

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE
PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE
MATERIALES MOLECULARES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A

IMT. ARTURO RODRÍGUEZ GÓMEZ

Tutora: Dra. María Elena Sánchez Vergara





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

*A Dios, que con su infinita misericordia
y amor ilumina mi vida.*

*A la Virgen de San Juan de los Lagos,
quién siempre ha intercedido por mi
ante Dios para poder realizar con éxito
todos mis estudios.*

*A mis padres por siempre entregar lo
mejor de ellos hacia mi.*

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a la Dra. María Elena Sánchez Vergara por impulsarme a estudiar un posgrado, por todo el apoyo brindado para la realización de este trabajo, y también por darme la oportunidad de aprender de ella muchas cosas importantes de la vida.

A los doctores Armando Ortiz y Juan Carlos Alonso, por sus consejos para llevar a buen término este proyecto y en especial al Dr. Ortiz por el apoyo otorgado durante mi estancia de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado mediante la beca 203324 que me permitió estudiar de tiempo completo.

Agradezco todo el apoyo técnico brindado por el I.Q. Carlos Flores durante la caracterización por microscopía de fuerza atómica y a la Mtra. Leticia Baños durante la caracterización por difracción de rayos X.

Un agradecimiento para el Mtro. Omar Novelo Peralta por su breve pero acertada aportación técnica en espectroscopía de energía dispersa.

En general a toda mi familia a la cual quiero mucho y en especial a mi abuelo Eusebio a quién tanto admiro.

A todos mis amigos por permitirme entrar en sus vidas y por haber entrado en la mía, por tolerarme, enseñarme, acompañarme, divertirme, criticarme, orientarme, en fin porque todos ustedes representan una familia que Dios me permitió adquirir, sin ningún orden en especial a todos ustedes muchísimas gracias: Paulina Martínez, Tatiana Ávalos, Bernardo Bravo, Ildebrando Pérez, Apolinar Martínez, Nadia Vasquez, Andrea Mayorga, Ileana Rodríguez, Angélica Gutiérrez, Rodrigo Bergara, Oscar Contreras, Daniel Ramírez, Rene Reyes, Javier Ruiz, Fernando Garrido y Néstor Juárez.

ÍNDICE

Resumen	1
Índice de Fórmulas Químicas	3
I Antecedentes	5
I.1 Generalidades	5
I.2 Tipos de materiales moleculares con conductividad eléctrica	7
I.3 Películas delgadas de materiales moleculares	12
I.4 Propiedades en materiales moleculares	13
I.4.1 Conductividad eléctrica	
I.4.2 Mecanismos de conducción en materiales moleculares	
I.5 Técnicas de caracterización	18
I.5.1 Caracterización del material molecular en polvo.	
<i>I.5.1.1 Espectroscopía Infrarroja</i>	
<i>I.5.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)</i>	
<i>I.5.1.3 Espectroscopía de Energía Dispersa (EDD)</i>	
<i>I.5.1.4 Espectroscopía de Masas</i>	
I.5.2 Caracterización en película delgada de materiales moleculares.	
<i>I.5.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)</i>	
<i>I.5.2.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible</i>	
<i>I.5.2.3 Perfilometría</i>	
<i>I.5.2.4 Elipsometría</i>	
<i>I.5.2.5 Difracción de rayos X</i>	
<i>I.5.2.6 Pruebas de I-V</i>	
II Objetivos	34
II.1 Objetivo general	34
II.2 Objetivos particulares	34
III Metodología Experimental	36
III.1 Generalidades	36
III.2 Síntesis de aceptores inorgánicos	36
III.2.1 Nitrato de [tetrabenzo(b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II; C ₂₈ H ₂₀ N ₆ O ₆ Cu	
III.2.2 [Tetrabenzo [b,f,j,n] [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadecino] perclorato de níquel II; C ₂₈ H ₂₀ N ₄ Cl ₂ O ₈ Ni	
III.3 Síntesis de donadores orgánicos	38

III.3.1	1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno; C ₉ H ₁₁ N ₂ SO ₂ F ₃	
III.3.2	1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4' dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno; C ₁₆ H ₂₀ N ₂ S ₂ O ₄ F ₆	
III.4	Síntesis de Materiales Moleculares.....	39
III.4.1	Material A-1	
III.4.2	Material A-2	
III.4.3	Material B-1	
III.4.4	Material B-2	
III.4.5	Material C-3	
III.4.6	Material D-3	
III.4.7	Material E-3	
III.4.8	Material F-3	
III.5	Instrumentación para caracterización de Materiales Moleculares.....	45
III.6	Preparación de películas delgadas.....	45
III.6.1	Preparación de sustratos	
III.6.1.1	<i>Sustrato contacto-conductor de óxido de indio</i>	
III.6.1.2	<i>Sustrato obleas de silicio</i>	
III.6.1.3	<i>Sustrato vidrio corning 7059</i>	
III.6.1.4	<i>Sustrato vidrio corning 7059 con electrodos de cromo</i>	
III.6.2	Evaporación de películas delgadas	
III.6.3	Preparación de películas delgadas para mediciones eléctricas por el método de dos puntas	
III.7	Instrumentación para caracterización de películas delgadas de Materiales Moleculares.....	50

IV Resultados y Discusión

52

IV.1	Introducción.....	52
IV.2	Materiales Moleculares en polvos.....	54
IV.2.1	Espectroscopía IR	
IV.2.1.1	<i>Material A-1</i>	
IV.2.1.2	<i>Material A-2</i>	
IV.2.1.3	<i>Material B-1</i>	
IV.2.1.4	<i>Material B-2</i>	
IV.2.1.5	<i>Material C-3</i>	
IV.2.1.6	<i>Material D-3</i>	
IV.2.1.7	<i>Material E-3</i>	
IV.2.1.8	<i>Material F-3</i>	
IV.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	
IV.2.2.1	<i>Material A-1</i>	
IV.2.2.2	<i>Material A-2</i>	
IV.2.2.3	<i>Material B-1</i>	
IV.2.2.4	<i>Material B-2</i>	
IV.2.2.5	<i>Material C-3</i>	
IV.2.2.6	<i>Material D-3</i>	
IV.2.2.7	<i>Material E-3</i>	

IV.2.2.8	Material F-3	
IV.2.3	Espectroscopía de Energía Dispersa (EED)	
IV.2.3.1	Material A-1	
IV.2.3.2	Material A-2	
IV.2.3.3	Material B-1	
IV.2.3.4	Material B-2	
IV.2.3.5	Material C-3	
IV.2.3.6	Material D-3	
IV.2.3.7	Material E-3	
IV.2.3.8	Material F-3	
IV.2.3.9	Comparación de resultados EED familia Schiff-metal (II)	
IV.2.3.10	Comparación de resultados EED familia Ftalocianinas	
IV.2.4	Espectrometría de Masas	
IV.2.4.1	Material A-1	
IV.2.4.2	Material A-2	
IV.2.4.3	Material B-1	
IV.2.4.4	Material B-2	
IV.2.4.5	Material C-3	
IV.2.4.6	Material D-3	
IV.2.4.7	Material E-3	
IV.2.4.8	Material F-3	
IV.2.4.9	Comparación de resultados masas familia Schiff-metal (II)	
IV.2.4.10	Comparación de resultados masas familia Ftalocianinas	
IV.3	Películas delgadas de Materiales Moleculares.....	81
IV.3.1	Generalidades	
IV.3.2	Espectroscopía IR	
IV.3.2.1	Material A-1	
IV.3.2.2	Material A-2	
IV.3.2.3	Material B-1	
IV.3.2.4	Material C-3	
IV.3.2.5	Material D-3	
IV.3.2.6	Material E-3	
IV.3.2.7	Conclusiones Espectroscopía IR películas delgadas	
IV.3.3	Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	
IV.3.3.1	Material A-1	
IV.3.3.2	Material A-2	
IV.3.3.3	Material B-1	
IV.3.3.4	Material C-3	
IV.3.3.5	Material D-3	
IV.3.3.6	Material E-3	
IV.3.3.7	Análisis comparativo de rugosidades de los materiales.	
IV.3.4	Difracción de rayos X	
IV.3.4.1	Material A-1	
IV.3.4.2	Material A-2	
IV.3.4.3	Material B-1	
IV.3.4.4	Material C-3	
IV.3.4.5	Material D-3	
IV.3.4.6	Material E-3	
IV.3.4.7	Análisis de difracción de rayos X.	

