el nombre de "SPLITINGE". La principal propiedad física de las micas es su exfoliación extremadamente perfecta según la base (001), lo que permite extraer hojas muy delgadas del mineral. La hoja de mica se caracteriza por su elasticidad,

flexibilidad, resistencia al calor y poseen alta resistencia límite a la ruptura ($r=15-35$ Kg/mm²). Gracias a esto, son consideradas muy buenos aislantes térmicos y eléctricos. Se utiliza en aplicaciones de alta responsabilidad como aislamiento de máquinas de alta tensión y gran potencia como es el caso de turbogeneradores, motores eléctricos y algunos tipos de condensadores.

Las micas son resistentes al calor y pueden incluso absorber extremos cambios de temperatura, delgadas placas de mica son utilizadas como ventanas en altos hornos. La mica molida es usada como pigmento que facilita la suspensión, reduce los grumos, previene el encogimiento de la capa de pintura y aumenta su resistencia a la humedad. Además ayuda al brillo de los tonos de los pigmentos.

Por otro lado, el Grafito Piroclítico de Alto Ordenamiento (HOPG por sus siglas en inglés) es una forma relativamente nueva de carbono de gran pureza recocido a baja presión y a temperaturas alrededor de 3000 °C, que provee de una superficie lisa. El grafito en general, y particularmente el HOPG, se describe como constituido por una estructura laminar, como la mica, disulfuro de molibdeno y otros materiales laminados que se componen de planos comprimidos.

Las estructuras laminares tienen fuerzas mucho mayores entre los planos laterales que entre los planos intermedios, lo que explica la propiedad de descamado característica de estos materiales. Cuanta mayor calidad, menor rugosidad de la superficie y menor el número de capas escalonadas en una superficie recién descamada. El HOPG exhibe una gran inactividad química a prácticamente todos los materiales. A diferencia de la mica, HOPG es totalmente no-polar.

2.3.1 Preparación de sustrato de mica

Los sustratos de mica se obtuvieron a partir de una tira comercial de mica (SPI supplies cat. 01876-MB) de 1 x 4cm. de un cierto grosor (0.15mm aprox.) que depende del número de placas apiladas que contiene. De aquí, se cortaron

fragmentos de 0.5 x 1cm de área, los cuales separamos cuidadosamente en placas hasta tener una lo suficientemente delgada, o que ya no pudiésemos dividir más. Las caras interiores de esta última placa se procuró no tocarlas para no contaminarlas, de tal manera que solo la solución de la muestra entre en contacto con ellas.

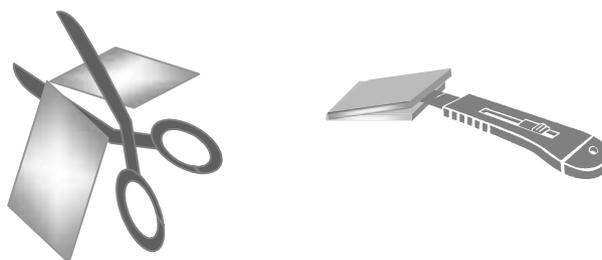


Fig. 2.1 Preparación de sustratos de mica

2.3.2 Preparación de sustrato de HOPG

De un muestra comercial de HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) laminado de 0.8 x 0.8 cm., se obtuvieron laminas delgadas que se separaron empleando cinta adhesiva, de tal manera que un pedazo de cinta adhesiva se pegue a una de las caras procurando que se adhiera de manera uniforme a toda la superficie. Posteriormente, la cinta se retira con cuidado de la muestra de grafito, y se recorta para obtener una lámina delgada de HOPG.



Fig. 2.2 Preparación de sustratos de HOPG

2.4 Método de absorción.

En este método de preparación se utilizaron ambos sustratos, para observar si existía cierta afinidad de las moléculas, por alguno de los dos tipos de sustratos empleados (hidrofóbico o hidrofílico). El grado de afinidad será medido como función de la cantidad de material depositado sobre los sustratos después de la absorción y de la textura de la película. Cabe señalar que el proceso de absorción es de tipo directo, ya que éste, no se está favoreciendo con ningún otro proceso de tipo físico o químico externo.

Para cada una de las 3 disoluciones empleadas, se realizó el mismo procedimiento:

Ambas superficies (mica y grafito) se sumergieron simultáneamente en un mismo recipiente que contenía 1.5 mL. de disolución (S1, S2, S3) por un tiempo determinado. Los estudios de absorción se hicieron a diferentes tiempos (1, 6, 24, 48, 72, 96 hrs.) para estudiar la cinética de deposición en función del tiempo.

Al término de cada tiempo de inmersión, se retiraron las superficies y enjuagaron con 1 a 2 gotas de agua destilada mediante una jeringa, a la cual se le adaptó un filtro de nylon de 0.2 μm para eliminar posibles contaminantes que pudiesen depositarse en la película expuesta. El exceso de agua se retiró por medio de papel absorbente, teniendo precaución de no tocar el área interna y solo hacerlo por los extremos de la superficie manteniéndola inclinada durante el proceso. Posteriormente, se colocaron en un desecador por un tiempo mínimo de 48 horas, a fin de que secarlas completamente, y también evitar la absorción de humedad.

2.5 Método Electroquímico (voltametría cíclica).

Para el proceso electroquímico se necesita un sustrato que conduzca la electricidad. Teniendo en cuenta esta limitante, solo se empleó uno de los sustratos que se utilizaron en el método de absorción, a saber, el sustrato de HOPG para formar las películas por voltametría cíclica.

Para realizar la voltametría cíclica, no se pudieron emplear las celdas electroquímicas convencionales por la forma de la lámina de HOPG, ni los electrodos típicos comerciales para estudios electroquímicos, ya que solo se encuentran de oro, platino y carbón vítreo. Así entonces, se tuvo que construir una celda electroquímica de tres electrodos, en la cual se pudiera colocar una lámina de HOPG, a fin de utilizarla como electrodo de trabajo. La celda quedó conformada como se muestra en el siguiente esquema:

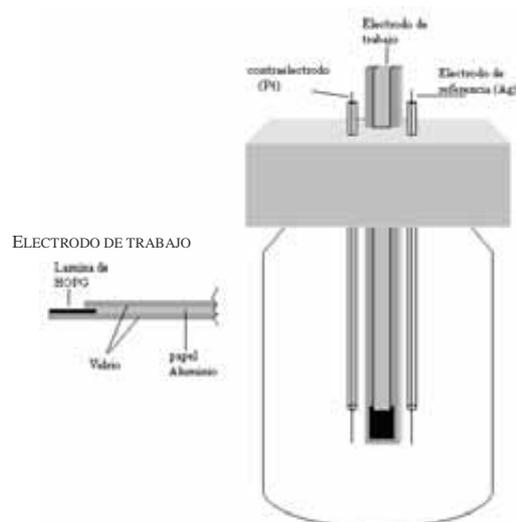


Fig. 2.3 Esquema de la celda electroquímica

El electrodo de trabajo consiste en dos placas de vidrio, las cuales llevan una lámina delgada de aluminio (papel aluminio) entre ellas. Las placas de vidrio tienen dos longitudes. La placa más larga sirve como soporte para la lámina de HOPG, y la de menor longitud, sirve únicamente para presionar por uno de los extremos la lámina de HOPG con la de aluminio, de tal manera que el aluminio y el HOPG estén en contacto directo para asegurar conductividad eléctrica entre ellos. Esto permite que pueda conectarse al potenciostato sin complicaciones.

El electrodo de referencia es un alambre de plata y el contraelectrodo es un alambre de platino, los cuales se colocaron dentro de tubos capilares para mantenerse fijos en su posición, y así evitar el contacto con los otros electrodos.

Cada una de las disoluciones fue burbujeada con nitrógeno por un lapso de 10 minutos previo a la electrodeposición para eliminar el oxígeno que estuviese en disolución.

A la celda se le agregaron 2.5 mL de disolución (S1, S2, S3) y se introdujeron los electrodos, de tal manera que únicamente la lámina de HOPG del electrodo de trabajo permaneciera sumergida (más no el resto del electrodo), para evitar reacciones colaterales con el aluminio del electrodo de trabajo. Esto se logró manteniendo el nivel de la disolución cerca del borde del vidrio de menor longitud.

Para el registro de los voltagramas, se utilizó un potencióstato/galvanostato Uniscan Instruments modelo PG580, junto con el programa de cómputo UiEChem versión 1.62. Inicialmente, se realizó un voltagrama en un intervalo amplio de potencial (de -2 a 2 voltios) y una velocidad de barrido de 0.05 V/s, a fin de conocer el comportamiento del sistema, y con esto, poder seleccionar el intervalo de potencial adecuado para realizar los electrodeposiciones en zonas idóneas lejos de las regiones de sobrepotencial para cada uno de los 3 sistemas estudiados.

Una vez seleccionado el intervalo de trabajo para cada compuesto (S1, S2, S3), se realizaron las voltametrías variando el número de ciclos para cada lámina de HOPG. El número de ciclos para cada voltametría fueron: 1, 5, 10, 20 y 40. Esto, con la finalidad de observar el progreso del electrodeposición sobre el sustrato

Al concluir cada uno de estas series de ciclos, se desconectó la celda y se retiró el sustrato de HOPG del electrodo de trabajo. Posteriormente, éste se lavó con unas gotas de agua destilada, retirándole el exceso de agua que quedó sobre su superficie con papel absorbente (empleando la misma metodología que se explicó

en el lavado de superficies en el caso de las películas hechas por absorción), y finalmente, se colocaron en el desecador por 48 hrs. para eliminar el exceso de humedad para su posterior caracterización.

Adicionalmente, se realizaron voltametrías utilizando tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF por sus siglas en inglés), como electrolito soporte, a fin de aumentar la corriente en el sistema y obtener un mayor depósito. Para esto se preparó una disolución 1 mM del electrolito, pesando 5 mg. de TBABF y disolviéndolo en 15 mL de agua. Posteriormente, se hizo una mezcla en proporción 1:1 de cada una de las disoluciones originales con la disolución de electrolito. A estas mezclas de compuesto y electrolito, se les realizaron voltametrías a 1 y 40 ciclos de barrido de potencial, empleando el procedimiento descrito para las voltametrías de los compuestos puros. En este caso, se tuvo cuidado de realizarle voltametría cíclica al electrolito soporte sólo, para estudiar su reactividad y su predisposición de formar material sobre la superficie del HOPG para posterior comparación con los sistemas compuestos.

2.6 Preparación de la muestras para caracterización por microscopía en general.

El procedimiento para preparar las superficies y poderlas caracterizar por microscopía óptica, AFM, MFM y SEM es el mismo para todas las películas.

Una vez secas las superficies empleadas en los dos métodos, éstas se colocaron sobre una placa circular de acero inoxidable de 1.5 cm. de diámetro, empleando cinta adhesiva de doble cara, para fijar la superficie a la placa y hacer más práctico su manejo en la caracterización.

2.7 Caracterización por microscopía óptica.

Se empleó un microscopio óptico marca ZEISS modelo MC 80 DX. Se observó la superficie a diferentes ampliaciones para analizar las diferentes zonas de la

película y determinar si los depósitos habían sido homogéneos sobre toda la superficie del sustrato que había estado en contacto con la disolución durante la absorción y la reacción electroquímica. Se tomaron imágenes fotográficas con ampliaciones de 20x y 50x, tanto de los sustratos limpios como de las muestras representativas, es decir, las que se obtuvieron del mayor tiempo de inmersión y más ciclos de voltametría, pues fue en éstas donde se esperaba la mayor cantidad de material sobre el sustrato.

2.8 Caracterización por microscopía electrónica (SEM y EDS).

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JOEL modelo JSM5600 LV acoplado con un analizador por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) marca Noran, para el análisis químico.

Los discos metálicos con el sustrato, se fijaron en un soporte para poder introducirlos a la cámara de vacío del microscopio. En algunos casos, se les colocó un pequeño trozo de cinta de carbón para aumentar la conductividad hacia la superficie, y en otros casos, fue necesario retirar el sustrato de la placa metálica y colocarlo directamente sobre el soporte del microscopio, esto para evitar que la superficie se cargara y nos diera una imagen defectuosa o poco nítida.

Los estudios para obtener las imágenes de la superficie y los análisis químicos se realizaron con un voltaje de aceleración de electrones de 20 keV. El número de cuentas para el análisis químico normalmente fue mayor a 1000 cuentas para cada estudio, y el número final, dependió de la resolución del contraste elemental.

2.9 Caracterización por AFM.

Se empleó un microscopio de fuerza atómica marca JEOL modelo JSPM-4210. Para la caracterización de las superficies, se usó la técnica de “tapping”, ya que

ésta minimiza el tiempo de contacto directo con la superficie bajo estudio, por lo que se reducen posibles daños tanto en las películas como en la punta que realiza el barrido de caracterización. Para estos estudios, se emplearon puntas típicas de AFM de nitruro de silicio con bajas constantes de fuerza.

Las imágenes por AFM, en el caso de las superficies que se trataron por el método de absorción, se comenzó observando una superficie de $15 \mu\text{m}^2$ con sucesivas observaciones a 10, 5, 1 y $0.5 \mu\text{m}^2$, respectivamente. En el caso de las superficies empleadas en el método electroquímico se emplearon las mismas dimensiones, aunque ocasionalmente se hicieron observaciones a $50 \mu\text{m}^2$ y $20 \mu\text{m}^2$. De esta manera, se obtuvieron las imágenes topográficas de cada una de las superficies con los mismos tamaños para comparación.

2.10 Caracterización por MFM.

Las imágenes por MFM se obtuvieron empleando una punta magnética recubierta de Co-Cr. Esta película se magnetiza previo a los experimentos a lo largo de la altura de la pirámide, para uniformizar la dirección de la fuerza de interacción magnética con la muestra. Para esta caracterización únicamente se analizaron las películas obtenidas sobre HOPG de los dos métodos de formación antes descritos. Esto, con el fin de analizar las propiedades magnéticas de las películas sobre un mismo sustrato, tomado como punto de comparación el método de preparación de las mismas.

2.11 Procesamiento de imágenes obtenidas por AFM y MFM:

Una vez que se obtuvieron las series de imágenes para cada una de las superficies por medio de AFM y MFM, estas se procesaron y analizaron empleando el programa WinSPM processing de JEOL versión 2.00.

El procesamiento de las imágenes permite calcular los tamaños de agregados y la rugosidad cuadrática media de la película, a fin de establecer la homogeneidad de la misma, y con ello, la técnica que permite obtener películas más lisas y homogéneas.

Ocasionalmente, el software de procesamiento nos permitió eliminar los defectos de curvatura y/o modificar el brillo y el contraste para tener una imagen nítida que permitiera discernir entre los diferentes tamaños, y así, seleccionar un tamaño único de imagen que permitiera una comparación homogénea entre todas las superficies formadas.

2.11.1 Determinación de dimensiones o análisis de la superficie.

Utilizando el programa de cómputo antes mencionado, se determinaron las dimensiones (altura y diámetro) de los agregados que se observaron sobre la superficie de cada una de las muestras.

Para obtener estos parámetros, en el programa se seleccionó la opción de analizar perfil, desplegándonos una ventana como se muestra en la figura 2.4. Aquí, se aprecia la imagen del sustrato en un recuadro con una línea roja con varios pares de marcas de colores, estas marcas de colores son referencias móviles que ayudan a obtener los valores de altura y diámetro de los agregados. Moviendo la línea sobre la imagen, en la parte inferior de la ventana, se despliega el perfil que recorre esta línea. Así, de esta manera, si se coloca sobre un agregado, nos da el perfil del mismo y moviendo las marcas de colores sobre el perfil del agregado podemos saber el valor del diámetro y su altura. Esta información se encuentra en la parte media de la ventana, con los valores en el mismo color que el de su marca.

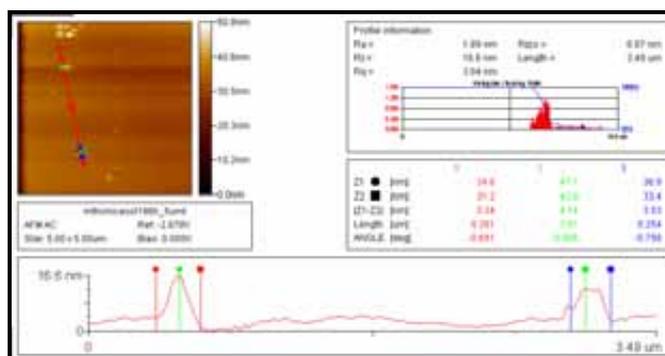


Fig. 2.4 Ventana de información del perfil topográfico de la muestra.