V Propiedades Ópticas y Eléctricas de Materiales Moleculares 105

V.1	Introducción.....	105
V.2	Espectroscopía Ultravioleta-Visible.....	105
V.3	Elipsometría.....	106
V.4	Perfilometría.....	107
V.5	Cálculo de Energía de Activación Óptica (EAO).....	108
	V.5.1 Material A-1	
	V.5.2 Material A-2	
	V.5.3 Material B-1	
	V.5.4 Material C-3	
	V.5.5 Material D-3	
	V.5.6 Material E-3	
	V.5.7 Análisis de resultados para energías de activación óptica de Materiales Moleculares	
	V.5.7.1 Familia Schiff-metal (II)	
	V.5.7.2 Familia Ftalocianinas	
V.6	Propiedades eléctricas de Materiales Moleculares.....	129
	V.6.1 Material A-1	
	V.6.2 Material A-2	
	V.6.3 Material B-1	
	V.6.4 Material C-3	
	V.6.5 Material D-3	
	V.6.6 Material E-3	
	V.6.7 Análisis de resultados de propiedades eléctricas de Materiales Moleculares	
	V.6.7.1 Familia Schiff-metal (II)	
	V.6.7.2 Familia Ftalocianinas	
VI	Conclusiones	148
	Bibliografía	151
	Apéndice A (Espectrografías EDD)	155
	Apéndice B (Espectrografías de Masas)	163
	Apéndice C (Espectrografías de Ultravioleta-Visible)	169

RESUMEN

Los Materiales Moleculares han sido desarrollados recientemente debido a que exhiben propiedades eléctricas diversas, tales como aislantes, semiconductores, conductores y superconductores; y pueden ser utilizados en diodos, transistores, celdas solares e interruptores electrónicos, dependiendo de sus propiedades intrínsecas, comportamiento eléctrico y temperatura de operación. Los Materiales Moleculares se encuentran formados por condensación y organización de unidades moleculares que pueden ser especies orgánicas, organometálicas o metal-orgánicas y que posteriormente; son individualmente caracterizadas en sus propiedades. A causa de su verdadera naturaleza, las propiedades de los Materiales Moleculares pueden ser derivadas de las características de las unidades moleculares que los integran como son: naturaleza química, potenciales redox, orbitales más altos ocupados y más bajos desocupados (HOMO, LUMO), carácter dipolar o multipolar y polarizabilidad, entre otras y por ello la importancia de su caracterización.

Durante el presente trabajo, se realizó la síntesis de Materiales Moleculares formados a partir de donadores y aceptores electrónicos y fueron divididos en dos familias según los precursores utilizados. En la Familia Schiff-metal (II) se usan como aceptores inorgánicos a Cu (TAAB)⁺², Ni (TAAB)⁺² mientras que los derivados N-Trifluorometansulfonil-1-azahexa-1,3,5-trienos son usados como donadores orgánicos debido a que resultan especialmente atractivos desde el punto de vista estructural, ya que en su forma neutra presentan una extensa deslocalización electrónica lo cual les confiere un comportamiento químico muy particular. Para la familia de Ftalocianinas se usaron como aceptores las Ftalocianinas metálicas de Cobalto, Plomo, Hierro y Niquel (II), y la 1,4 Fenilendiamina como donador.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados química y estructuralmente por medio de espectroscopía IR, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Energía Dispersa (EED) y Espectrometría de Masas. Por otro lado; se depositaron películas delgadas de los diferentes materiales y se evaluó la Energía de Activación Óptica, que obtenida a partir de técnicas como la perfilometría, la espectroscopia UV-vis y el uso del

modelo de Tauc. Finalmente se llevaron a cabo pruebas de I-V aplicando rampas de voltaje a diferentes temperaturas, para observar si existía una variación del comportamiento eléctrico debido a la temperatura.

ÍNDICE DE FÓRMULAS QUÍMICAS

Precursores

Nombre	Fórmula
O-amino benzaldehído	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$
Nitrato de cobre (II) trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Perclorato de sodio	NaClO_4
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
Anhídrido trifluorometansulfónico	$\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_5\text{S}_2$
Diclorometano	CH_2Cl_2
Alilamina	$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$

Aceptores Inorgánicos

Nombre	Fórmula
Nitrato de [tetrabenzo(b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cu}$
[Tetrabenzo [b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadecino] perclorato de níquel II	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Ni}$
Ftalocianina de cobalto (II)	$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Co}$
Ftalocianina de plomo (II)	$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Pb}$
Ftalocianina de fierro (II)	$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Fe}$
Ftalocianina de níquel (II)	$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Ni}$

Donadores Orgánicos

Nombre	Fórmula
1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_2\text{F}_3$
1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4'-dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{F}_6$
1,4 Fenilendiamina	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$

Materiales Moleculares

Nombre	Fórmula (aprox)
1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trienato de [tetrabenzo(b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II	$C_{34}H_{25}N_7SO_5Cu$
1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4'-dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trienato de [tetrabenzo(b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II	$C_{29}H_{20}N_6SO_5Cu$
1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trienato de [Tetrabenzo [b,f,j,n] [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadecino] de níquel II	$C_{34}H_{25}N_7SO_5Ni$
1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4'-dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trienato de [Tetrabenzo [b,f,j,n] [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadecino] de níquel II	$C_{29}H_{20}N_6SO_5Ni$
1,4 fenilendiaminato de ftalocianina de cobalto (II)	$C_{32}H_{20}N_{10}Co$
1,4 fenilendiaminato de ftalocianina de plomo (II)	$C_{32}H_{20}N_{10}Pb$
1,4 fenilendiaminato de ftalocianina de hierro (II)	$C_{32}H_{17}N_9Fe$
1,4 fenilendiaminato de ftalocianina de níquel (II)	$C_{33}H_{17}N_{10}Ni$

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

I.1 Generalidades

El estudio de nuevos materiales para la electrónica u optoelectrónica, inicialmente consideraba materiales inorgánicos sin tomar en cuenta los orgánicos y organometálicos. En 1911 Mc Coy y Moore [1] estudiaron la posibilidad de obtener materiales compuestos por radicales orgánicos que tuviesen propiedades eléctricas. En 1954 Akamatu [1] presenta el primer compuesto orgánico bromuro de perileno con una conductividad de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$. Posteriormente en 1972, Wold y colaboradores [2] reportaron la sal cloruro de tetratiofulvaleno (TTF) como un conductor en el rango de 50 a 60 K (Fig. 1.1a). En 1973 Cowan y colaboradores [1] reportan un complejo de comportamiento metálico es decir; el primer metal orgánico verdadero, en la sal de transferencia de carga (CTC) formada por el TTF y el aceptor electrónico, tetracianodimetano (TCNQ). El complejo llamado tetratiofulvaleno-tetraciano- π -quinodimetano (TTF-TCNQ) [3] (Fig.1.1b), presenta una conductividad aproximada a la del cobre a temperatura ambiente. Al estudiarse detenidamente este *metal orgánico* se encontró una anisotropía en el material, lo que permite que su conductividad eléctrica sea diferente a lo largo de las diversas direcciones en el sólido. Esta anisotropía es el resultado de la existencia de una dirección a lo largo de la cuál, la conductividad es tan alta que llega a aproximarse a la de los metales mientras que en la dirección perpendicular a ella, la conductividad puede disminuir hasta por un factor de 10^6 , todo esto originado por la estructura implícita fundamental del material y materiales similares formados por gran cantidad de cadenas largas y paralelas o apilamientos moleculares por donde se lleva a cabo el mayor nivel de conducción. A partir de este momento se dedicó un gran esfuerzo a la preparación de los derivados análogos del TTF y del TCNQ que pudieran dar lugar a nuevos materiales con propiedades mejoradas, esto dio origen a que en 1981 se presentara el primer superconductor molecular a presión

constante y bajas temperaturas [2]: cloruro de tetrametiltetraselenofulvaleno (TMTSF)-Cl₄ y posteriormente Bechgaard y colaboradores [1] basándose en los estudios de Cowan, encontraron el primer material superconductor orgánico en la síntesis de la sal hexafluorofosfato de tetrametiltetraseleno fulvaleno (TMTSF) (Fig. 1.1c).

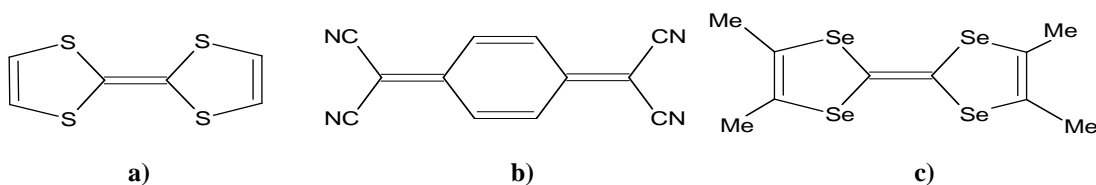


Figura 1.1 a) TTF b) TTF-TCNQ c) TMTS

A este tipo de materiales se les conoce como materiales moleculares y están constituidos por unidades moleculares individualmente sintetizadas, caracterizadas y organizadas en un segundo paso, en una fase condensada [4]. Los materiales moleculares están formados por condensación y organización de unidades moleculares que pueden ser especies orgánicas, organometálicas o metal orgánicas y que posteriormente; son individualmente caracterizadas en sus propiedades como son: naturaleza química, potenciales redox, orbitales más altos ocupados y más bajos desocupados (HOMO, LUMO), carácter dipolar o multipolar y polarizabilidad, entre otras. A causa de su verdadera naturaleza, las propiedades de los materiales moleculares como potencial de ionización, afinidad electrónica y polarizabilidad pueden ser derivadas de las características de las unidades moleculares que los integran, por ello es importante su caracterización [1].

Se ha trabajado constantemente para conseguir modular las propiedades físicas de las organizaciones supramoleculares mediante la modificación de su arquitectura en forma controlada, utilizando para ello además de la síntesis orgánica, los criterios de la química del estado sólido y los principios que controla el transporte electrónico. Actualmente se ha generado un gran interés en el estudio de estos materiales ya que dependiendo de cómo se produzca la superposición de las moléculas en el cristal y de cual sea el grado de transferencia electrónica, se forman distintas estructuras de bandas y se presentan propiedades eléctricas diversas como aislantes, semiconductores y conductores para poder

ser utilizados en diodos, transistores, celdas solares e interruptores electrónicos entre otros [5].

Por otro lado, la microestructura de estos materiales resulta fundamental ya que generalmente presentan apilamientos regulares de moléculas que según las investigaciones de Cowan y colaboradores [1] pueden generar direcciones preferenciales para la conductividad (a excepción de los materiales amorfos). Debido a la característica anterior, son materiales conocidos como sólidos casi unidimensionales o materiales de cadenas lineales de baja dimensión.

I.2 Tipos de materiales moleculares con conductividad eléctrica

A la fecha se pueden dividir en tres grupos los materiales moleculares que presentan conductividad eléctrica.

1. Los polímeros orgánicos covalentes, clasificados en dos tipos:
 - a. *Polímeros conductores*: Mezcla física de un polímero no conductor con un material conductor (metal), o carbón en polvo.
 - b. *Polímeros intrínsecos conductores*: Que deben su conductividad a un sistema π -conjugado en una cadena unidimensional. Las propiedades de conducción pueden ser modificadas al variar el número de meros o al dopar con oxidantes y/o reductores [6].
2. Los complejos de transferencia de carga. Están formados por una especie donadora y moléculas aceptoras; la interacción se manifiesta vía transferencia parcial de carga del donador a las moléculas aceptoras, generando así la conductividad.
3. Los metalomacrociclos poliméricos. Se piensa deben su conductividad, a la extensa deslocalización de electrones dependiente de la extensión del traslape orbital entre las unidades moleculares, a la planaridad de los mismos, a la polarización electrónica y a las vibraciones intra e intermoleculares principalmente [7].

En la síntesis de estos últimos materiales, existen algunos macrociclos que durante los últimos años han servido como “compuestos modelo”. Estos son las ftalocianinas, los

complejos ciclotetraméricos de base Schiff-metal (II); referidos como $M(\text{TAAB})^{+2}$ y los complejos tipo Jagüer; debido a que en la actualidad se tiene información sobre su estructura molecular y cristalina, así como de sus propiedades ópticas y electrónicas que son indispensables en estudios exitosos de procesos de transferencia de carga en el material. La habilidad que presentan estos sistemas para el transporte electrónico reside en los orbitales π que se conjugan a lo largo de un eje preferencial, constituyendo cadenas moleculares que posibilitan este transporte.

Las ftalocianinas presentan similitudes muy notables con la porfirinas, poseen la misma estructura característica que las porfirinas, son isoelectrónicas a ellas [8] y son llamadas tetrabenzotetraamino porfirinas. La molécula de ftalocianina (fig 1.2) forma un macrociclo prácticamente plano, con un sistema de 42 electrones π -conjugados. La presencia de este sistema π -electrón cíclico policonjugado, determina las propiedades ópticas, eléctricas y fotofísicas de estas ftalocianinas. Además de la ftalocianina libre (H_2Ft) se conocen aproximadamente más de 70 derivados metálicos. En las metaloftalocianinas con metal MFt , el anillo macrocíclico es prácticamente plano (con una desviación de la forma plana de no más de 0.3 \AA); por otro lado, poseen estabilidad térmica notable ya que son estables hasta 400 y 500° C . Se ha encontrado, así mismo, la utilidad de las ftalocianinas metálicas como catalizadores redox en una amplia variedad de reacciones químicas [9].

Las ftalocianinas han llamado la atención de igual manera debido a propiedades únicas como conductividad, fotoconductividad, y estabilidad química [10]. Además de sus excelentes propiedades de fotoconductividad; las ftalocianinas presentan una absorción óptica muy intensa en la región visible y por lo tanto pueden ser consideradas como posibles candidatas para amplificación óptica en la región de $600\text{-}700 \text{ nm}$ [10], además de que son buenos materiales para óptica no lineal, lo cual puede ser usado para la construcción de láser orgánicos entre otros dispositivos.

Otra de las propiedades importantes en las ftalocianinas es que como muchos otros macrociclos aromáticos de forma plana, a menudo se ordenan en apilamientos cofaciales, mejor conocidos como apilamientos columnares en cualquiera de sus fases ya sea líquida o

crystalina e incluso en soluciones concentradas [11]; se atribuye a esta propiedad un comportamiento anisotrópico, además de que dada esta arquitectura columnar se tienen prometedoras evidencias para la síntesis de nuevos materiales con excelentes propiedades fotoconductoras de baja dimensionalidad.