Los valores de altura del agregado se encuentran en el renglón de “Z1-Z2”, mientras que la el diámetro se localiza en el renglón de “length”,

Para obtener el valor de la rugosidad promedio de la superficie, en el menú se selecciona la opción de analizar rugosidad, y el programa nos despliega una ventana como la que se muestra en la figura 2.5, donde se muestra la imagen a analizar. En el lado derecho se observan dos recuadros, el superior nos da la información de toda la superficie, mientras que el recuadro inferior nos despliega la información para un área en específico, la cual podemos seleccionar mediante un recuadro verde como el que se observa sobre la imagen.

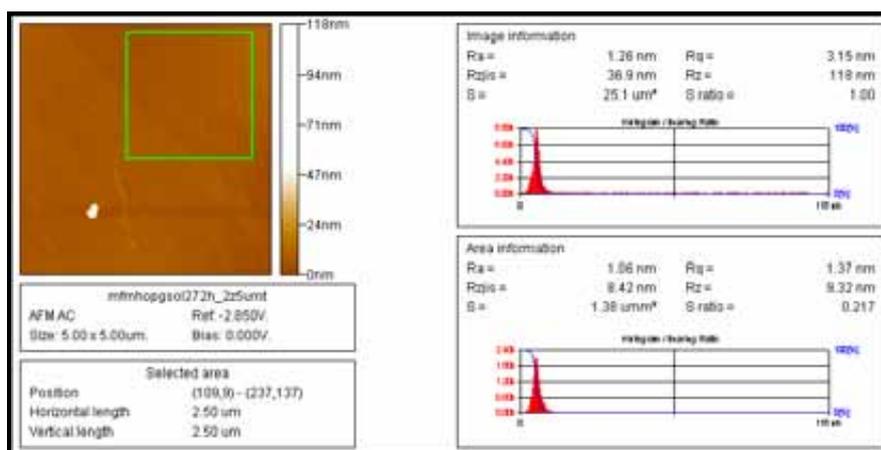


Fig. 2.5 Ventana de información sobre la rugosidad de la superficie.

De la información que nos muestra, el valor de rugosidad más representativo es el denotado por R_q (en el recuadro superior derecho), que corresponde a la rugosidad cuadrática media, que es el que comúnmente se reporta en los artículos de investigación internacional.

Capítulo 3

Formación de películas vía absorción

Objetivo General

- Estudiar el proceso de absorción de metalomacrociclos en distintas superficies.

Objetivos Particulares

- Identificar mediante experimentos por absorción, la afinidad de los metalomacrociclos por superficies hidrofóbicas o hidrofílicas dependiendo además, de su configuración molecular.
- Analizar la influencia del tiempo de inmersión en el porcentaje de absorción superficial. Los estudios se realizaron a diferentes tiempos de inmersión en los dos tipos de sustratos empleados.

3.1 Referencias

Inicialmente, se observaron al microscopio óptico las superficies de los sustratos para ver como eran sus superficies, a fin de tener una referencia de comparación después de someterlas a los procesos de formación de las películas.

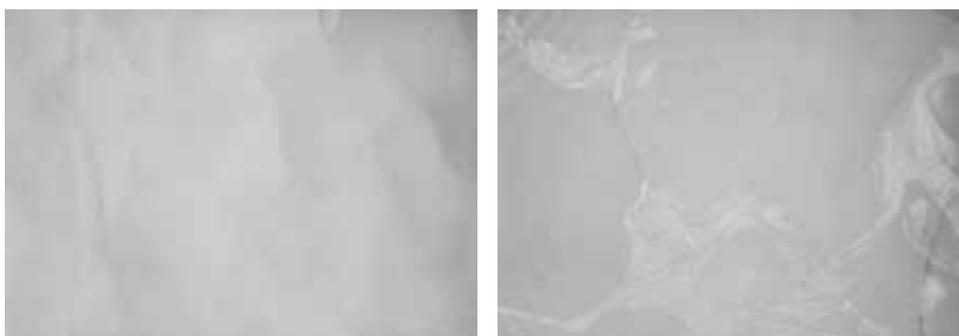


Fig. 3.1 Imágenes ópticas de las superficies HOPG (izq.) mica (der.) Ampliación 20x, tamaño de imagen 0.6x0.4 mm.

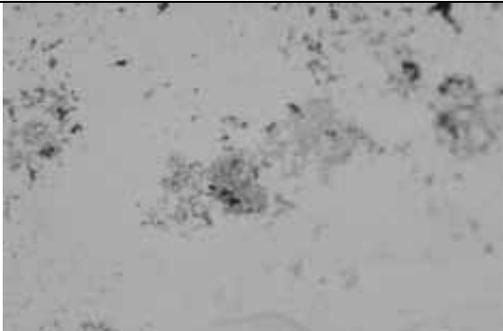
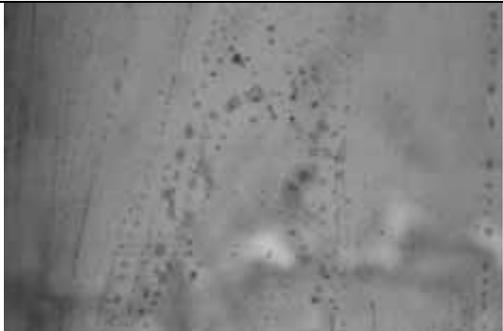
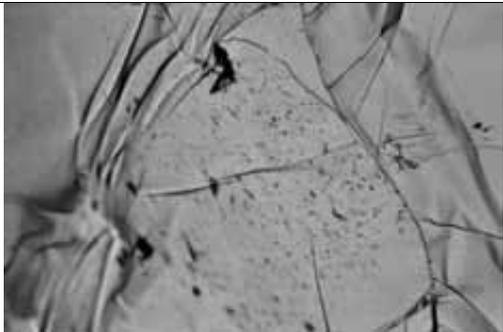
En la fig. 3.1 se ve la morfología de la superficie de los sustratos previo a los experimentos. En ellas, se aprecian superficies limpias, con algunos defectos

estructurales a causa del proceso de separado de las láminas. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, estos sustratos presentan superficies lisas a escalas micrométricas o menores, y estos defectos abarcan zonas relativamente grandes en comparación con las escalas a las que se realizaron los análisis por microscopía electrónica y de fuerza atómica, por lo que éstos no afectan el estudio a realizar.

3.2 Diferencias entre absorciones en sustratos de mica y HOPG.

En la figura 3.2, se muestra un arreglo de imágenes en donde se aprecian las diferencias de recubrimientos de las tres moléculas empleadas sobre las dos superficies bajo estudio. Estas imágenes corresponden a tiempos de inmersión de 96 horas, respectivamente.

3.2.1 Microscopía óptica.

	HOPG	MICA
S1		
S2		

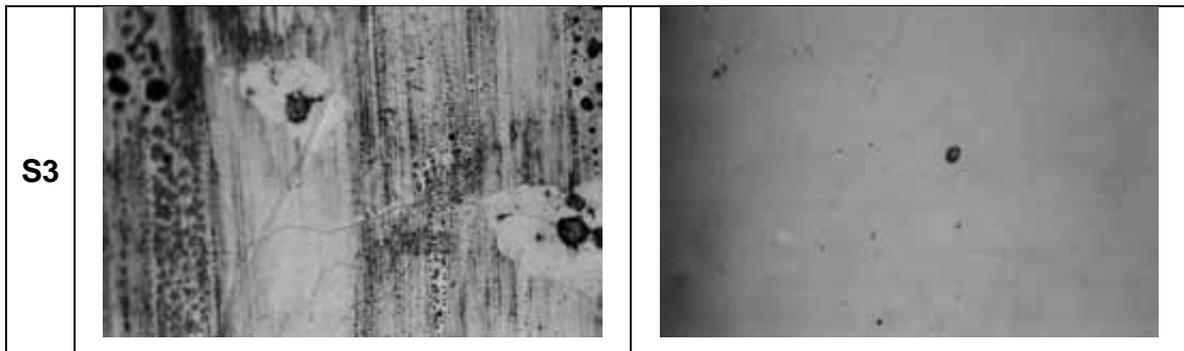


Fig. 3.2 Imágenes ópticas de las superficies inmersas a 96 horas de HOPG (izq.), mica (der.), Ampliación 20x, tamaño de imagen 0.6x0.4 mm.

Las imágenes son de los sustratos al mayor tiempo de inmersión, pues en estas, se esperaba observar con mayor claridad la diferencia de absorción entre ambas superficies.

Se observan los depósitos para cada sustrato y cada compuesto. Los compuestos se depositaron de manera no uniforme sobre ambos sustratos. También encontramos zonas donde la acumulación de material es mayor que en otras, sin embargo, estas zonas no son muy extensas. Por otro lado, se observa que los recubrimientos no son homogéneos, es decir presentan huecos o discontinuidades posiblemente debido a la poca cantidad de material depositado.

Por la manera que está dispuesto el material, no podemos asegurar cual sustrato presenta mayor depósito mediante esta técnica, sin embargo podemos observar que los compuestos S1 y S3 presentan más material sobre los sustratos de HOPG, mientras que el compuesto S2 muestra un mayor depósito sobre la superficie de mica.

En algunos casos, se puede observar un cierto ordenamiento del depósito formando líneas paralelas unidireccionales. Este fenómeno se debe seguramente a la técnica de limpieza que se empleó, en la cual, las superficies fueron sacadas del líquido y puestas de canto para eliminar por escurrimiento el exceso de solución.

3.2.2 MEB

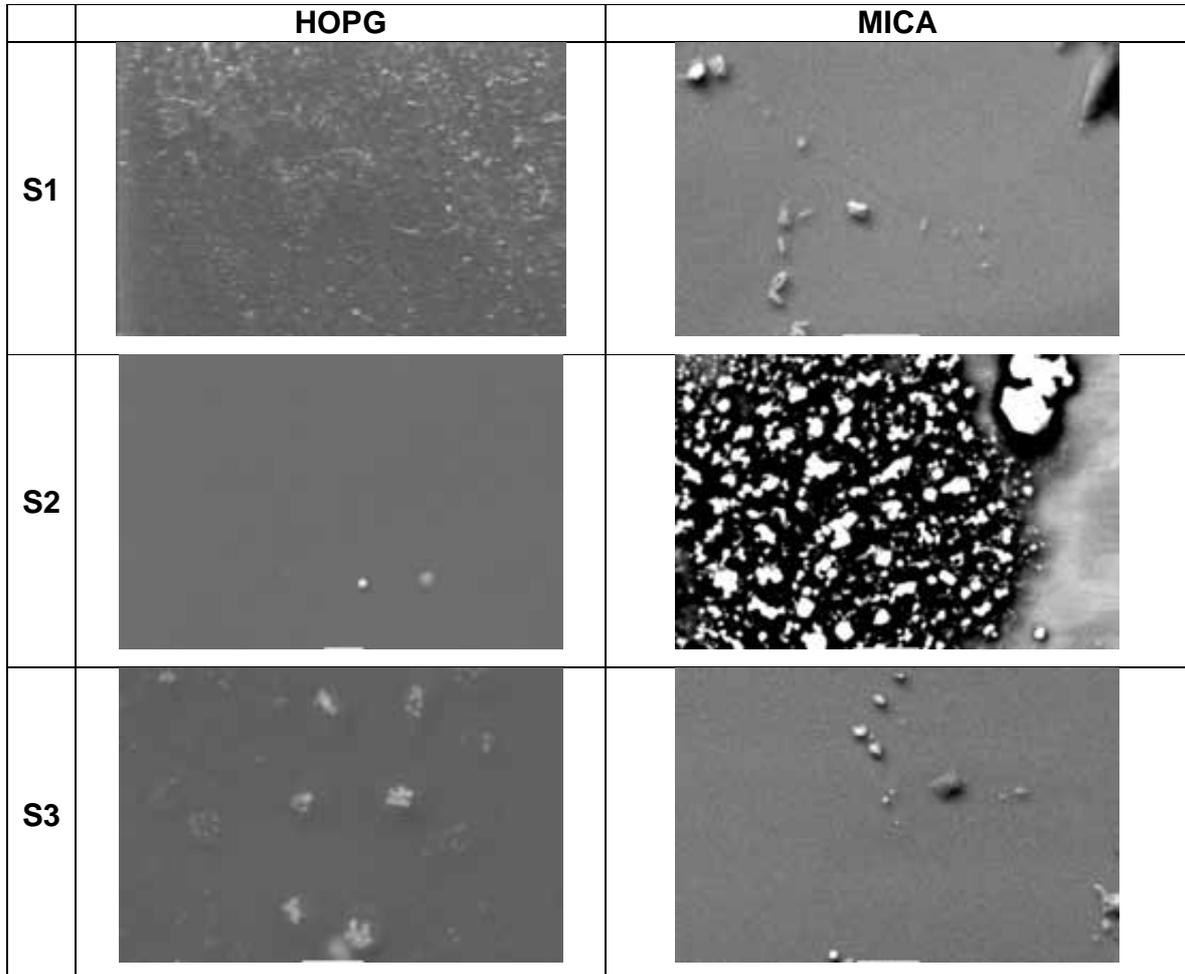


Fig. 3.3 Imágenes de MEB de las superficies de HOPG y mica con 96 hrs. De inmersión, ampliación 1500x, tamaño de imagen 80x50 μm .

Al hacer el análisis con MEB, tenemos una mayor acercamiento de las zonas donde se encontraba el depósito, sin embargo, por esta técnica de análisis, nos damos cuenta de que el material depositado no presenta mucho contraste de manera general en las imágenes, ya que los metalomacrociclos están compuestos principalmente de elementos químicos de bajo número atómico (excepto por el centro metálico). Por otra parte, debido a la máxima resolución que se puede obtener mediante MEB, es imposible detectar la presencia de una capa muy fina y homogénea de material, por lo que mayormente, la técnica nos muestra la presencia de agregados de gran tamaño.

De acuerdo a las imágenes de la fig. 3.3, se puede decir que los compuestos S1 y S3 presentan películas muy delgadas cubriendo completamente las superficies de los sustratos de mica, mientras que esto sólo ocurre para el compuesto S2 sobre HOPG. En todos los casos, se observan fenómenos de agregación que pueden deberse principalmente a defectos de crecimiento de las películas en diferentes zonas o a impurezas que pudieron actuar como centros de nucleación.