Por otra parte el interés sobre estos compuestos se amplió debido al potencial de las ftalocianinas en estudios electroquímicos, ya que algunas de ellas pueden depositarse en películas delgadas para actuar como electrodos semiconductores [12], el análisis de estas películas delgadas de ftalocianinas metálicas demuestran una amplia variedad de propiedades ópticas, eléctricas y fotofísicas además de otras propiedades interesantes.

Finalmente es importante mencionar que el macrociclo ftalocianina recibe gran atención debido a que bajo condiciones óptimas, dichas unidades son precursoras para una clase de “metales moleculares” que incluyen elementos como el Si, Ge, Sn, Al, Ga, Fe, Co, Cr, Ni y Mn principalmente; ampliándose la gama de sus aplicaciones que han pasado de ser usados ampliamente como tintes, pigmentos y catalizadores [13], a ser usados como materiales fotoconductores en procesos de serigrafía [11] o considerarlas como sensores para la construcción de una lengua electrónica que sea capaz de detectar sabores [14].

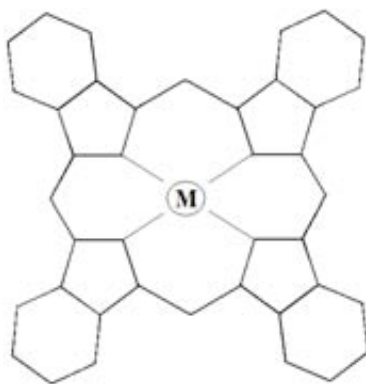


Figura 1.2 Molécula de Ftalocianina

Por otro lado, los complejos macrocíclicos de 16 miembros $M(\text{TAAB})^{+2}$, poseen estructura electrónica deslocalizada. Alrededor del catión macrocíclico, la esfera de coordinación

inmediata al metal es casi plana. Sin embargo, la geometría general del complejo macrocíclico muestra una simetría S_4 en forma de “silla de montar”, descrita matemáticamente como un paraboloides hiperbólico (Figura 1.3). Este tipo de complejos se forman mediante la autocondensación del o-aminobenzaldheido, en presencia de iones metálicos de transición como Ni(II), Co(II) y Cu(II) que tienen la habilidad de actuar como plantillas, para aislar ligantes macrocíclicos. Nelson y Busch [15] han reportado que son compuestos altamente estables a temperatura ambiente, aunque Sheng-Wen Liang y colaboradores [16] establecen estabilidades térmicas en rangos de 200 a 380 °C; por otra parte dependiendo del anión con que se enlacen será la propiedad espectral o magnética que presenten. Por ejemplo para el caso de compuestos $Ni(TAAB)X^2$ se encontró que cuando X^- es ClO_4^- o BF_4^- , presentan una geometría plana cuadrada del níquel, pero cuando X^- es NO_3^- o I^- , los compuestos presentan una geometría tetragonal.

Es en esta parte donde resulta de gran interés el estudio de la incorporación de grupos sustituyentes en el ligante macrocíclico con la posibilidad de usar dichos sistemas en el área de conductividad eléctrica, así en este tipo de reacciones de sustitución química se puede generar una configuración en la que el compuesto resultante sea un posible conductor o un semiconductor con propiedades eléctricas de alto interés en ciertas aplicaciones electrónicas, lo anterior se logra con el conocimiento previo de los iones metálicos que pueden dar esta característica eléctrica, y por supuesto con el conocimiento de caracterización de las especies generadoras, la cual da indicios de la posibilidad de reactividad de dichas especies, para lograr el nuevo compuesto.

En cuanto a sus propiedades se sabe que presentan una marcada anisotropía, además de que en su estructura también se generan apilamientos de los macrocíclicos, incluso estando estos carentes de la alta planaridad que presentan las ftalocianinas. Por otro lado, las propiedades eléctricas de estos complejos varían en un amplio rango dependiendo de la naturaleza del ligante coordinado [17]; dada esta variación, se requiere de algún método que permita la medición de las propiedades eléctricas al cambiar el ligante, este método que normalmente es el de dos o cuatro puntas requiere que el material se presente en forma de pastilla [1], aunque recientes trabajos de investigación han sido orientados a la formación de películas

delgadas, lo anterior debido al espesor considerablemente grande en las pastillas que, puede generar una dispersión en las cargas eléctricas del macrociclo [18].

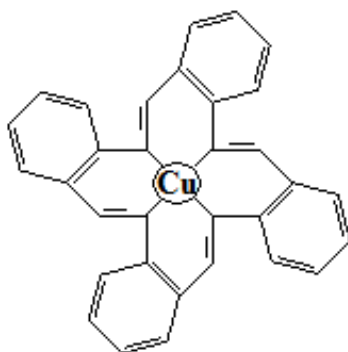


Figura 1.3 Cu (TAAB)(NO₃)₂

Por último se tienen los compuestos tipo Jagüer como el [6, 13-Diacetil-5,14, dimetil-1,4,8,11 Tetraaza ciclotetradeca-4,6,11,13 tetraenato Ni(II)] (Figura 1.4). Estos compuestos presentan una estructura con el ión metálico en un ambiente de cuadro plano, formando complejos estables tanto en ausencia como en presencia del mismo ión. Estos complejos de Jagüer presentan alta transferencia de carga con propiedades interesantes de tipo óptico y electrónico.

Cuando se forman películas delgadas de materiales moleculares a partir de complejos tipo Jagüer muestran en general buenas propiedades ópticas y eléctricas, que pueden conducir a la fabricación de dispositivos semiconductores y de óptica no lineal, como una práctica alternativa a los caros materiales inorgánicos monocristalinos; dada la alta calidad óptica (adecuada transparencia en la región visible del espectro), junto con las propiedades semiconductoras convierte a los complejos tipo Jagüer en interesantes candidatos para satisfacer los requerimientos demandados en aplicaciones de alta tecnología [19].

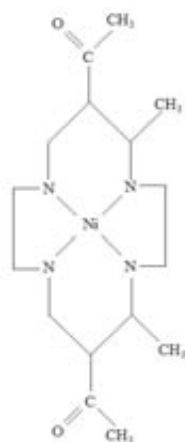


Figura 1.4 Complejo tipo Jagüer

I.3 Películas delgadas de materiales moleculares

En las últimas décadas, las películas delgadas de materiales orgánicos y sus aplicaciones en diversos dispositivos han atraído la atención de investigadores y la industria en general, debido a un bajo costo de fabricación, procesabilidad y fácil diseño [20]. Cuando se presentan sistemas orgánicos con una alta deslocalización de electrones π -conjugados como es el caso de las ftalocianinas, los complejos ciclotetraméricos $M(TAAB)^{+2}$, los complejos Jagüer; todos ellos materiales moleculares, exhiben propiedades eléctricas, ópticas y de óptica no lineal únicas [21], mismas propiedades que pueden ser moduladas tomando ventaja de la capacidad de estos materiales para formar complejos estables con iones metálicos. El auto-ensamble de dos o más de estas unidades macrocíclicas en un arreglo unidimensional puede llevar a tener materiales moleculares con características físico-químicas mejoradas por lo cual surge el alto interés en la preparación de películas delgadas ya que permiten entre muchas otras la evaluación de características tales como conductividad, morfología o índice de refracción del material.

Se pueden preparar materiales moleculares como películas delgadas mediante evaporación al alto vacío o lanzando el material en forma de chorro (spray) [22]. Las películas delgadas de materiales moleculares presentan ciertas formas cristalinas, aunque algunas otras resultan ser amorfas, todo esto dependiendo de la habilidad de apilamiento del material

pero también del proceso de fabricación de la película [20]. Es por ello que incluso teniendo polvos de materiales moleculares que puedan ser amorfos, con un proceso controlado en la fabricación de la película en algunas ocasiones se puede lograr tener una película delgada con estructuras altamente ordenadas; este control en la estructura de la película se vuelve entonces de gran importancia cuando se tiene un material de interés probado ya que las principales propiedades opto-electrónicas como puede ser la fotogeneración de portadores de carga depende altamente del grado de organización molecular.