Aunque a diferente escala de magnificación, las imágenes de MEB muestran la misma tendencia que las imágenes ópticas

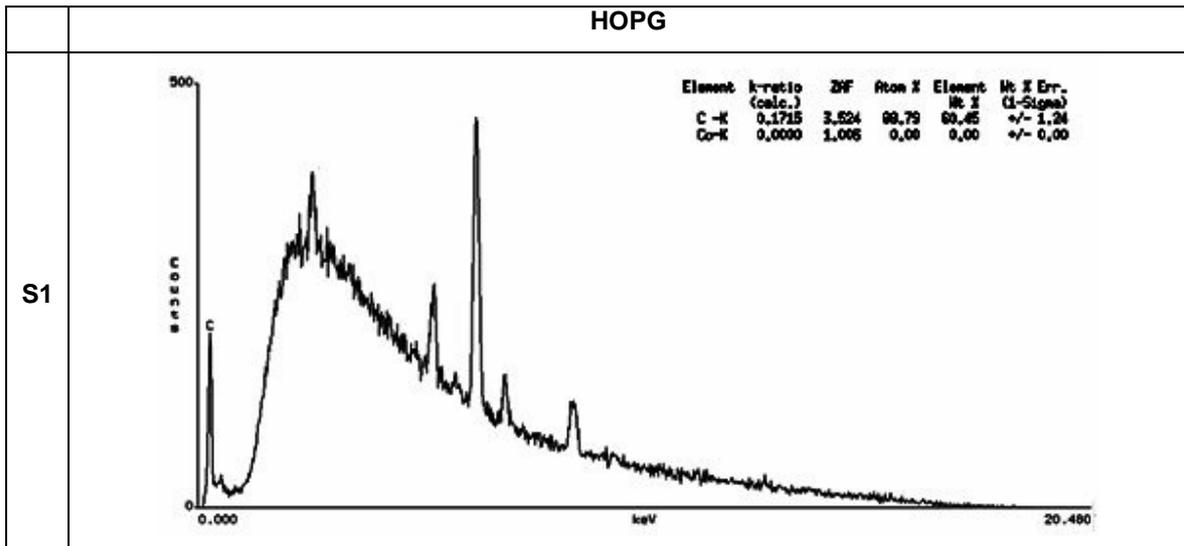
3.2.3 EDS

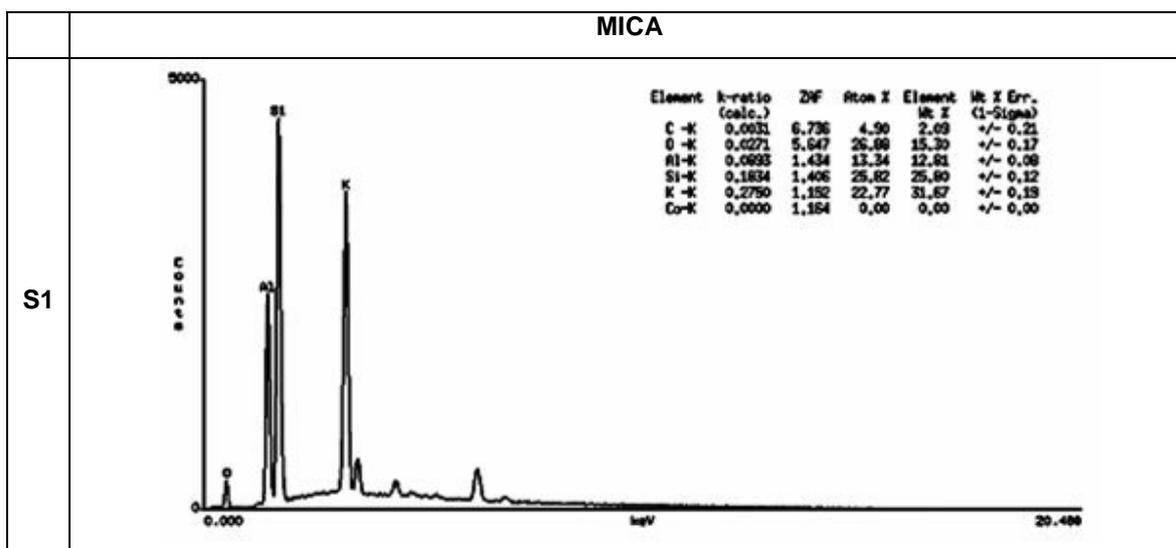
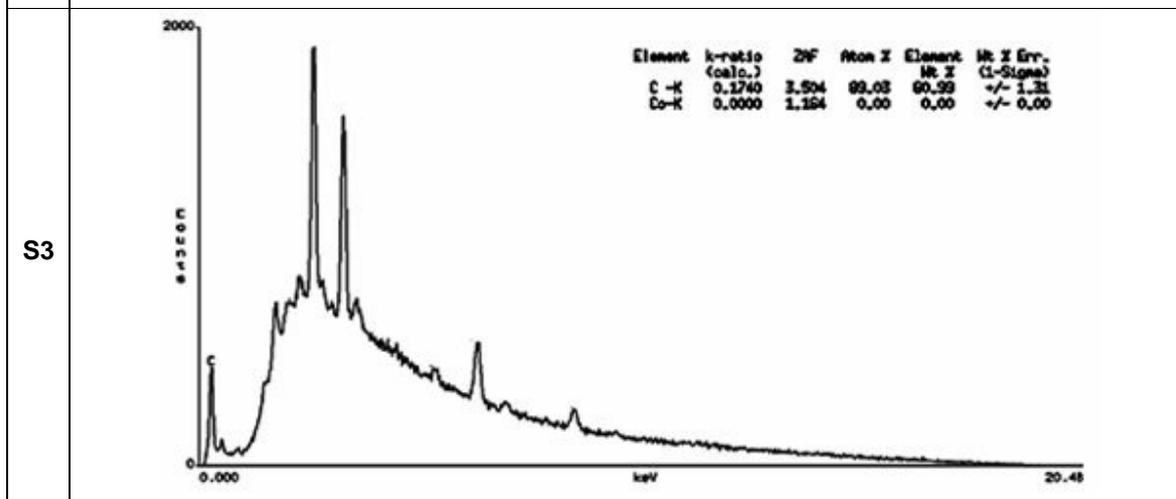
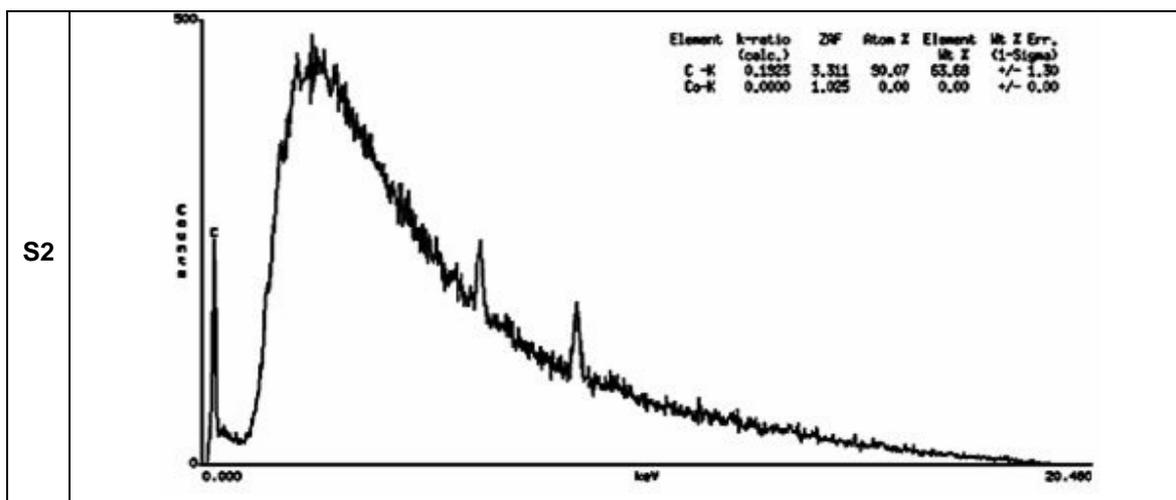
Los análisis por EDS se realizaron sobre las películas formadas a 96 horas usando las 3 moléculas de trabajo sobre los sustratos de mica y grafito. Como se mencionó en el caso anterior (MEB), esto se hizo con la finalidad de tener la película más gruesa que pudiera dar una mejor señal para análisis.

La composición de las ftalocianinas empleadas contiene en su mayoría carbono, nitrógeno, hidrógeno y cobalto. Adicionalmente, en el caso del compuesto S1, se observa sodio y en el compuesto S3 oxígeno. Dada la estructura química de los compuestos, los resultados de EDS muestran la composición química que se esperaría *a priori*. Cabe señalar, que debido a que esta técnica trabaja sobre valores porcentuales con respecto al mayor elemento encontrado, los valores que se esperan de los elementos buscados deben corresponder a señales muy pobres muy cerca del valor de ruido del sistema, esto es, si consideramos que la película que se forma es muy delgada para su detección por MEB como lo mostraron las imágenes de la Figura 3.3.

De acuerdo a lo esperado, los valores que observamos están a nivel del ruido del equipo. En el caso del HOPG, observamos que incluso el valor del carbono es muy pequeño a pesar de que el sustrato está compuesto de carbono. Esto se

debe, a que la superficie que sirve de sustrato está compuesta de una lámina de HOPG que correspondería a una monocapa atómica de muy difícil detección. El número de cuentas asociado a los compuestos S1 y S2 es muy bajo, sin embargo, en el caso del compuesto S3, el número de cuentas fue mayor y no hubo detección de cobalto como se esperaba. Cabe señalar que en algunos casos, debido al mayor tiempo de exposición de la muestra, aparecieron otros elementos que pudieron corresponder a la placa de soporte donde se montan los sustratos para análisis, que corresponde a un disco metálico de acero, (la composición del acero varia de acuerdo su uso, y los elementos que puede contener además de Fe y C, son Cr, Ni, Mn, Mo, Cu, Si, etc.).





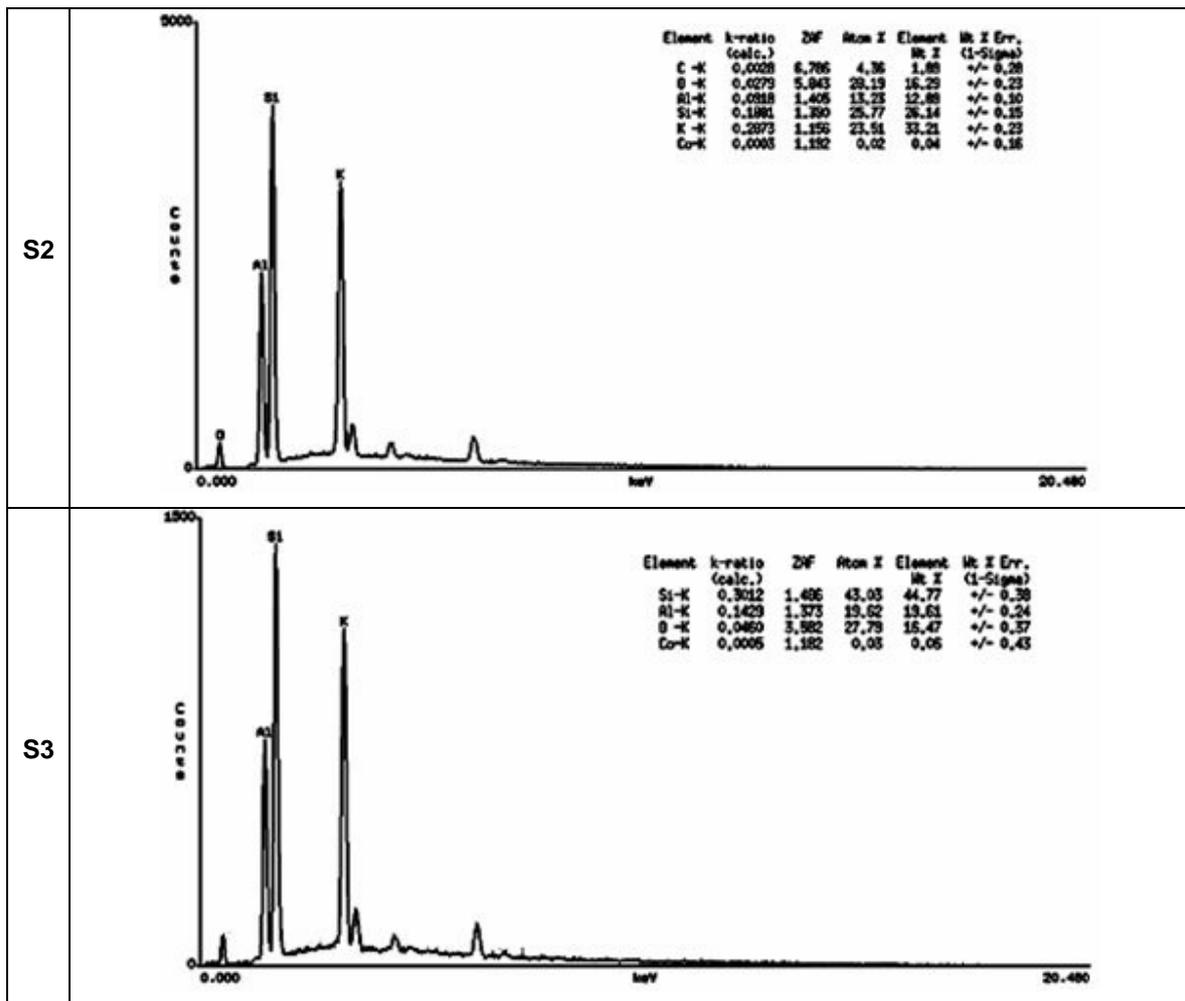


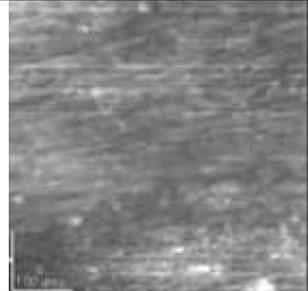
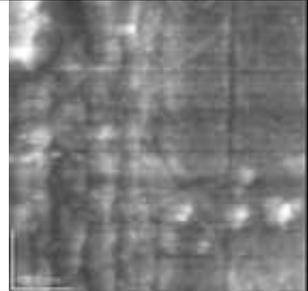
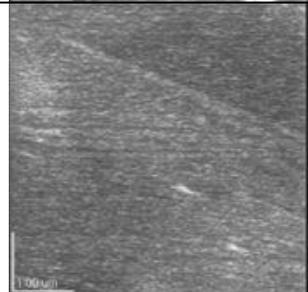
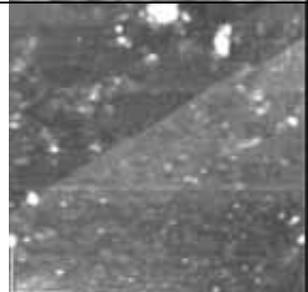
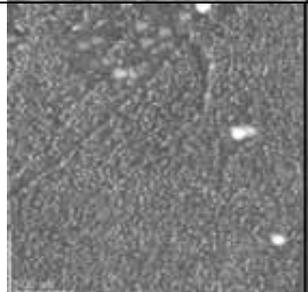
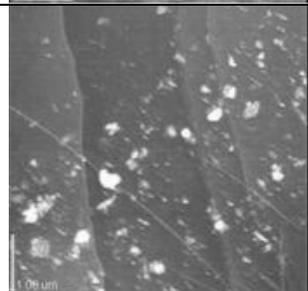
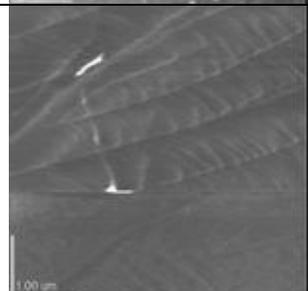
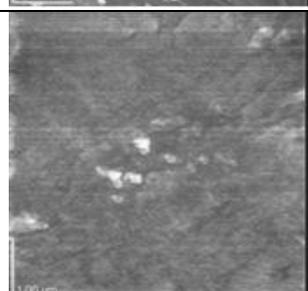
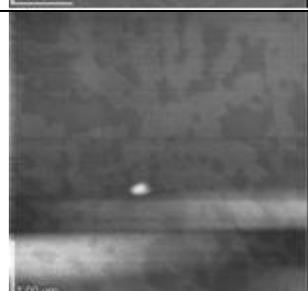
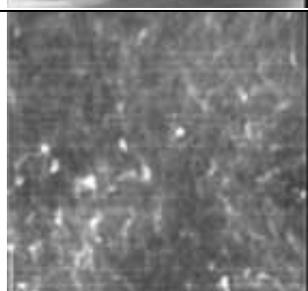
Fig. 3.4 Análisis por EDS de las superficies la fig. 3.3.

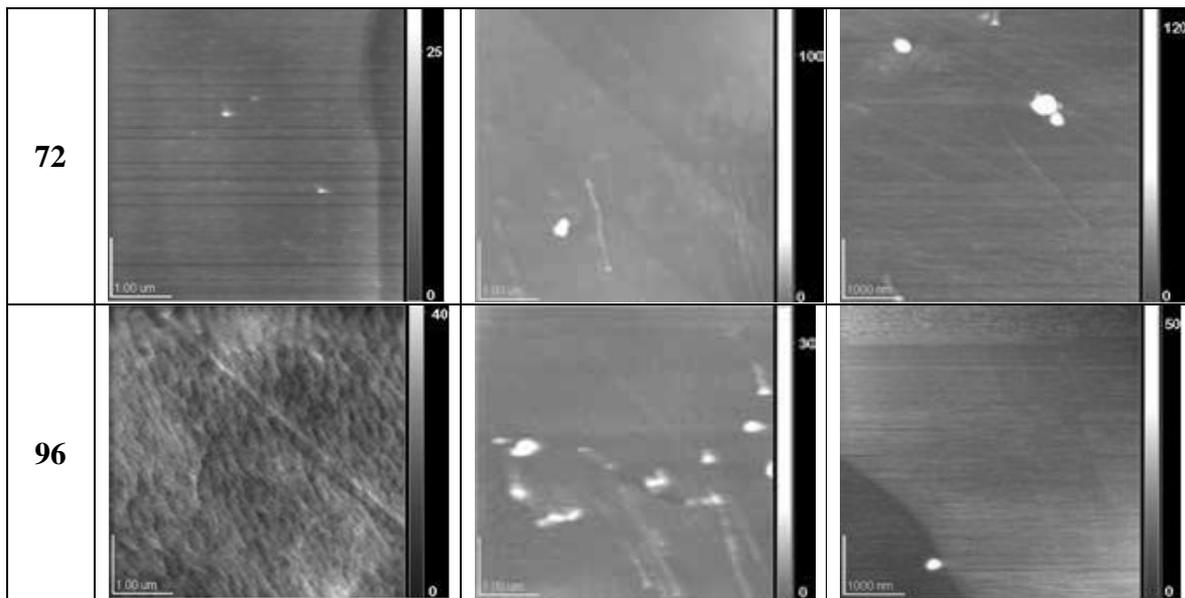
Con los sustratos de mica se observa adicionalmente el despliegue de los elementos que componen la mica de tipo Moscovita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) que es la que normalmente se emplea en estudios de alta resolución, aunque en este caso la intensidad del pico para el Fe del disco metálico es menor, posiblemente debido a que hay más de una capa de mica como sustrato, y esto hace que porcentualmente la intensidad de los otros elementos disminuya.