I.4 Propiedades en materiales moleculares

Las ftalocianinas, los complejos ciclotetraméricos $M(TAAB)^{+2}$, los complejos Jagüer y los nitoprusiatos son macrociclos que pueden generar sólidos moleculares con propiedades que dependen en cierta medida de las propiedades presentes en las unidades que los integran por ejemplo: la polarización electrónica, las bajas temperaturas de fusión y sublimación, baja resistencia y alta compresibilidad. La simetría de los sólidos moleculares la determina la simetría de las moléculas orgánicas poliatómicas que los integran; la baja simetría de las moléculas orgánicas es la principal causa de la pronunciada anisotropía de los materiales moleculares. Debido a esta anisotropía de la red, es que se presenta anisotropía en las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas de los sólidos moleculares, generando con ello, que estos sistemas sean de gran interés en el desarrollo de conductores moleculares. A grandes rasgos; el conocimiento de la anisotropía resultante de los materiales moleculares, permite establecer configuraciones de propiedades de forma tal, que se logre una sinergia y así un material compuesto aplicable de alto interés tecnológico.

I.4.1 Conductividad eléctrica

La conductividad de cualquier material en términos generales es dada, por la presencia de electrones libres, dispuestos a entrar en un movimiento, gracias a una diferencia de potencial que trabaja como la fuerza motriz de dichos electrones. Lo anterior puede explicarse a nivel subatómico como, el cumplimiento de que existan bandas de energía parcialmente llenas en el último nivel de Fermi [2]. El transporte de carga eléctrica es un

material orgánico, depende del número de electrones libres o sitios vacantes (portadores de carga) y su velocidad [23]. La relación entre esas cantidades está dada por la ec. 1.1:

$$\sigma = Ze \eta \mu \dots\dots\dots (1.1)$$

En donde: σ es la conductividad en [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$], Ze es la carga neta de los portadores de carga, η es la concentración de portadores de carga y μ es la movilidad en [cm^{-1}/Vs]. La conductividad representa la carga transportada a través de una unidad de área por segundo por unidad de campo eléctrico aplicado, y esta conductividad es proporcional a la concentración de portadores de carga y a su movilidad.

A la fecha se puede clasificar la conductividad de algunos compuestos representativos orgánicos e inorgánicos como se muestra en la tabla 1.1.

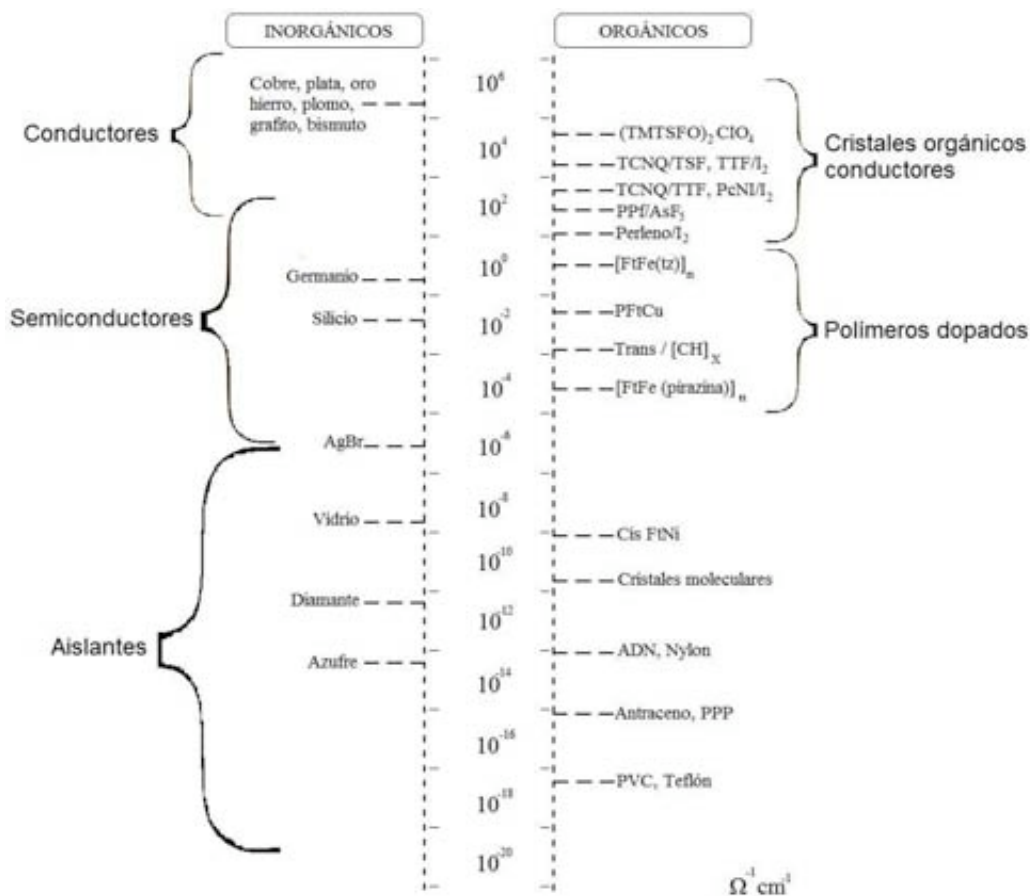


Tabla 1.1 Conductancia diversos materiales orgánicos/inorgánicos

I.4.2 Mecanismos de conducción en materiales moleculares

Una de las propiedades de mayor interés en casi todos los materiales existentes y en nuevos materiales es, como ya se ha mencionado, la conductividad eléctrica. Se sabe que todos los materiales están formados a partir de átomos de diversos elementos y que estos átomos a su vez tienen en sus orbitales electrones; con lo que se puede concluir que todo sólido tiene electrones. Entonces la cuestión importante en lo que se refiere a la conductividad eléctrica es cómo responden estos electrones a un campo eléctrico aplicado. Para abordar este punto es de interés recordar que al combinar orbitales atómicos en una molécula, los nuevos orbitales pueden ser descritos como orbitales moleculares de enlace y anti-enlace; si se extiende este concepto a un sólido en donde la cantidad de átomos es enorme, entonces los orbitales moleculares son modelados como un continuo ya que la separación de energías en el sólido es diminuta, y se le conoce a esto como *banda de energía*. De la misma manera que en moléculas pequeñas, los electrones en los sólidos se asignan a niveles en las bandas de energía, comenzando por el más bajo hasta repartir todos los electrones presentes en el material; el nivel más alto ocupado a cero grados kelvin es llamado nivel de Fermi, a temperaturas mayores que 0 K algunos electrones inmediatamente por debajo del nivel de Fermi se excitarán a niveles ligeramente superiores pero el número de electrones será muy pequeño en comparación con el número de electrones en la banda y por lo tanto se puede decir que los electrones ocupan todos los niveles desde el inferior de la banda hasta el nivel de Fermi. Esto nos conduce a la formación de tres tipos de bandas energéticas, las de valencia o de último orbital molecular ocupado (HOMO) por sus siglas en inglés, bandas de conducción o de primer orbital molecular desocupado (LUMO) por sus siglas en inglés y la diferencia energética entre ambas que puede ser definida como banda prohibida [24].

En un sólido cristalino, los electrones se encuentran repartidos en bandas de energía separadas por regiones de energía llamados bandas prohibidas en las que no existen orbitales electrónicos [22]. Se tiene que el sólido se comporta como un aislante si las bandas permitidas de energía están llenas o vacías ya que no habrá ningún electrón que

pueda moverse debido al campo eléctrico; por otra parte el sólido se comportará como un metal si una o mas bandas están parcialmente llenas, del orden del 10 al 90 por ciento.