3.2.4 MFA

Como ya se mencionó, las imágenes de microscopía de fuerza atómica (MFA) de las películas se hicieron a 15, 10, 5, 1 y 0.5 micras por lado cuadrado. De las imágenes obtenidas de los sustratos por el método de absorción, se seleccionaron

las de tamaño de $5 \mu\text{m}^2$ para realizar el análisis comparativo por ser aquellas que de manera general mostraban superficies más regulares. Así, todos los datos referentes a las dimensiones de agregados, etc. fueron obtenidos del procesamiento de estas imágenes.

HOPG			
HRS.	S1	S2	S3
1			
6			
24			
48			



MICA			
HRS.	S1	S2	S3
1			
6			
24			

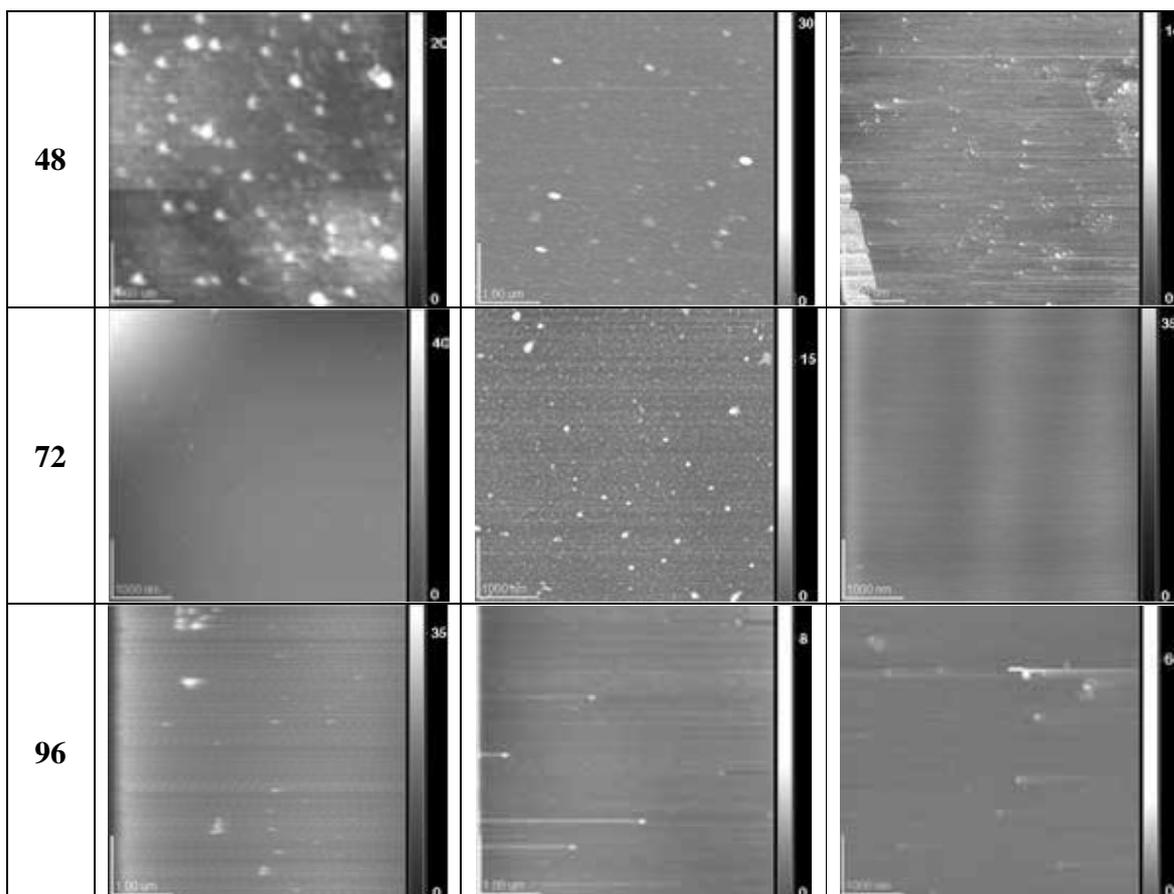


Fig. 3.5 Imágenes topográficas de MFA de las superficies de HOPG y mica a los diferentes tiempos de inmersión, tamaño de imagen 5x5 μm . Escala en nm.

Como se puede observar en las imágenes de AFM, se logró tener en casi todos los casos películas delgadas empleando únicamente el método de absorción directo sobre superficies de mica y grafito.

Se puede observar adicionalmente, que tanto la forma de la molécula empleada, el tipo de sustrato, así como tiempo de absorción, son determinantes en la forma y características de estas películas. En algunos casos, estas películas presentan no sólo recubrimientos completos de la superficie, sino también, la presencia de agregados, lo que indica un crecimiento tridimensional de la película de manera irregular como consecuencia de la presencia de la solución durante todo el período de absorción.

A simple vista, las superficies de los sustratos, presentan variabilidad en el número de agregados presentes, incluso hay sustratos en los que no hay agregados, ya sea porque no son fácilmente apreciables o forman parte de un aglomerado, por lo que en estos casos no se pudieron determinar sus dimensiones.

La distribución de estos agregados no se encuentra de manera homogénea sobre la superficie, encontrándose zonas donde están más concentrados y otras donde prácticamente no los hay. Sin embargo, no en todas las superficies se observan agregados lo suficientemente claros, como para determinar sus dimensiones, aunque en algunos casos estos son fácilmente distinguibles, hay algunos que se traslapan con otro, lo que dificulta medir sus dimensiones con certeza.

Aún así, se decidió hacer un análisis estadístico de los tamaños de los agregados observados, para determinar si este tamaño estaba en función directa con el tiempo de absorción empleado.

MUESTRA		HOPG	MICA
S1	h	----	9.24
	d	----	0.156
S2	h	14.88	3.03
	d	0.191	0.07
S3	h	40.1	13.07
	d	0.216	0.108

Tabla 3.1 Valores de h=altura (nm) y d=diámetro (µm) para los sustratos a 96 hrs.

La tabla anterior muestra los valores promedio de los agregados observados en los sustratos que se mantuvieron inmersos por 96 horas. Se muestran sólo estos valores por ser los de mayor tiempo empleado.

Los valores para los sustratos de HOPG son mayores a los de mica, en los compuestos S2 y S3 para ambas dimensiones, estos valores son aproximadamente el doble que los de mica, salvo para el S1, el cual no tenemos valores de dimensiones de agregados, por lo que no podemos inferir que se presente la misma tendencia con los otros 2 compuestos.

COMPUESTO	HOPG	MICA
S1	4.85	3.11
S2	1.89	0.593
S3	4.51	1.79

Tabla 3.2 Rugosidades (nm) de los sustratos a 96 hrs.

Por otro lado, se realizaron mediciones de la rugosidad cuadrática media (RMS), que como ya se mencionó, nos da una idea de la planaridad de la superficie.

En la tabla anterior, vemos que los sustratos de HOPG presentan mayor rugosidad que los de mica en todos los compuestos, al igual que con las dimensiones de los agregados, incluyendo al compuesto S1. Esta información cuantitativa es consistente con las observaciones cualitativas de las imágenes de AFM.

3.3 Diferencias entre los depósitos como función del tipo de molécula

El análisis que se muestra a continuación, se realizó para estudiar la influencia de la forma de la molécula (3 compuestos) en la formación de la película para un mismo sustrato.

3.3.1 Microscopía óptica

En HOPG, observamos que la tendencia de mayor a menor en cuanto a la cantidad de material sobre el sustrato es $S3 > S1 > S2$; si tomamos en cuenta que el S3 presenta material sobre toda la superficie, a diferencia del S2 que el material se encuentra en una región y el S1 aunque está mayormente distribuido, éste es mucho menos que el S3. Para el caso de la mica, tenemos que el compuesto que depositó mayor material sobre la superficie es el S2, aunque no está distribuido sobre la superficie, es más notoria que en el caso del S1 que está más distribuido, pero es menor la cantidad de material que se observa. Finalmente el compuesto S3 presentó un escaso depósito, sólo se observan pequeños puntos de material, separados unos de otros.

3.3.2 MEB

Aunque en las imágenes de MEB, no se puede apreciar muy bien el material sobre los sustratos debido a la resolución, se podría llegar a la misma conclusión de las imágenes ópticas.

En los sustratos de HOPG, el compuesto que se depositó menos es S2, y de los otros dos compuestos, el S3 el material se aprecian agregados de mayores dimensiones que con el S1.

Con los sustratos de mica, tenemos un resultado semejante a lo observado en las imágenes ópticas, donde el compuesto S2 fue el que tuvo un mayor depósito, mientras que las superficies para los compuestos S1 y S3 son muy similares, pero con mucho menos material en comparación con el S2.

3.3.3 MFA

Las dimensiones de los agregados para cada compuesto, nos indica de que manera se está depositando el material, si forma agregados o se distribuye de otra forma sobre el sustrato. Si un compuesto muestra un mayor depósito, sus agregados deben ser de mayores dimensiones que en los otros sustratos.

De la tabla 1, nuevamente al carecer de los datos para S1 no podemos comparar éste con los otros dos compuestos, para estos últimos, las dimensiones del S3 son mayores que para el S2, en las imágenes ópticas, el S3 presentó un mayor depósito referente al S2, con lo observado entre estos dos compuestos, tenemos resultados similares a los obtenidos en escalas mayores.

Con la mica no sucede lo mismo, pues el compuesto S2, que era el que mostraba un mayor depósito, la dimensión de sus agregados, es la más baja de los 3 compuestos.

3.4 Procesos de crecimiento como función del tiempo

3.4.1 Ópticas

Al tener poco depósito en el mayor tiempo de inmersión, sólo se obtuvieron las imágenes a estos últimos tiempos, pues si en éstas se observa poco material, en las anteriores hay mucho menos de tal manera que no se observaría nada sobre las superficies

3.4.2 MEB y EDS

De manera similar al caso óptico, sólo se caracterizaron los sustratos a 96 horas, pues como se explicó anteriormente, el material se confunde con el sustrato haciendo difícil distinguir el depósito formado.

3.4.3 MFA

En las anteriores técnicas de análisis de los sustratos, no se observaron cambios sustanciales conforme a los tiempos de inmersión.

Sin embargo por las dimensiones empleadas en la caracterización por AFM, se obtuvieron imágenes de todos los sustratos a todos los tiempos de inmersión, pues esta técnica nos da información adicional en tres dimensiones, para analizar el proceso de crecimiento.

Para conocer como varió el proceso de crecimiento de la película con el tiempo, obtuvimos las dimensiones de los agregados, así como la rugosidad promedio de cada una de las zonas analizadas de los sustratos.

Las imágenes, nos muestran diferentes aspectos, donde se observan diferente número de agregados, algunos incluso sin ellos. Los datos de las dimensiones de estos agregados se presentan en las siguientes tablas.

HOPG						
tiempo	S 1		S2		S3	
	diámetro	altura	diámetro	altura	diámetro	altura
1	0.12	13.13	-----	----	0.09	19.18
6	-----	----	0.101	10.55	0.18	18.12
24	0.115	16.30	-----	----	0.143	5.15
48	0.155	13.70	-----	----	0.146	28.24
72	0.143	23.23	0.146	94.3	0.198	49.23
96	-----	----	0.191	14.88	0.216	40.1

MICA						
tiempo	S1		S 2		S3	
	diámetro	altura	diámetro	altura	diámetro	altura
1	-----	----	-----	----	-----	----
6	0.092	12.17	0.108	3.96	-----	----
24	0.076	9.14	0.042	3.77	0.162	21.10
48	0.170	5.01	0.093	8.88	0.066	6.20
72	0.064	14.06	0.111	9.84	-----	----
96	0.156	9.24	0.07	3.03	0.108	13.07

Tabla 3.3 Dimensiones de agregados, diámetro (μm) altura (nm)

Al tener sustratos sin agregados, en el análisis de proceso de crecimiento presenta huecos, esto no significa que no se haya depositado material, solo que no hay agregados lo suficientemente distinguibles del resto del material. Por este motivo, se incluye a continuación un análisis del valor RMS, el cual nos dan un indicio de la textura de la superficie, y por ende, de sus cambios a causa del material depositado.

HOPG			
tiempo	S1	S2	S3
	rugosidad	rugosidad	rugosidad
1	5.67	13	8.59
6	4.57	6.49	7.14
24	4.89	3.74	1.74
48	3.24	4.36	6.51
72	2.14	3.21	6.63
96	4.85	1.89	4.51

MICA			
tiempo	S1	S2	S3
	rugosidad	rugosidad	rugosidad
1	3.54	3.480	1.77
6	2.97	1.220	5.69
24	1.45	0.404	1.02
48	2.01	0.774	0.871
72	5.69	0.918	2.1
96	3.11	0.593	1.79

Tabla 3.4. Rugosidades promedio (Rq) de los sustratos (nm)

A un mayor tiempo de inmersión se esperaría tener un RMS mayor si el crecimiento fuera irregular. Los datos muestran lo contrario, pues hay una mayor rugosidad a tiempos menores y ésta decrece como función del tiempo. Aunque para unos compuestos es más evidente este comportamiento que en otros, se observan datos que están fuera de esta tendencia. Sin embargo, éstos últimos tienen en general un detalle en común, pues son los sustratos en los cuales no tenemos dimensiones de agregados.

De manera específica, lo anterior significa que para ciertos compuestos, el material depositado se distribuye mejor sobre la superficie, haciendo que ésta se haga cada vez más uniforme, dando por resultado que tenga una rugosidad menor.

3.4.4 MFM

Por último se obtuvieron imágenes por microscopía de fuerza magnética, a fin de observar de qué manera se orientaba el depósito como función del momentos magnético de las moléculas de cobalto.

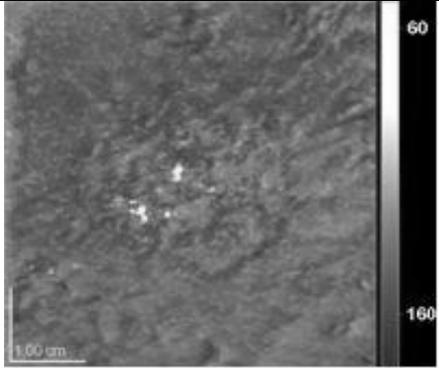
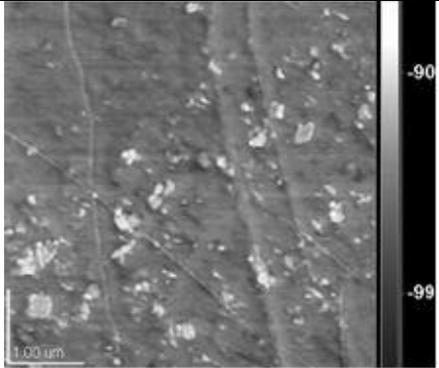
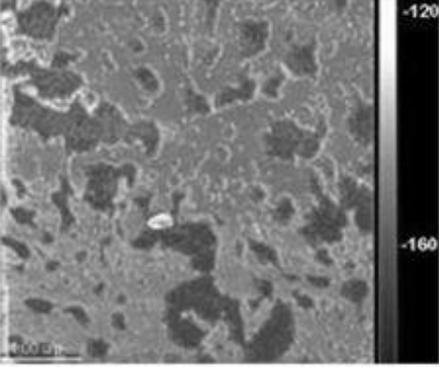
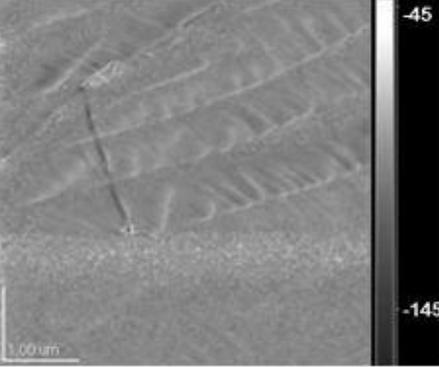
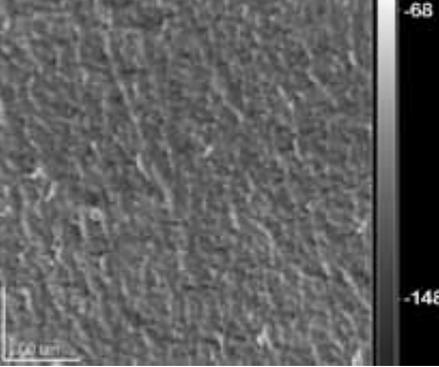
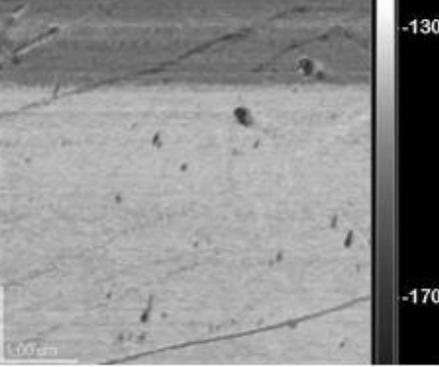
		HOPG	
		48 hrs.	24 hrs.
S1			
S2			
S3			

Fig. 3.6 Imágenes de fuerza magnética de sustratos de HOPG a 48 y 24 hrs. de inmersión. Tamaño de imagen 5x5 μm . escala en grados.