Por otra parte, al referirse a semiconductores las bandas formadas por orbitales de enlace (HOMO) o bandas de valencia están completamente llenas, pero se encuentra una diferencia energética pequeña entre las bandas (HOMO) de valencia y (LUMO) conducción; lo que permite a los portadores de carga movilidad y por lo tanto conducción después de aplicar la diferencia energética necesaria para pasar de la banda de valencia a la de conducción [25]. Ahora considerando que de manera práctica la superficie de Fermi divide los estados electrónicos ocupados de los que permanecen libres, entonces la superficie de Fermi en estos semiconductores se encuentra muy cercana a las bandas HOMO.

En el caso de los cristales moleculares orgánicos estos presentan una complicada organización estructural en comparación con los inorgánicos covalentes o iónicos por lo que debe considerarse los tres niveles de organización estructural [23]:

1. Estructura electrónica, (dividida en tres subniveles):
 - a. Los electrones no considerados como electrones de valencia.
 - b. Los electrones σ de valencia molecular, localizados en pares en enlaces covalentes interatómicos.
 - c. En el caso de moléculas orgánicas policonjugadas, los electrones π de valencia (moleculares) deslocalizados sobre la molécula completa o en una parte de ella.
2. Estructura intramolecular.
3. Estructura nuclear intermolecular.

La complejidad de la organización estructural de los cristales moleculares determina la naturaleza de los procesos electrónicos en este tipo de sólidos orgánicos [26]. Es importante mencionar que el dominio de las propiedades moleculares sobre las cristalinas es causado por la débil interacción intermolecular de tipo Van der Waals, que lleva a una tendencia de

localización de portadores de carga y excitaciones en moléculas individuales del cristal. En el caso de materiales amorfos la localización de estos portadores de carga se debe al desorden que presentan los mismos. Como resultado de esto, los sólidos moleculares cristalinos y amorfos, presentan propiedades como la polarización electrónica de subsistemas de red por transportadores de carga y excitones, creándose casi-partículas del tipo polarón. Los efectos de localización manifiestan propiedades de transporte en casi-partículas polarónicas de los cristales moleculares, especialmente en la región de mayor temperatura, por lo que a temperatura ambiente las movilidades de los portadores de carga μ son bajas. Se deduce, con base a lo anterior, que no es posible medir propiedades eléctricas y conductoras con base al modelo convencional de bandas de energía solamente, se debe entonces utilizar alguna aproximación al modelo de “hopping”; el cual ha sido aplicado a la transferencia inelástica de electrones entre dos estados espacialmente localizados [27] o algún otro mecanismo de conducción que explique la conductividad en materiales amorfos. Surge entonces la pregunta de si el modelo de bandas de energía electrónica en un sólido con orden cristalino regular, es válido para explicar el mecanismo de conducción de materiales amorfos; Kittel, C. [22] menciona que en caso de dichos materiales carentes de orden estructural, todavía se presentan bandas permitidas y bandas prohibidas de energía debido a que la forma de la curva de densidad de estados en función de la energía está determinada más intensamente por las configuraciones de los enlaces electrónicos locales, y tanto los electrones como los huecos pueden transportar corriente en un semiconductor amorfo, entonces; los portadores pueden verse dispersados fuertemente por la estructura desordenada de modo que el recorrido libre medio puede a veces ser del orden de la escala del desorden [22].

Se entiende entonces que los materiales amorfos presentan un comportamiento muy semejante al de los semiconductores intrínsecos, con el nivel de Fermi próximo al centro del intervalo prohibido. Se sabe también que el nivel de Fermi surge en presencia de defectos como pudieran ser enlaces colgantes entre otros defectos de estructura y que producen estados localizados en la banda prohibida. Por su parte Mott, N.F. [28] propone que los estados cercanos a los bordes de banda pueden estar localizados y no extenderse a través de todo el sólido.

Entonces es necesario en los materiales moleculares identificar características estructurales intrínsecas al material sintetizado, como son el apilamiento de cadenas unidimensionales, apilamiento regular o amorfo, traslape de orbitales moleculares, entre otros, pertenecientes a las cadenas supramoleculares.

Un profundo conocimiento de las características de los materiales moleculares, se puede alcanzar usando diferentes técnicas de caracterización que permitan identificar propiedades importantes en la microestructura, la composición química, el comportamiento eléctrico, temperaturas de fusión y/o de trabajo entre otras, que pudieran ser de interés para cierto material y sus posibles aplicaciones. Las técnicas de caracterización más representativas en el estudio de los materiales moleculares y que por lo tanto ofrecen una mayor cantidad de información son descritas en el apartado I.5 de este capítulo.

I.5 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización usadas para los materiales moleculares se pueden clasificar en dos grandes ramas, A) la caracterización del material en polvo y B) caracterización del material después de haber sido depositado en película delgada por evaporación térmica.

I.5.1 Caracterización del material molecular en polvo.

La caracterización del material en polvo se estudia principalmente por Espectroscopía Infrarroja, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía de Energía Dispersa y Espectroscopía de Masas.

1.5.1.1 Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja es una técnica de caracterización que trabaja con la parte infrarroja del espectro electromagnético y que se encuentra en el intervalo de longitudes de onda que va desde los 700 nm hasta 1 mm [29].

El espectro electromagnético infrarrojo se puede dividir en tres regiones, el infrarrojo lejano (entre $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ aprox.) se encuentra adyacente a la región de microondas, el infrarrojo medio (entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) es usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional en la técnica de espectroscopía infrarroja y el infrarrojo cercano (entre $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aprox.) encontrándose justo después del rojo en la región visible del espectro [30].

El principio de operación en un espectroscopio de transformada de Fourier se basa en el interferómetro de Michelson cuyo propósito es dividir un haz de luz en dos, para hacer que uno de ellos viaje una distancia diferente que otro; cuando estos dos haces llegan al detector son sumados (se encuentren en fase o no), esta suma constituye un interferograma. Conociendo entonces que un interferograma es una gran suma de señales sinusoidales provenientes de las diferentes longitudes de onda en el infrarrojo medio y de acuerdo con el teorema desarrollado por Fourier que estipula que cualquier función matemática puede ser expresada como una suma de ondas sinusoidales, se obtiene la transformada de Fourier que simplemente calcula el espectro infrarrojo proveniente de las ondas sinusoidales sumadas en el interferograma [31]. En la figura 1.5 se muestra un esquema del funcionamiento del espectrofotómetro IR

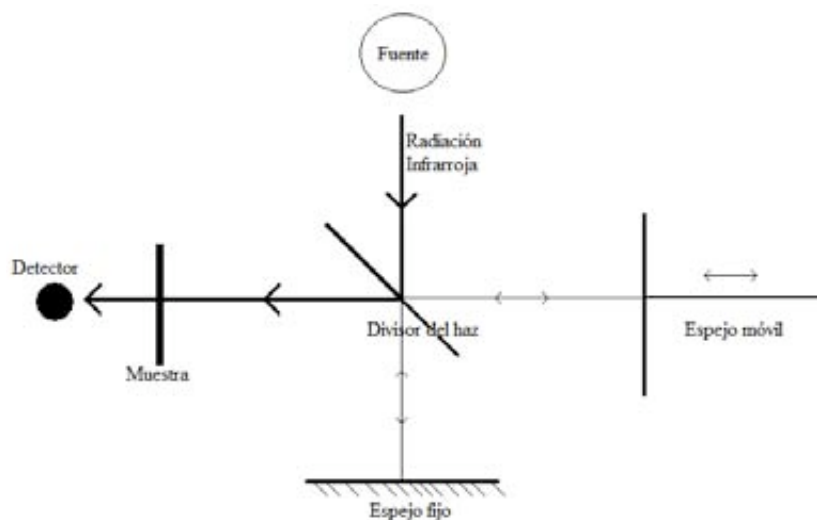


Figura 1.5 Interferómetro de Michelson usado en los espectroscopios IR de transformada de Fourier