En la fig. 3.6, se muestran las imágenes de fuerza magnética de los sustratos de HOPG a dos diferentes tiempos de inmersión. De lo observado con la microscopía de fuerza atómica, a mayor tiempo de inmersión la superficie se hace más homogénea. En las imágenes de fuerza magnética, se aprecia que a bajos tiempos, el material no presenta una orientación definida. Los agregados que se

pueden observar muestran algunos tonos, lo cual indica que el material se encuentra aleatoriamente orientado. A las 48 hrs. los sustratos muestran formación de película. Además de este hecho, se observa que la cantidad de tonos en la imagen, y en específico del material, disminuye, lo que indica que conforme se forma la película el material se va orientando de manera perpendicular a la punta de MFM, es decir, en el plano de la película, cabe recordar que tonos muy claros o muy oscuros, indican orientación perpendicular a la superficie de la muestra.

A manera de resumen, podemos decir que del análisis como función del tiempo de inmersión, se observa que las películas crecen sobre el grafito de manera muy irregular y no recubren la superficie en su totalidad antes de continuar con el crecimiento en tres dimensiones. Esto ocasiona, que la superficie sea más accidentada y menos plana con lo que se incrementa la rugosidad media. El caso opuesto sucede para la mica, en donde se observan películas delgadas más planas y homogéneas. Esto significa, que existe una mayor afinidad de las moléculas por el sustrato hidrofílico (mica) que por el hidrofóbico (HOPG).

Con respecto al crecimiento como función del tiempo, en ambos casos se puede decir que a tiempos menores de 48 horas, el recubrimiento es pobre e irregular. A las 48 horas, el recubrimiento de la superficie es mayor pero inhomogéneo. Finalmente, a partir de las 72 horas, las películas están formadas en su totalidad y se inicia un crecimiento tridimensional sobre la película ya formada.

Capítulo 4
Formación de películas
vía electroquímica

Objetivo General

- Estudiar el proceso electroquímico de formación de películas de metalomacrociclos en superficies de HOPG

Objetivos Particulares

- Analizar el proceso electroquímico de crecimiento de una película conductora a base de metalomacrociclos, en presencia y ausencia de un electrolito soporte.
- Analizar las etapas de crecimiento de películas conductoras formadas con y sin electrolito soporte mediante diferentes técnicas de caracterización de superficies.
- Analizar la influencia de la forma de la molécula, en la formación de películas por efecto de óxido-reducción.

4.1 Respuesta electroquímica.

Inicialmente se realizaron voltametrías de un ciclo para cada uno de los tres compuestos. Para ello, se utilizaron las mismas disoluciones que se emplearon en el método de absorción para conocer la respuesta electroquímica de los compuestos puros. Estas voltametrías se realizaron mayormente en un intervalo de voltaje de -2 a 2 V, (el intervalo de voltaje máximo del potenciostato utilizado), con la finalidad de conocer el intervalo donde el compuesto muestra una respuesta redox, y así, seleccionar los voltajes adecuados para realizar las sucesivas voltametrías para cada compuesto. En algunas ocasiones se tuvo que reducir el intervalo de voltaje aplicado debido a problemas de saturación de corriente o formación de burbujas en el sistema, debido a la electrolisis del disolvente.

Una vez seleccionados estos intervalos de voltaje, se realizaron voltametrías de 1 ciclo para cada compuesto. Cabe señalar que las disoluciones de los compuestos

(S1, S2, S3), fueron burbujeadas con Nitrógeno (N_2) durante 5 minutos previo a los experimentos de electroquímicos para eliminar el oxígeno en las soluciones.

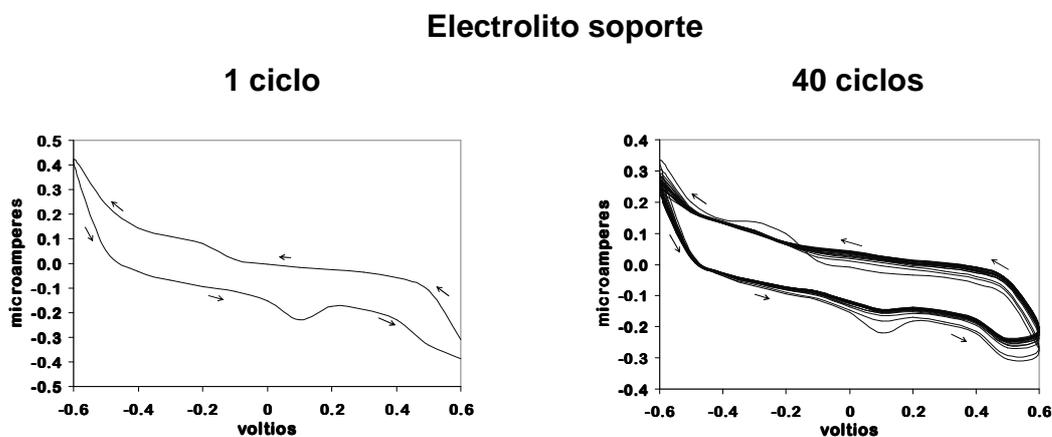


Fig. 4.1 Voltametrías a 1 y 40 ciclos de barrido, del electrolito soporte (TBABF)

Para analizar el efecto de adicionar un electrolito soporte a las disoluciones de los compuestos, se preparó una disolución de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBATF) 1 mM. Cabe señalar que el electrolito soporte no presentó respuesta redox en el intervalo electroquímico analizado sobre HOPG (fig. 4.1), por lo que las respuestas electroquímicas obtenidas se deben únicamente al complejo electroactivo (metalomacrociclo). Así entonces, se mezcló con las disoluciones originales de los compuestos, en proporción 1:1. Se realizaron voltametrías de 1 ciclo con esta última disolución. Para observar el efecto que produce el electrolito, se tomó todo el intervalo de voltaje en la realización de las voltametrías para todos los compuestos.

	Sin electrolito		Con electrolito
--	------------------------	--	------------------------

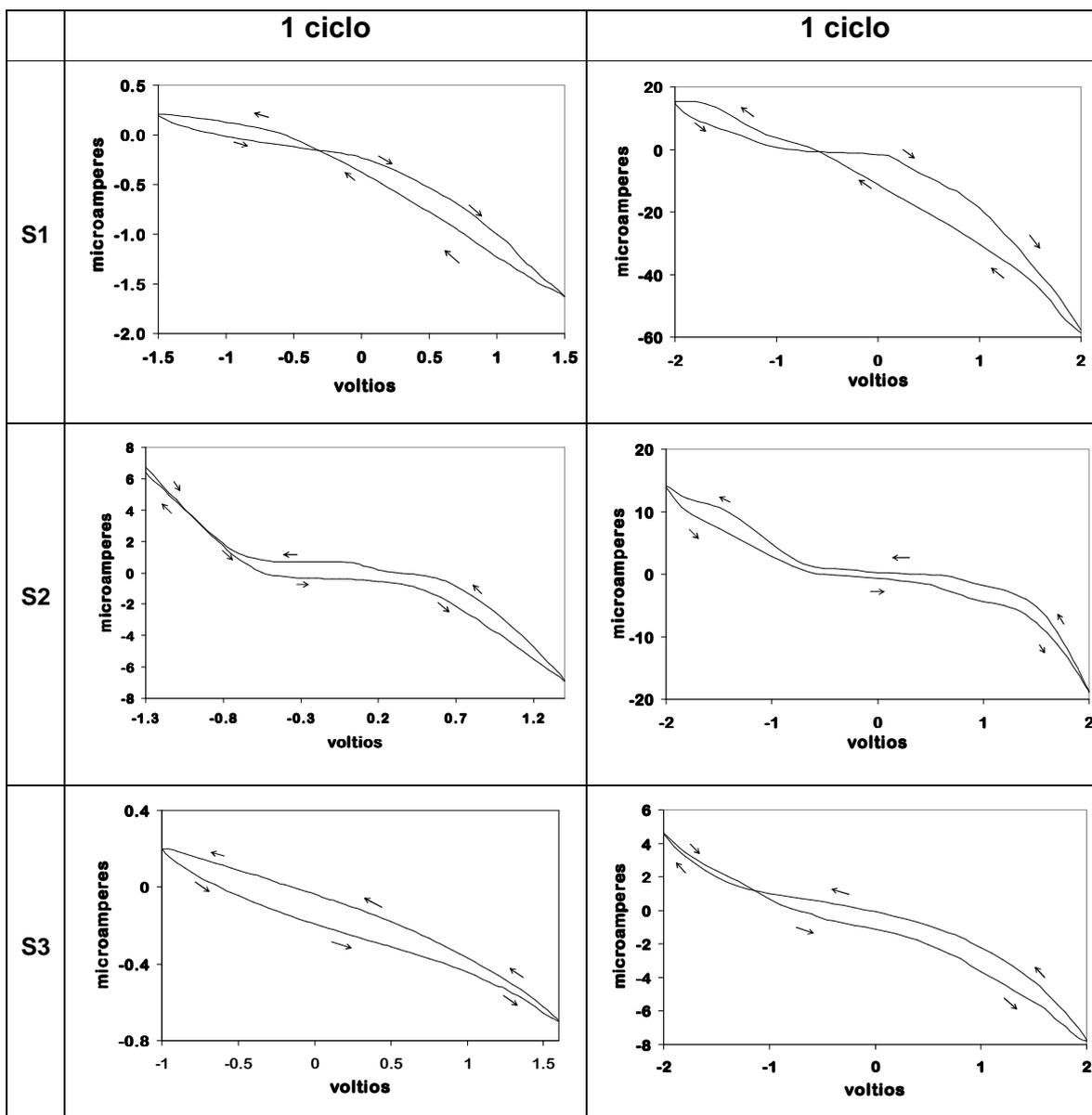


Fig. 4.2 Voltametrías a 1 ciclo de los compuestos con y sin electrolito soporte (TBABF)

En la tabla 4.2, se muestran los voltagramas a 1 ciclo de los 3 compuestos, donde se observan los intervalos de voltaje de trabajo para cada compuesto, así como la corriente obtenida en cada una de las voltametrías cíclicas.

Ya que el objetivo de este trabajo no es el estudio electroquímico de los compuestos, únicamente se hará referencia a las diferencias entre los voltagramas

con y sin electrolito, para determinar el que pudiese dar mejores condiciones de crecimiento a las películas conductoras dada su respuesta en conductividad.

En las voltametrías sin electrolito, las corrientes máximas para los compuestos S1 y S3 son pequeñas, por debajo de los 0.4 microamperes (μA), mientras que el compuesto S2 muestra una corriente máxima superior a los otros dos compuestos, de aproximadamente 6 μA . Esto quiere decir que el compuesto S2, que originalmente es un complejo polimérico, conduce mejor electricidad que los compuestos individuales, a pesar de que el compuesto S3 está adicionado con el ligante 1,8-dihidroxi-antraquinona. De las curvas de voltametría cíclica también observamos que los compuestos S1 y S2 presentan sobrecruces a voltajes negativos, lo que significa la presencia de procesos de nucleación sobre el sustrato de HOPG [29].

En las voltametrías con electrolito, lo primero que observamos es un marcado crecimiento en el valor de la corriente en todos los sistemas, lo que significa una respuesta electroquímica más eficiente. El compuesto con mayor valor de corriente fue el S1, seguido del S2, y al final el S3, quien presentó una respuesta más limitada con respecto a los otros dos. Esto significa, que a pesar de la adición del electrolito soporte, la adición del ligante no mejora significativamente la respuesta electroquímica del sistema.

4.2 Proceso de crecimiento

4.2.1 Respuesta electroquímica.

A fin de observar comportamiento electroquímico de los compuestos con respecto al tiempo, se preparó una disolución de TBATF 1 Mm, y se realizó una mezcla de esta disolución con las disoluciones originales de los compuestos, en proporción 1:1.

En este estudio, se realizaron diferentes corridas de voltametría a diferentes números de ciclos de barrido de potencial (CBP), y se observó, que el valor de 40 CBP representaba el número máximo de ciclos que se podían obtener en los 3

sistemas, antes de perder la señal corriente debido a la pasivación del electrodo. Además, se consideró que este número de ciclos podría dar una cantidad suficiente de material electrodepositado para ser analizado posteriormente con las técnicas de análisis de superficie.

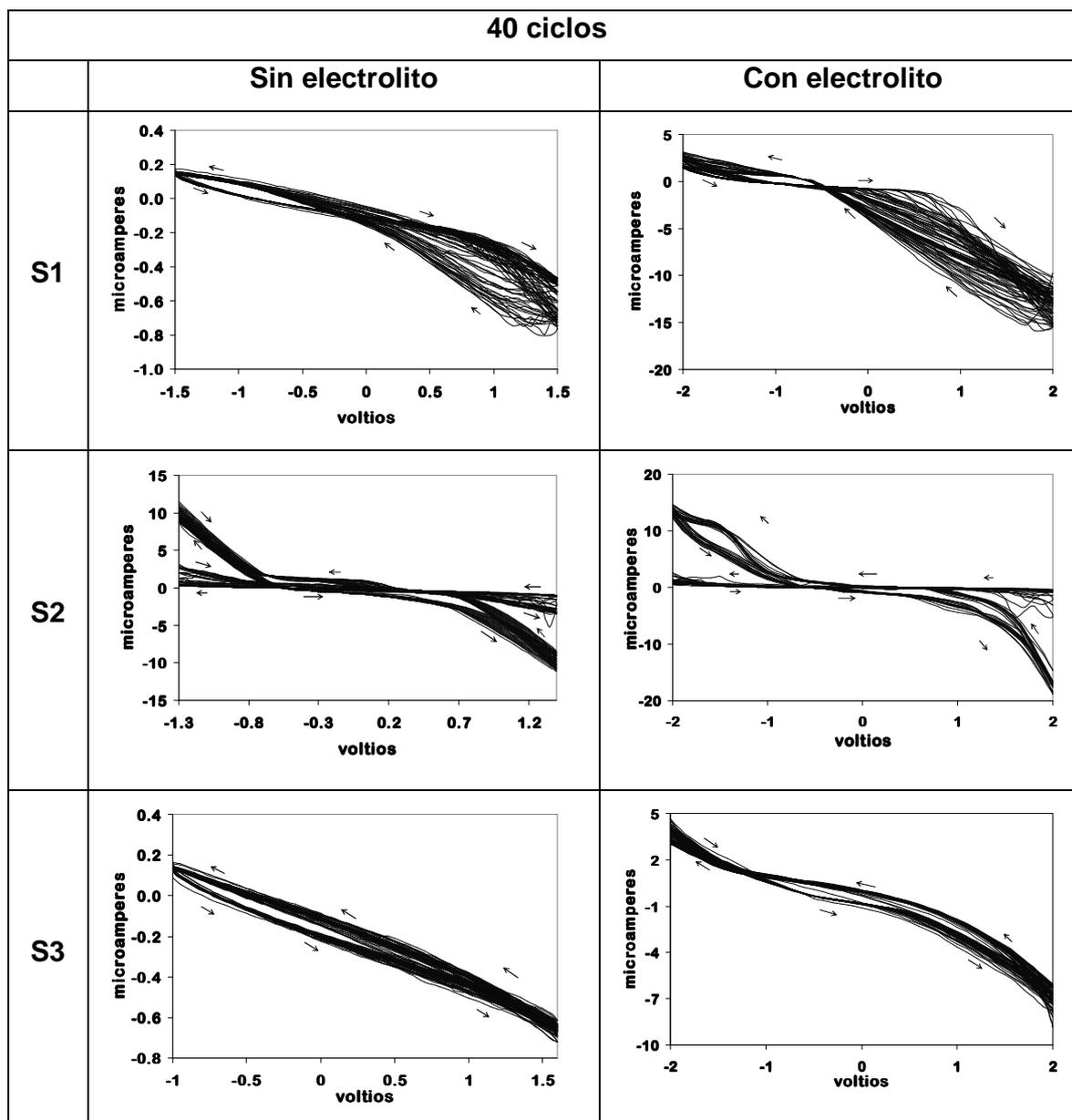


Fig. 4.3 Voltametrías a 40 ciclos de los compuestos sin y con TBATF

Las gráficas mostradas en la tabla 4.3, corresponden a las voltametrías de 40 ciclos de los compuestos sin y con electrolito soporte (TBATF). En ambos casos los voltamogramas mostraron un comportamiento similar a los mostrados en la fig. 4.2, ya que únicamente se observó un incremento en la corriente debido a la presencia del electrolito en las soluciones.

Al realizar los 40 ciclos, los voltogramas muestran sistemáticamente disminuciones en los valores de la corriente, con respecto a la obtenida para un ciclo, al aumentar el número de ciclos de barrido de potencial. Las variaciones se deben principalmente, a la formación de depósitos menos conductores sobre el sustrato, lo que hace que el área expuesta del sustrato a la disolución sea cada vez menor, y por consecuencia, la corriente disminuye gradualmente. En ambos casos, para los compuestos S1 y S3, esta disminución es gradual durante todo el proceso, aunque la variación en el compuesto S3 es menor, sin embargo en el compuesto S2, la disminución de corriente al inicio es gradual, pero ésta sufre una caída de corriente significativa lo que nos hace pensar que la superficie del sustrato se recubre más rápido y en consecuencia disminuye el paso de corriente o posiblemente a que el material en la disolución se agota y deja de depositarse en la superficie del electrodo.

Como se dijo con anterioridad, la adición del electrolito propicio que las corrientes se incrementaran considerablemente. Al haber una mayor corriente fluyendo en la disolución, se propicia una mayor cantidad de material fluyendo hacia el sustrato, con lo que se esperaría un mayor depósito originando una película de mayor espesor o calidad sobre el electrodo de trabajo, como se observará en las caracterizaciones posteriores.

4.2.2 Óptica.

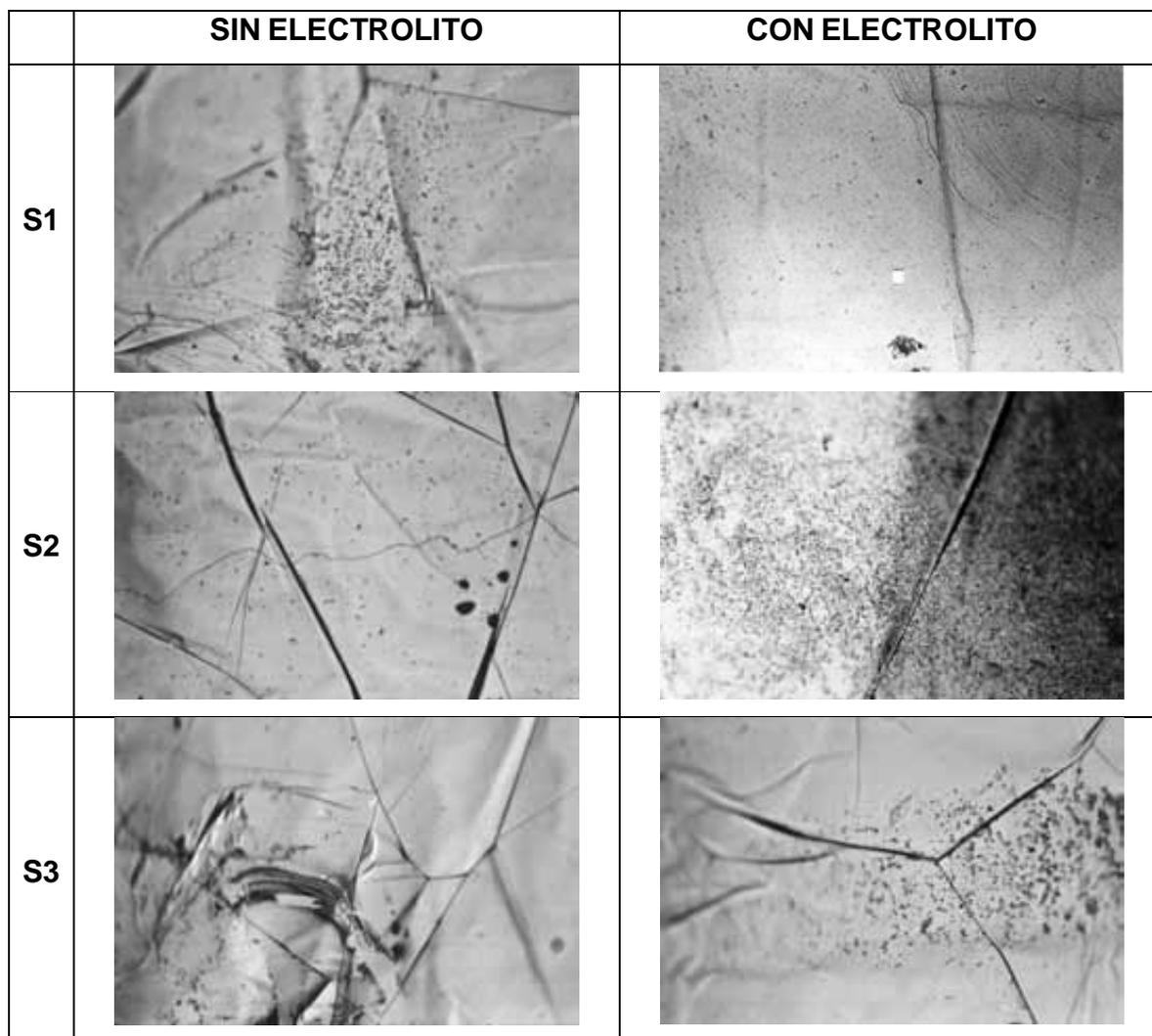


Fig. 4.4 Imágenes ópticas de las superficies de HOPG a 40 ciclos, sin (izq.) y con (der.) electrolito, ampliación 20x, tamaño de imagen 0.6x0.4 Mm.

Las imágenes ópticas que se muestran en la fig. 4.4, son de los sustratos a 40 ciclos de voltametría sin electrolito (izq.) y con electrolito (der.) de los 3 compuestos.

Los sustratos de las voltametrías sin electrolito muestran cierta similitud con los sustratos a 96 horas de la técnica de absorción, en las cuales se observan agregados dispersos sobre gran parte de la superficie del sustrato. Por este método, no se observó que se haya desprendido material con el lavado, lo que

nos indica que el depósito queda más adherido al sustrato por esta técnica, siendo una mejor opción para generar películas más estables físicamente.

Los compuestos S1 y S2 muestran una superficie con una cantidad de agregados considerable, distribuidos aleatoriamente sobre la superficie. En el compuesto S1, estos agregados están más próximos unos con otros en ciertas regiones, mientras que en el S2, éstos aparentemente son más regulares en su distribución y en su crecimiento (muestran formas circulares), como se observan en los agregados de mayores dimensiones.

La superficie sustrato del compuesto S3, no muestra agregados, únicamente se observó material en las zonas donde el sustrato presenta irregularidades, no así sobre la superficie en general, lo que indica una menor afinidad de este compuesto con el sustrato mediante esta técnica electroquímica, pues los resultados contrastan con los de los otros dos compuestos. Cabe señalar que en este caso, la mayor parte de la superficie se observa de tono metálico, que es el tono natural de la superficie de HOPG. Esto apoya también la conclusión de una menor cantidad de material sobre el HOPG, y por tanto, la baja respuesta electroquímica de este compuesto.

El adicionar un electrolito para realizar las voltametrías, produce un aumento de la cantidad de material depositado sobre el sustrato, de tal manera que se aprecia un mayor recubrimiento de la superficie aún a simple vista. Esto produce una película de un espesor tal que llega a distinguirse de la superficie del sustrato, cosa que no se apreciaba en los sustratos por absorción y por voltametría sin electrolito, donde la película formada era demasiado delgada y no se distinguía de la superficie del HOPG.

En las imágenes ópticas de las superficies formadas con electrolito, se aprecian diferencias importantes respecto a las de sin electrolito. En cuanto a los agregados sobre la superficie de la película estos son pocos y dispersos. Aún así, el hecho de que casi todas las superficies del HOPG se vean opacas, significa que hay

material depositado formando un recubrimiento bastante homogéneo. En particular, en la imagen de la muestra S1 con electrolito, se aprecia un pequeño rectángulo en la parte inferior central de la imagen que fue producido por un barrido de MEB. Aquí se observa que la película fue destruida por la acción de los electrones de alta energía, dando una zona de contraste entre las regiones con presencia y ausencia de película.

El depósito del compuesto S2 igualmente forma una película, a simple vista mayor que la obtenida con el S1. En la imagen se muestran zonas de mayor depósito al observarse de un tono más oscuro que en el caso del S1. Además, se observan sobre su superficie formaciones pequeñas alargadas que dan la apariencia de pequeñas agujas sobre la superficie. Esto es consistente con la forma de este compuesto que es polimérico.

En cuanto al sistema S3, solamente se depositó un poco más de material en comparación con el sistema sin electrolito. Aquí, se observan agregados sobre la superficie, pero no los suficientes para distinguir una película como en los otros dos compuestos.

A partir de estos resultados de microscopía óptica, se puede decir que los compuestos S1 y S2 mostraron un mayor número de agregados, así como un porcentaje de recubrimiento mayor en comparación con el compuesto S3. Esto fue evidente en los sistemas con y sin electrolito soporte, aunque se puede observar que la adición del electrolito aumenta de manera apreciable la cantidad de material depositado sobre las superficies de HOPG.

4.2.3 MEB.

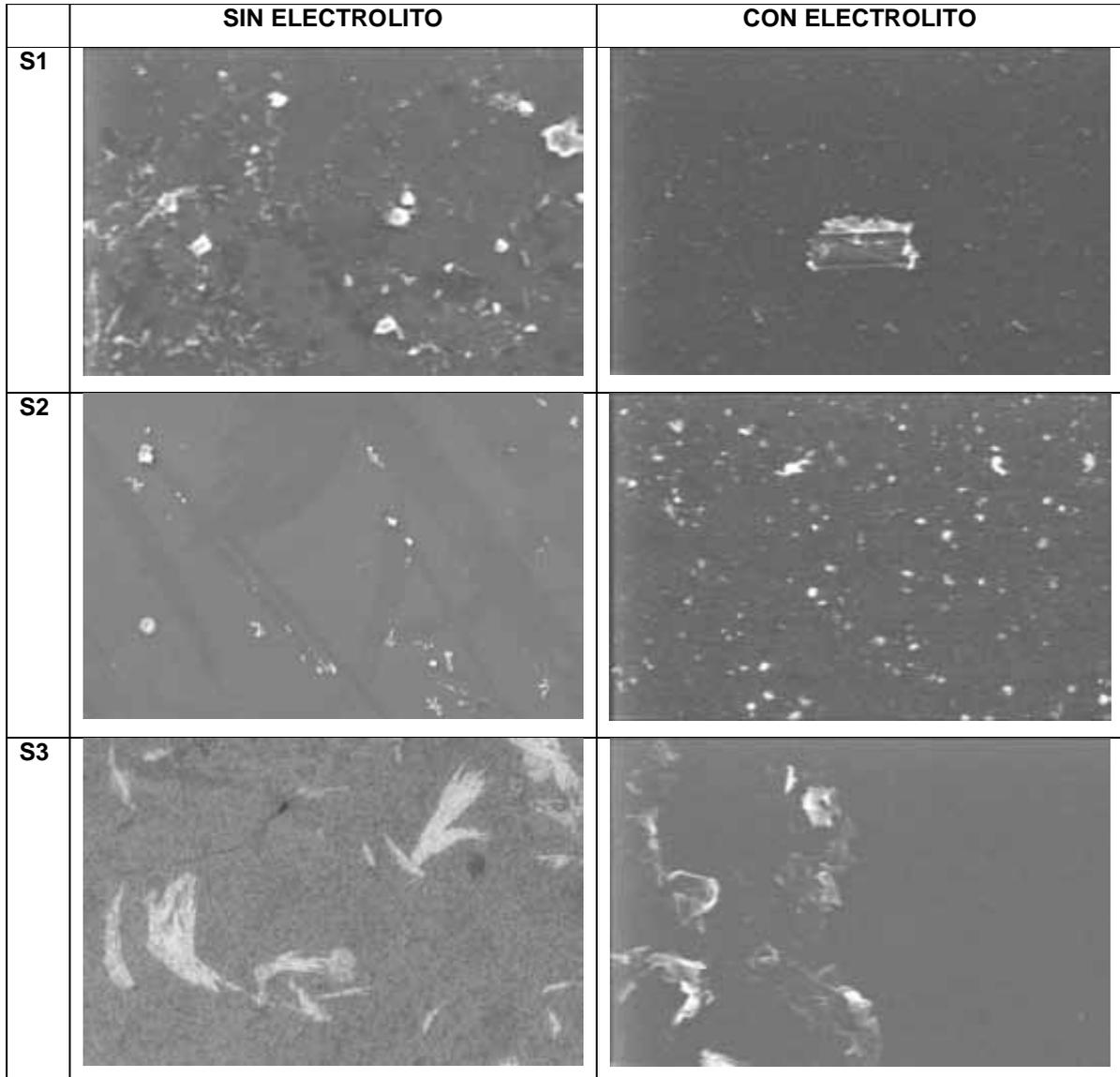


Fig. 4.5 Imágenes de MEB de las superficies de HOPG a 40 ciclos, sin (izq.) y con (der.) electrolito, ampliación 1500x, tamaño 80x50 μm .

Las imágenes de MEB de la fig. 4.5, corresponden a las superficies de los sustratos con 40 ciclos sin electrolito (izq.) y con electrolito (der.). MEB no permite distinguir perfectamente el depósito, pues el material se diferencia muy poco del sustrato, y solo se puede distinguir cuando hay presentes agregados más voluminosos, aunque también se pueden apreciar otras formaciones que no se veían en las imágenes ópticas.

En las imágenes sin electrolito se observa agregados de los compuestos S1 y S2, sobre las superficies del sustrato, siendo la de mayor cantidad la del compuesto S1, mientras que para los sustratos con los compuestos S2 y S3, se observan zonas de diferente tonalidad en la superficie.

De acuerdo a los resultados por voltametría del compuesto S2, la superficie del sustrato se saturaba ocasionando un descenso en la corriente, entonces con lo observado en la imagen de MEB, podríamos decir que la zona clara corresponde a la región con mayor depósito, mientras que la zona oscura corresponde a una de menor cantidad de material. Cabe señalar que a pesar de la diferencia de tonalidades, la superficie del HOPG se aprecia en general cubierta del compuesto electrodepositado, lo que podría justificar la disminución en conductividad de la señal electroquímica.

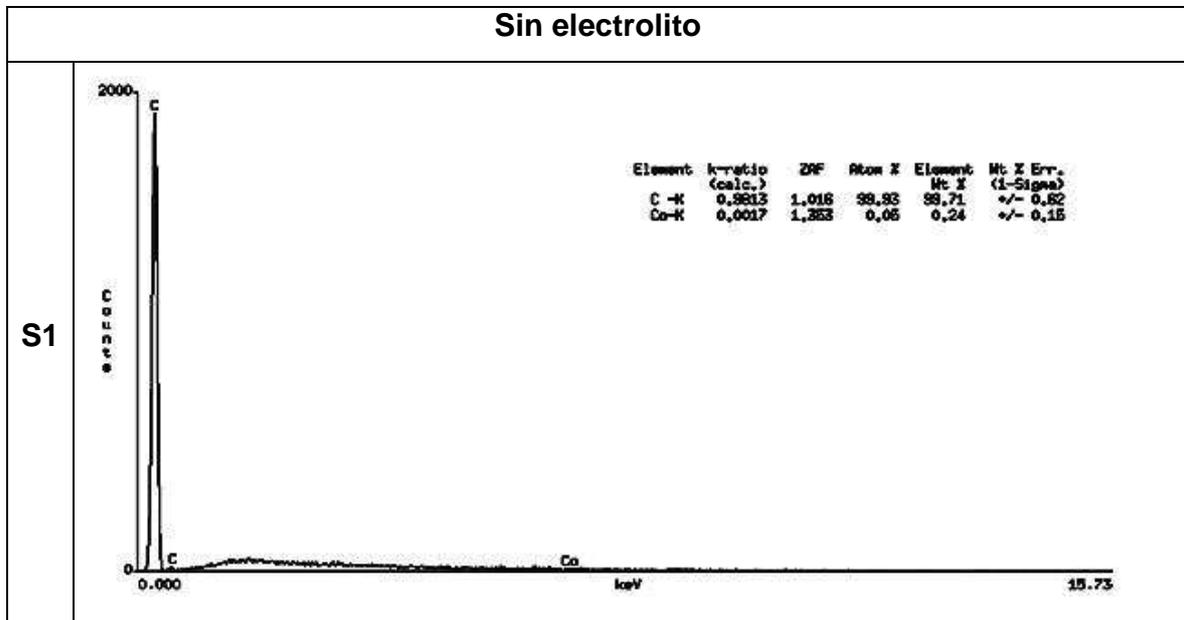
De igual manera, la superficie modificada por el compuesto S3 muestra zonas de distintas tonalidades, en donde se aprecia que las zonas oscuras corresponden a ausencia de material; las zonas intermedias a regiones de películas homogéneas y finalmente, las zonas claras a zonas de exceso de material. Es curioso observar que en tanto en el caso de la superficie S2 como la de S3, las distintas zonas no muestran formas regulares sino alargadas. Una posible explicación podría ser el escurrimiento de material después del lavado de las superficies o a un proceso de polimerización.