Cada frecuencia irradiada por el espectrómetro tiene cierta energía, si esa frecuencia es absorbida por la muestra, significa que la energía contenida en la frecuencia fue transmitida al compuesto e hizo vibrar los átomos en el material ya que estos se encuentran enlazados unos con otros. Solo ciertas vibraciones son permitidas y se conocen como modos normales de vibración; existen diferentes tipos de vibraciones dependiendo de las direcciones de movimiento, estas son las de tensión, flexión o de torsión así la energía en cada vibración permitida depende de la longitud de enlace y la masa de los átomos en los extremos del enlace, por lo tanto ya que las vibraciones dependen del tipo de átomos y de los enlaces que formen, la técnica de espectroscopía infrarroja es útil para identificar diferentes especies químicas [29].

El funcionamiento de esta técnica está limitado a la detección de enlaces covalentes pero esto la hace de gran utilidad para el análisis de materiales orgánicos; finalmente es de importancia observar que en un espectrograma IR el eje x está dado en números de onda con unidades cm^{-1} que es el inverso de la longitud de onda con unidades nm [31], mientras que el eje y es la intensidad del haz transmitido y solo presenta una intensidad relativa sin unidades.

1.5.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica muy versátil para visualizar y analizar las características micro-estructurales de muestras sólidas debido a su elevada resolución y a su gran profundidad de campo, permitiendo diferentes visualizaciones para el estudio tanto de la morfología como de la composición química de la muestra.

Las imágenes entregadas por el MEB se generan por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra. Este barrido es realizado mediante un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie de la muestra en estudio, diversos tipos de señales que captadas con diferentes detectores proporcionan

información acerca de la naturaleza de la muestra, la figura 1.6 muestra un esquema de los componentes en un MEB. Básicamente son tres las señales de alta importancia recolectadas por el MEB, electrones retrodispersados, electrones secundarios y fotones debidos a la fluorescencia de rayos X característicos [32].

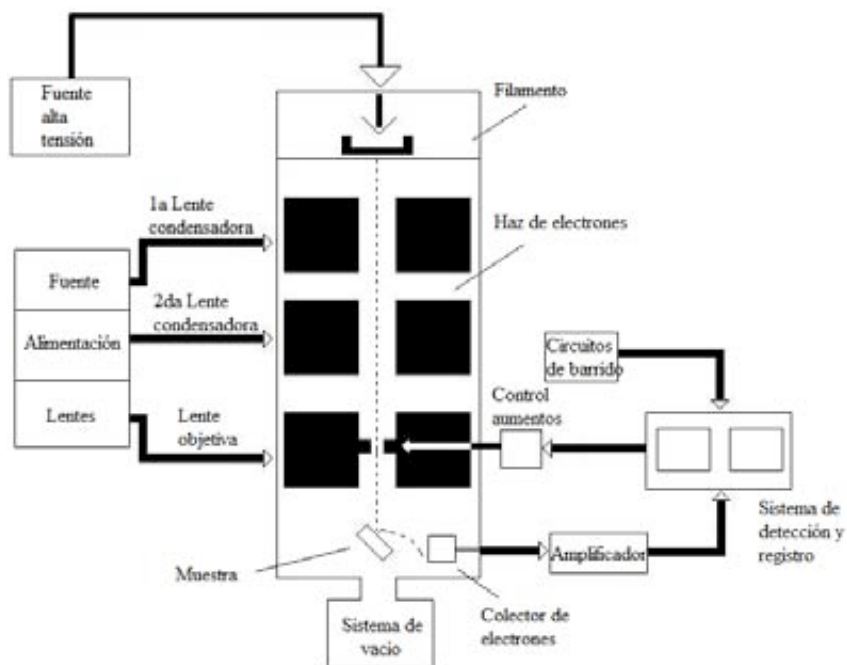


Figura 1.6 Esquema de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra, es decir mediante esta señal se obtiene la imagen más nítida de la superficie del material. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (dependiendo del haz emergente del filamento del microscopio), es decir un choque inelástico ya que cierta energía del electrón ha sido transmitida al material [33].

La señal proveniente de electrones retrodispersados entrega una imagen cualitativa de zonas en el material con distinto número atómico medio. Esta señal está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV (en promedio, dependiendo del detector). Estos electrones proceden en su mayoría del haz

incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones, es decir de un choque elástico ya que el electrón no transmite energía al material [33].

La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material a mayor número atómico mayor intensidad, debido a que el peso del núcleo impide que el haz se transmita y por lo tanto haya una mayor concentración de electrones rebotados. Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química.

1.5.1.3 Espectroscopía de Energía Dispersa (EED)

La técnica de caracterización por espectroscopía de energía dispersa se encuentra como una herramienta integrada al microscopio electrónico de barrido, es de gran utilidad en la caracterización de materiales ya que permite conocer que elementos conforman el material y cuánto hay en proporción a otros elementos presentes, sin una base de comparación previa.

El funcionamiento de la EED está basado en el análisis de los rayos X emitidos por una muestra después de que ésta ha interactuado con el haz de electrones proveniente del microscopio; esta técnica se cimienta en el principio fundamental de que cada elemento de la tabla periódica tiene una estructura atómica única y por lo tanto los rayos X emitidos por éste serán también únicos.

Para producir esta emisión de rayos X característicos de la muestra se hace incidir un haz de alta energía sobre el material en estudio, que golpea a los electrones de capas internas de los átomos; este choque causa que los electrones en capas internas sean expulsados dejando una vacante electrónica que será ocupada por un electrón de capas externas en el átomo, el movimiento de ese electrón desde capas externas hacia capas internas genera los rayos X que serán característicos de cada elemento; finalmente estos rayos X son detectados y analizados en el espectrómetro de energía dispersa del microscopio permitiendo así el análisis elemental del material [33]. El esquema de funcionamiento para el EDD se

encuentra representado en la figura 1.6 dado que el EDD es una técnica complementaria del MEB.

1.5.1.4 Espectroscopía de Masas

La caracterización por espectrometría de masas es de gran utilidad para identificar átomos e isótopos, y determinar la composición química de una muestra, proporciona un alto grado de resolución y por lo tanto ayuda a los análisis de compuestos complejos.

El espectrómetro de masas convierte las moléculas de un material en iones y separa estos iones en función de su proporción de masa y carga [34]. La operación del espectrómetro está dividida en cuatro etapas, la ionización de la muestra en estudio, la aceleración de los iones, la deflexión y la detección [35].

La ionización consiste en golpear los átomos de la muestra hasta remover generalmente un electrón y así formar un ion positivo, generalmente con carga +1 aunque en ocasiones muy especiales se pueden presentar casos +2; en la etapa de aceleración cuando se tienen los iones positivos se les confiere una misma energía cinética a todos; en la deflexión, los iones son sometidos a un campo magnético y por lo tanto son reflejados de acuerdo con su masa, entre más ligeros mayor será su deflexión; finalmente el detector mide la cantidad de deflexión y esto es proporcional a su masa y carga.