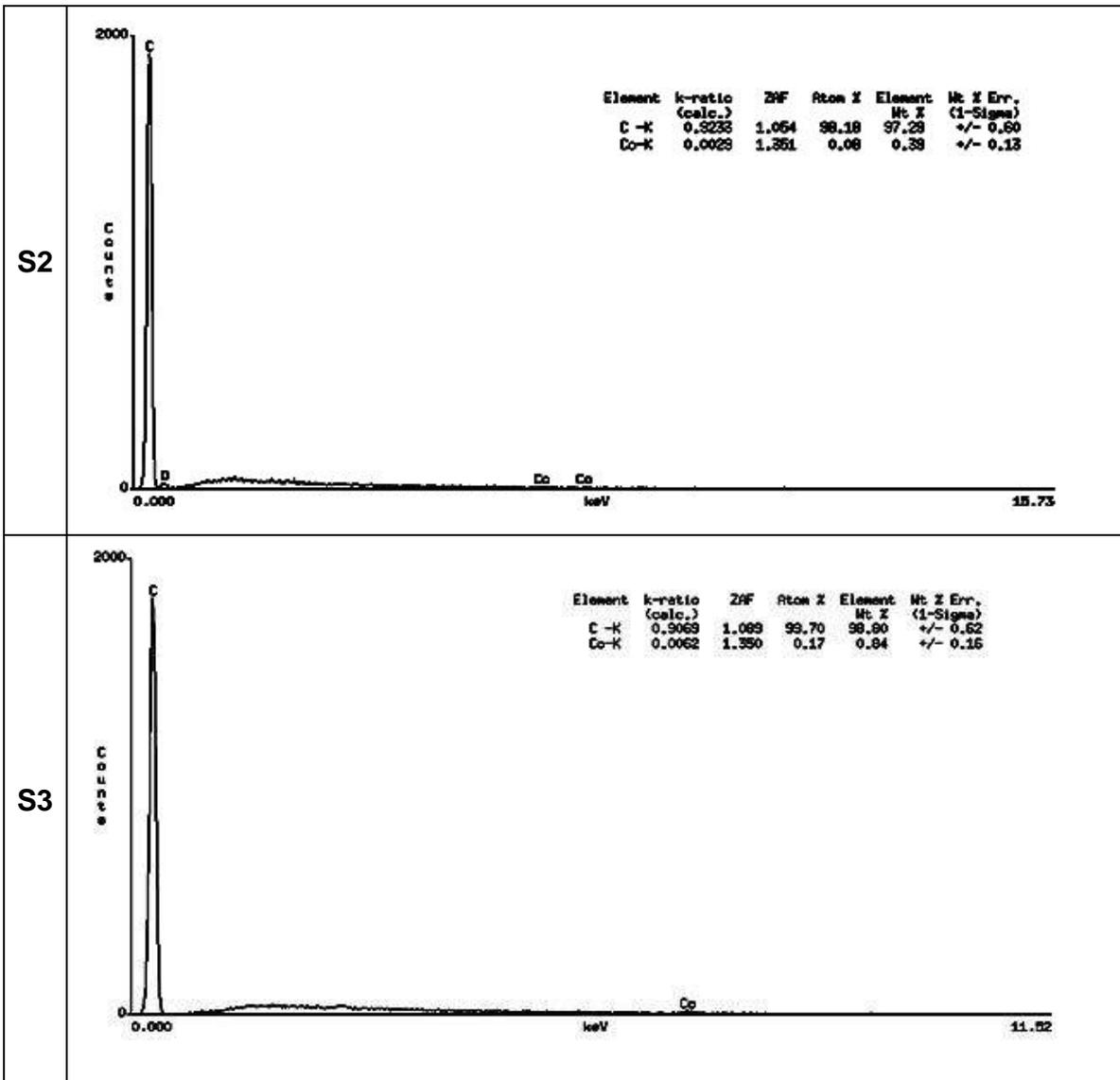
Como se explicó con las imágenes ópticas, el depósito de material al adicionar el electrolito soporte permitió la formación de películas más regulares y homogéneas. En la parte central de la imagen S1 con electrolito, se aprecia un defecto natural del grafito. A su alrededor, se observa un recubrimiento regular que cubre toda la superficie debido a la forma de la textura del sustrato. Se aprecian muy pocos agregados, lo que significa un recubrimiento homogéneo. En el compuesto S2, tenemos una película con características superficiales ligeramente diferentes, ya que aunque se observa un recubrimiento homogéneo de la superficie, también se

observa una cantidad importante de agregados distribuidos de manera irregular sobre la película. Finalmente, en la imagen del compuesto S3, se observa una zona de defectos del sustrato bastante extensa en la región izquierda de la imagen; sin embargo, la zona de la derecha, muestra un recubrimiento bastante homogéneo sin la presencia de agregados.

4.2.4 EDS

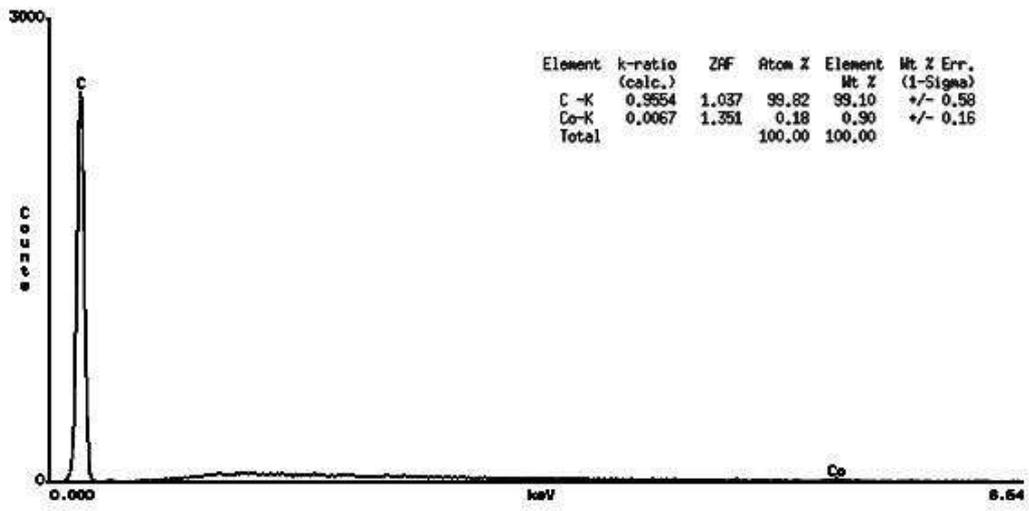
En el método de absorción, se mostró que los análisis por EDS mostraban la composición del sustrato y de la placa metálica que se usó como soporte. Los análisis de EDS para esta parte, se realizaron sin la placa de soporte, para tener un EDS sin muchas señales secundarias provenientes de la composición química del disco metálico. De esta manera, nos podríamos enfocar únicamente en la señal del cobalto que esperábamos fuera muy débil, debido a la poca cantidad de material depositado.



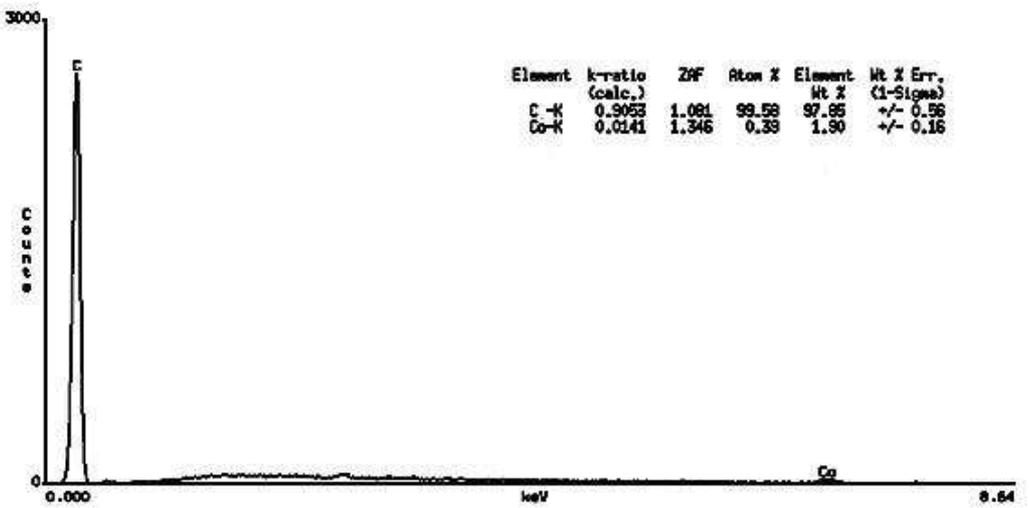


Con electrolito

S1



S2



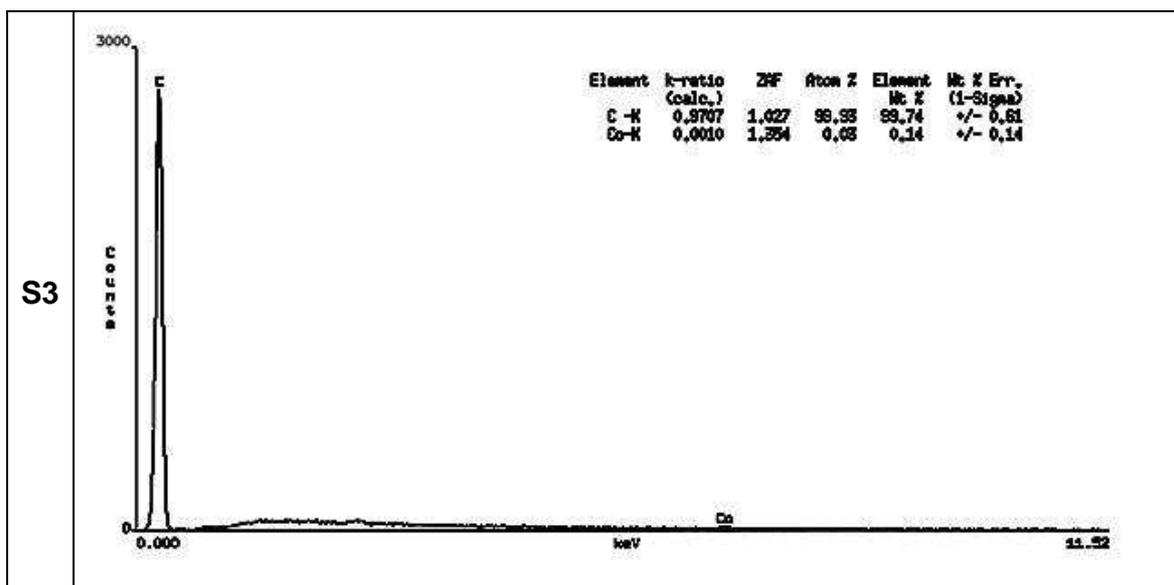


Fig. 4.6 Análisis de EDS de las superficies la fig. 4.4.

La Figura anterior presenta los resultados de EDS para los sustratos con y sin electrolito a 40 ciclos.

Estos análisis se realizaron sin la placa que sirve de soporte al sustrato, pues como se observó anteriormente, los análisis por EDS mostraban la composición de la placa. Sin esta placa de soporte, los análisis de composición para las películas resultaron sin señales de elementos extraños como era de esperarse. Así entonces, únicamente se observa una señal correspondiente al carbono del sustrato (HOPG) sin otras señales que sobresalgan de la señal de ruido del equipo. Al observar la tabla de composición en estos casos, la cantidad de cobalto no es cero como en el método de absorción. Desafortunadamente, esta cantidad al ser muy pequeña se encuentra en los niveles de ruido. Sin embargo, como el análisis se realizó con fines cualitativos y no cuantitativos, la simple detección del cobalto sobre el sustrato, significa que el material depositado proviene del compuesto o compuestos utilizados que corresponden a los macrociclos de cobalto.

4.2.5 MFA.

Por otro lado, se realizaron análisis de la superficie empleando microscopía de fuerza atómica (MFA) para observar con mayor detalle, la presencia del material en la superficie del electrodo de trabajo.

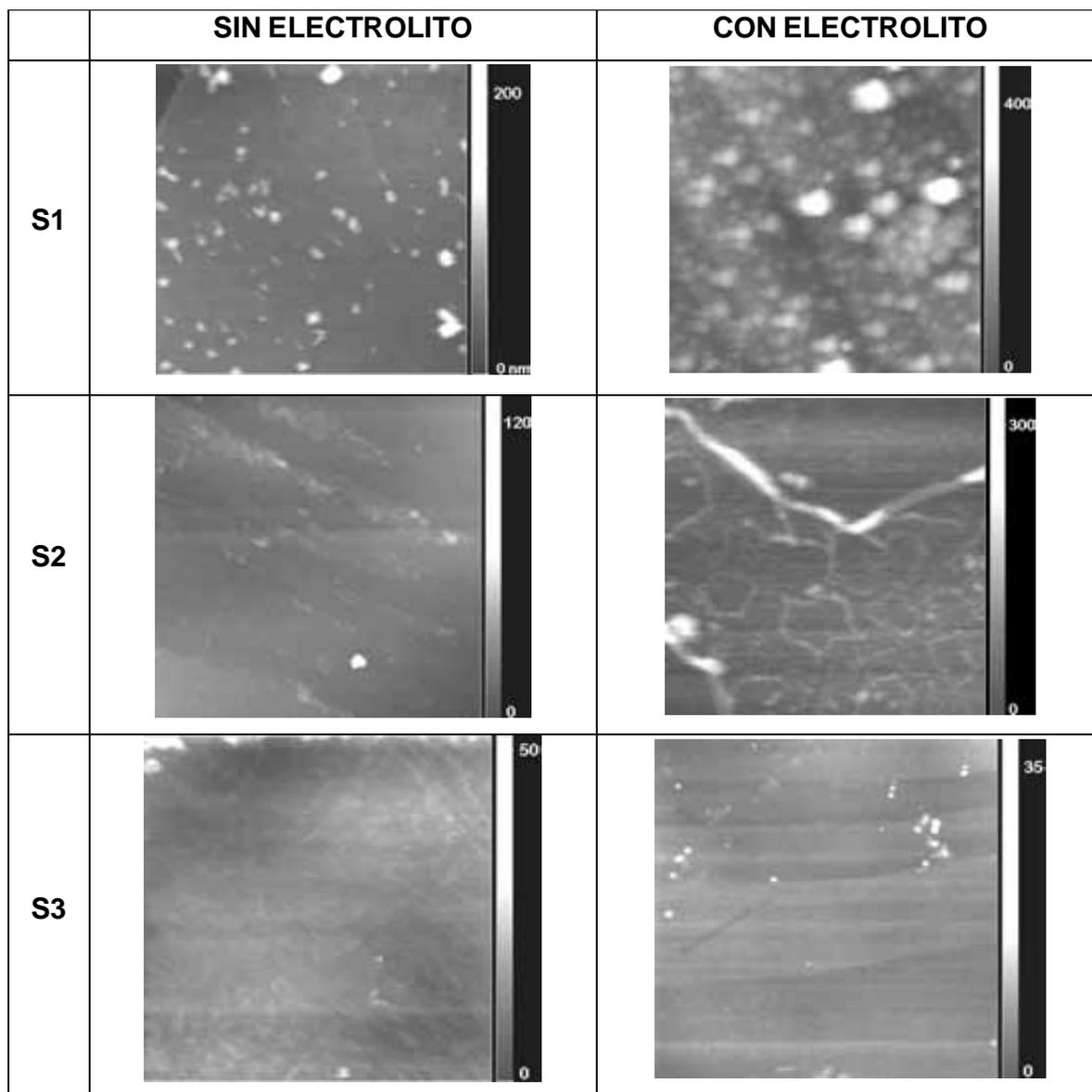


Fig. 4.7. Imágenes topográficas de MFA de las superficies de HOPG a 40 ciclos, sin electrolito (izq.) y con electrolito (der.), tamaño de imagen 10x10 μm . Escala en nm.

Las imágenes mostradas en la fig. 4.7, corresponden a las imágenes de microscopía de fuerza atómica de las mismas superficies mostradas en las Figura 4.6.

	SIN ELECTROLITO		CON ELECTROLITO	
	ALTURA	DIÁMETRO	ALTURA	DIÁMETRO
S1	71.86	0.348	199.91	0.686
S2	23.54	0.250	121.87	0.437
S3	14.03	0.27	20.40	0.186

Tabla 4.1. Valores promedio de altura (nm) y diámetro (μm), de los agregados

En la tabla 4.1, se presentan los valores promedio de las dimensiones de los agregados que se observan en cada una de las superficies de los sustratos. De estos datos, es claro que los sustratos en los que se realizaron las voltametrías con electrolito, muestran agregados de mayores dimensiones que los que formados en los sustratos de las voltametrías sin electrolito. Con el compuesto S1, no solo se formaron agregados con alturas y diámetros de más del doble de los formados sin electrolito, sino que también se observa un mayor porcentaje de recubrimiento de la superficie, como se había concluido de las técnicas anteriores; En el compuesto S2, el incremento de alturas y diámetros de los agregados es mucho mayor al doble. En el caso con electrolito, también se observa la presencia de pequeñas fibras que sugieren la formación de arreglos poliméricos, dada la naturaleza del compuesto original.

Finalmente, el compuesto S3 presenta agregados de dimensiones semejantes en ambos casos. Estas diferencias son mínimas en comparación con la de los otros dos compuestos, y esto se puede deber a una pasivación rápida de la superficie del HOPG debido al depósito de material.

Por otro lado, aunque el valor de la rugosidad se ve afectado por la presencia de agregados u otras estructuras en la superficie del sustrato, la siguiente tabla muestra los valores más representativos de las zonas sin defectos.

RUGOSIDADES		
	SIN ELECTROLITO	CON ELECTROLITO
S1	15.3	62.3
S2	6.9	36.3
S3	3.71	1.63

Tabla 4.2 Valores de rugosidad (nm), para los sustratos de HOPG

En la tabla 2 se presentan los valores obtenidos de rugosidad de las películas sobre HOPG. Para los compuestos S1 y S2, cuando se utilizó el electrolito, la rugosidad aumento, pues como se observó en las imágenes de MFA, con el compuesto S1 aumenta la cantidad y dimensiones de los agregados, de tal manera que su rugosidad es la mayor de los 3; con el compuesto S2, la rugosidad se incrementa por presencia de otras estructuras, pues no se observan muchos agregados, mostrando una superficie aparentemente más homogénea que hace que la rugosidad sea menor que la obtenida con el compuesto S1; finalmente, el compuesto S3 prácticamente no sufre cambios, las superficies son semejantes, los promedios de las dimensiones son similares y los valores de rugosidad tampoco difieren mucho.

De acuerdo a los valores de tamaños y rugosidades, la película formada con el compuesto 3 es la que produce una película más lisa y homogénea. La película producida con el compuesto 1, muestra una mayor cantidad de material aunque la superficie que presenta es la más corrugada de las 3.

4.2.6 MFM

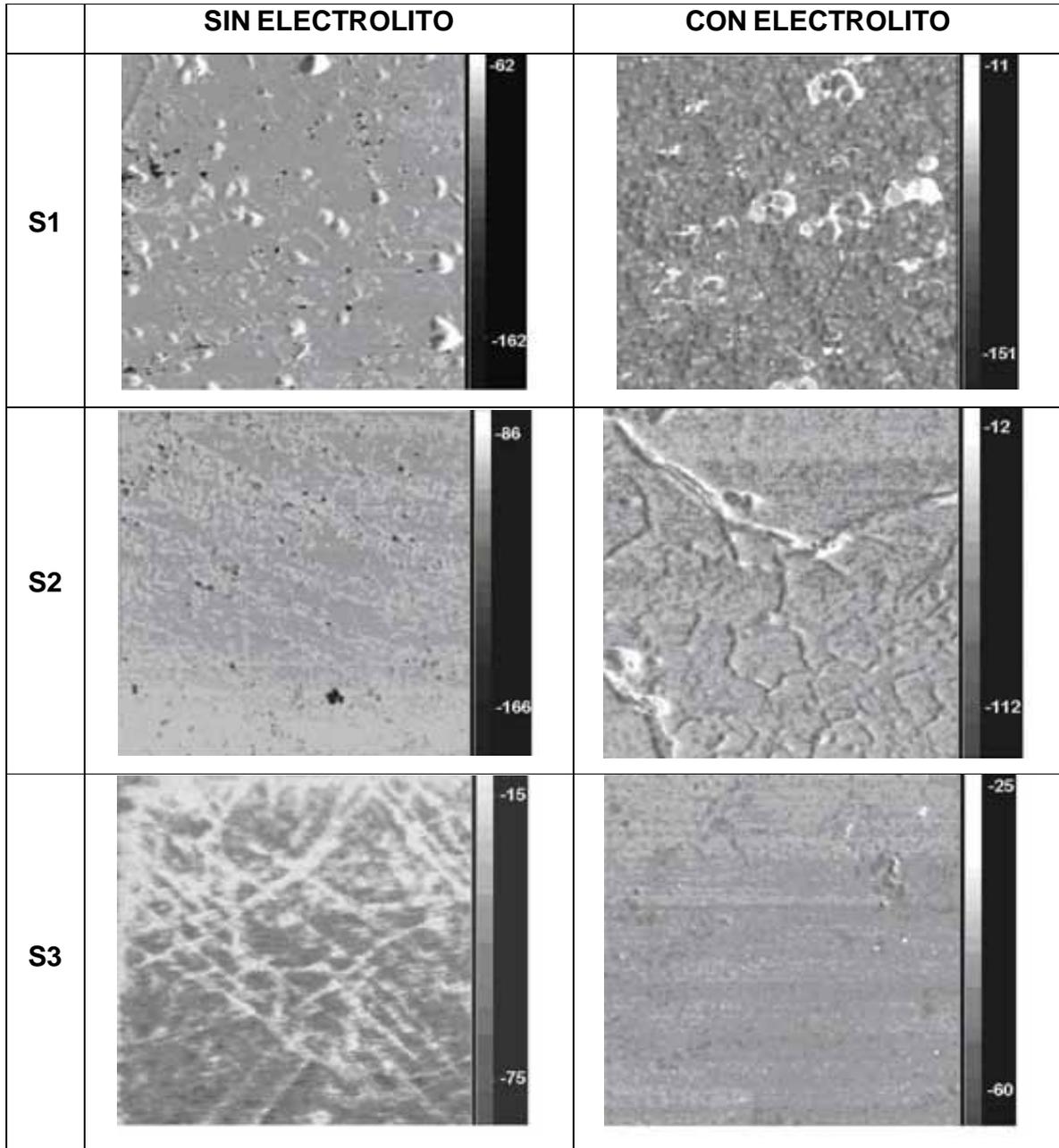


Fig. 4.8 Imágenes magnéticas de MFM de las superficies de HOPG a 40 ciclos, sin electrolito (izq.) y con electrolito (der.), tamaño 10x10 μm . escala en grados.

Finalmente, la Figura 4.7 muestra la contraparte magnética de las respectivas imágenes topográficas de las Figuras 4.6. En la mayoría de las imágenes notamos que de manera general en las zonas planas de la superficie predomina un tono de color, esto nos indica, que el material se deposita de manera uniforme,

magnéticamente hablando, o que carece de componente magnética en la dirección perpendicular a la película.

Las imágenes de las muestras sin electrolito, llegan a mostrar la presencia de tonos oscuros y claros que se puede interpretar como diferencias en la dirección de magnetización. De cualquier manera, estas zonas de contraste son muy pocas e irregulares, por lo que no podemos decir que la película muestra zonas definidas de dominios magnéticos. En el caso de las películas formadas con electrolito, las zonas de contraste disminuyen y únicamente se aprecian colores diferentes en los pliegues o agregados de mayor tamaño. Esto significa, que las películas electrodepositadas directamente sobre la superficie del HOPG, no presentan zonas de dominios magnéticos, ya que pueden estar orientadas magnéticamente a lo largo del plano de la superficie o pueden carecer de una orientación magnética definida en ausencia de un campo magnético externo. Este resultado es similar al obtenido en las películas crecidas por el método de absorción a altos recubrimientos.

Finalmente, estos resultados son consistentes con resultados de la literatura en donde se observa que las películas delgadas, de manera general, no muestran predisposición de formar zonas de dominios magnéticos.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo, se estudió la formación de películas delgadas de 3 tipos de metalomacrociclos sobre diferentes superficies, empleando 2 técnicas distintas de crecimiento.

Por el método de absorción, nos percatamos que los compuestos forman películas sobre la superficie de los sustratos. Sin embargo, estas películas son muy delgadas, de tal manera que únicamente se distinguen de la superficie del sustrato empleando técnicas de caracterización de superficies como microscopía óptica, de barrido y de fuerza atómica. Estas películas presentaron también tiempos de formación muy largos, y tuvieron poca adherencia a los sustratos empleados. Como la formación por este proceso fue de autoensamblado por afinidad, las películas fueron muy irregulares morfológicamente.

En cuanto a la afinidad por los sustratos, los compuestos formaron películas más planas y homogéneas sobre el sustrato hidrofílico (mica moscovita) que sobre el sustrato hidrofóbico (HOPG). Sin embargo, no todos los compuestos mostraron la misma afinidad sobre el sustrato de mica, siendo el compuesto S2 el que mostró una mayor afinidad, seguida del S1 y por último el S3. Esta tendencia se invierte para el sustrato de HOPG, donde el compuesto S3 mostró la mayor afinidad y el S2 la menor.

Para el proceso de formación se observaron 3 etapas de crecimiento conforme al tiempo. Antes de las 48 horas, el crecimiento es escaso e irregular; después de las 48 horas éste se incrementa, pero es inhomogéneo sobre la superficie; a tiempos mayores a 72 horas, el crecimiento pasa de ser en dos dimensiones (la película esta formada) a ser en 3 dimensiones. Con esto podemos decir que para poder obtener una película de un mayor espesor, se tendría que trabajar con tiempos más largos de inmersión (mayores a 96 horas).

Cabe señalar que empleando microscopía de fuerza magnética, se pudieron observar zonas de dominios magnéticos a bajos recubrimientos. Este resultado es

uno de los más importantes de este trabajo, ya que la técnica de fuerza magnética es poco usada en México y se pudo observar que al aumentar el porcentaje de recubrimiento, las zonas de dominios desaparecen por efecto de acoplamientos magnéticos a lo largo de la superficie.

Por el método electroquímico, los compuestos forman depósitos considerablemente mayores que los obtenidos por absorción. El crecimiento en 3 dimensiones se incrementó, ya que se observaron agregados de mayor altura y diámetro, así como superficies con un mayor porcentaje de recubrimiento. Aunque se sabía que los macrociclos eran conductores por si mismos, con el fin de incrementar la cantidad de depósito, se utilizó TBABF como electrolito soporte. Aquí, se observó un incremento considerable en el flujo de corriente favoreciendo el depósito de los compuestos S1 y S2, de tal manera que las películas formadas por ambos compuestos, se lograron diferenciar de la superficie del sustrato aún a simple vista.

A manera de resumen, se puede decir que de los dos métodos de crecimiento empleados, el electroquímico resultó ser mejor para formar películas con los compuestos utilizados. En ausencia de electrolito soporte, los resultados obtenidos son similares a los de absorción a tiempos largos, mientras que al usar el electrolito soporte, se incrementó la producción de material y se obtuvieron películas de mayores espesores y con mejor adherencia al sustrato.

Con respecto a los compuestos empleados, los complejos S1 y S2 produjeron películas más gruesas y de mayor conductividad. El compuesto 1 presentó formación de agregados, mientras que el compuesto 2 presentó adicionalmente formación de cadenas debido a su naturaleza polimérica. En cuanto al compuesto 3, se observó que a pesar de haber presentado la respuesta electroquímica más pobre debido a su menor conductividad eléctrica, fue el compuesto que dio recubrimientos más lisos y homogéneos.

Bibliografía

1. B. Milián medina. Análogos Tiofénicos del TCNQ: Estudio Teórico de las Propiedades Estructurales y Electrónicas. Universidad de Valencia. 2004.
2. C. A. Barbero "Polímeros conductores y semiconductores. De la biología a la nanotecnología". Asociación Argentina de Materiales. 2005.
3. N.F. Atta, A. Piadal and F. Khalifa. Applied Surface Science. 253, 2007, 4273-4282
4. M. Nazario, J. L. Segura y R. Gómez. Anales de la real Sociedad española de Química, enero-marzo 2001, 5-11.
5. T. T. Cebada "Nanoquímica y nanotecnología: nuevos materiales, polímeros y máquinas moleculares". Universidad Autónoma de Madrid.
6. W. Chen, G. Xue. Prog. Polym. Sci. 30, 2005, 783–811.
7. B. Reusch, Ch. Ziegler, T.G. Kwag, M. E. Kenney, W. Göpel. Thin solid Films. 299, 1997, 63-66.
8. M. E. Sánchez Vergara, M. A. Ruiz Farfán, A. Ortiz, M. Rivera y C. Álvarez Toledano, Síntesis y caracterización de materiales moleculares de ftalocianinas metálicas en el módulo electroquímico del microscopio de fuerza atómica. Revista Mexicana de Física. 51, 2005, 535-541.
9. T. Fernández Otero. Revista Iberoamericana de Polímeros. 4, 2003, 1-37.
10. G. Kardaş and R. Solmaz. Applied surface Science. 253, 2007, 3402-2407.
11. K. Isobe, T. Fukonaga, W. Takashima and K. Kaneto. Synthetic Metals. 85, 1997, 1435-1436.
12. V. Vijayanathan, S. Venkatachalam and V. N. Krishnamurthy. Synthetic Metals. 114, 2000, 273-278.
13. H. Shinohara, O. Tsaryova. G. Schnurpfeil, D. Wöhrle. Journal of Photochemistry and Photobiology. 184, 2006, 50-57.
14. A. Bilgin, C. Yağci, A. Mendi and V. Yildiz. Polyhedron. 26, 2007, 617-625
15. M. Hanack, A. Hirsch, A. Lange, M. Rein, G. Renz, and P. Vermehren. J. Mater. Res. 6, 1991, 385-392.
16. Theodore L. Brown, Bruce E. Bursten, "Química: la ciencia central", 9ª ed. Pearson educación. 2004. México.

17. D. C. Harris. "Análisis químico cuantitativo", 2ª ed. Ed. Reverte. 2001. Barcelona.
18. D. A. Skoog. "Fundamentos de química analítica". Ed. Reverte. 1997. Barcelona.
19. Willard H. H. "Métodos instrumentales de análisis". Compañía Editorial Continental. 1981.
20. M. Fujii, S. Abe, T. Nagano y H. Ihori. Thin Solid Films. 499, 2006, 78–82.
21. S. Y. Jang, M. Márquez, G. A. Sotzing. Synthetic Metals. 15, 2005, 345-348.
22. Escuela internacional de física de materiales y nanotecnología. Morelia 2005. vol. 1.
23. J. N. Barisci, R. Stella, G. M. Spinks, G. G. Wallace. Synthetic Metals. 124, 2001, 407-414.
24. F. J. Giessibl and C. F. Quate. Physical Today. 59, 2006, 44-50.
25. G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber. Physical Review Letters. 56, 1986. 930-933.
26. M. Cruz Reséndiz, J. Castellón Uribe. "Microscopio de Fuerza Atómica". Encuentro de Investigación en Ingeniería Electrónica. Zacatecas. 2005, 8-13.
27. R. Carpick, M Salmeron. Chem. Rev. 97, 1997 1163-1194.
28. J. Metz, M. Hanack. J. Am. Chem. Soc. 105, 1983, 828-830.
29. S. Fletcher. Electrochimica acta. 28. 1983. 917-923