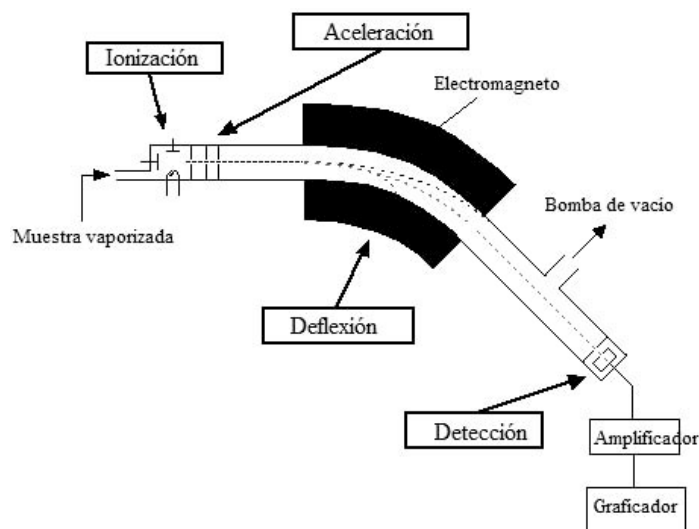


Figura 1.7 Esquema de los componentes principales espectrómetro de masas.

Es muy importante notar que la deflexión de un ion está dada en proporción a la relación masa/carga del mismo, es decir un ion con mayor masa o mayor carga será más desviado, pero si se asume que la gran mayoría de los iones producidos por la etapa de ionización tienen una carga +1 entonces la relación masa/carga será la misma que la masa del ion [35]. En la figura 1.7 se observa que la detección se da sólo para una categoría de iones con cierta masa para cierto campo magnético; esto es utilidad ya que modificando el campo magnético por el cual están pasando los iones se pueden hacer incidir cierto tipo de iones en el detector y de esta manera no solo conocer su masa sino también su cantidad en la muestra [35]. El espectrograma que finalmente se obtiene es una relación masa/carga en el eje x y un porcentaje de presencia para esa relación masa/carga en el eje y.

I.5.2 Caracterización en película delgada de materiales moleculares.

La caracterización de los materiales en película delgada se realizó utilizando las técnicas de Espectroscopía Infrarroja, Microscopía de Fuerza Atómica, Espectroscopía Ultravioleta-Visible, Perfilometría, Elipsometría, Difracción de rayos X y Pruebas eléctricas de voltaje contra corriente.

I.5.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

La caracterización por Microscopía de fuerza atómica es de gran utilidad en la visualización de morfologías superficiales muy pequeñas, ya que puede alcanzar una resolución de hasta 10 pm y, a diferencia de otros microscopios, se pueden microfotografiar muestras en el aire o debajo del agua [36], una de sus grandes ventajas es que debido a que no existe el uso de lentes, los efectos de difracción e interferencia no influyen en la resolución del aparato [37].

El microscopio de fuerza atómica cuenta con diversos modos de trabajo con los cuales se obtiene información diversa; uno de ellos es el modo no-contacto en el cual el microscopio trabaja midiendo las fuerzas atractivas que existen entre una fina punta que se encuentra en cantilever y la muestra; el aparato escanea y arrastra la punta sobre una superficie

determinada de la muestra lo que provoca que la punta en cantilever se flexione; un sistema de láser mide estas flexiones mediante las cuales se genera la imagen topográfica de la superficie, la fig 1.8 muestra un esquema de funcionamiento del MFA en modo no-contacto.

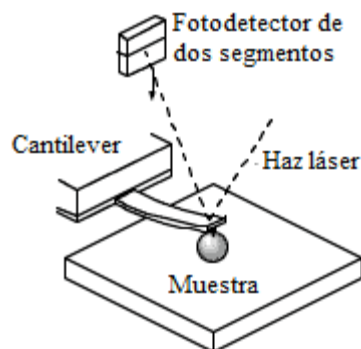


Figura 1.8 Esquema de operación del AFM en modo no-contacto.

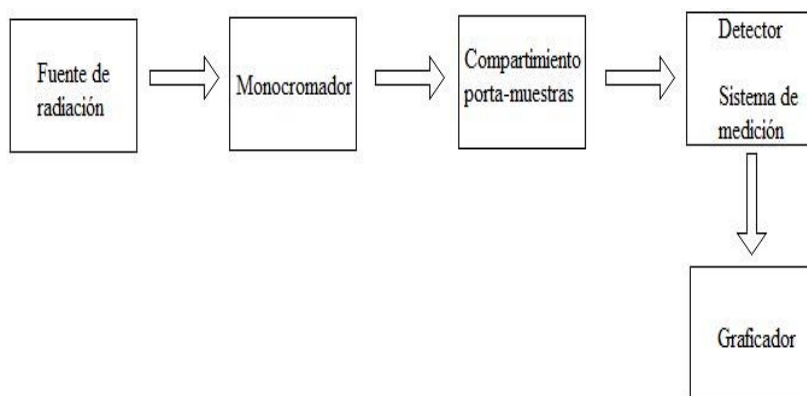
La imagen arrojada por el MFA en modo no-contacto ofrece información topográfica de gran relevancia ya que permite la observación clara de los relieves de la muestra y por lo tanto una excelente estimación de la rugosidad, lo cual es de gran utilidad para las pruebas eléctricas en donde se busca tener un área regular y bien definida de la muestra en estudio.

1.5.2.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

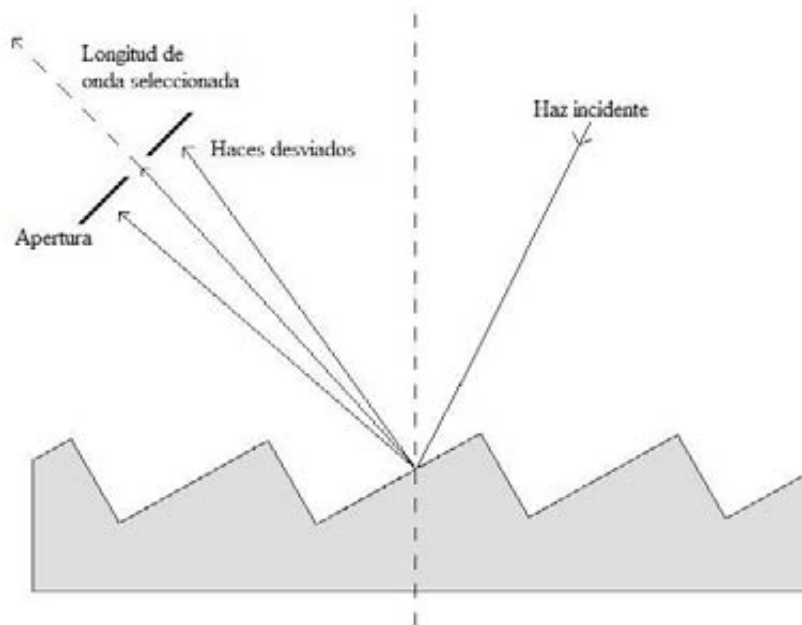
En la caracterización por espectroscopía ultravioleta-visible se usa el espectro electromagnético en el rango de longitudes de onda desde 190 hasta 800 nm [38]; esta técnica es útil para identificar algunos grupos funcionales en diferentes moléculas y para determinar la cantidad de compuestos orgánicos altamente conjugados presentes en la muestra de estudio. Además y debido a que la espectroscopía UV-vis mide la transiciones electrónicas de las moléculas cuando están absorbiendo luz tanto en la región ultravioleta como en la visible es de gran utilidad para determinar la energía de activación óptica en ciertas muestras semiconductoras.

El espectrofotómetro de ultravioleta visible opera con dos fuentes que emiten un haz de luz con longitudes de onda entre 190 y 800 nm, la primera es una lámpara con arco de deuterio que emite para la región ultravioleta (190-380 nm) la segunda es una lámpara

incandescente para las longitudes de onda en el rango visible (380-800 nm); un monocromador separa las diferentes longitudes de onda contenidas en el haz y permite el paso de sólo un haz con una determinada longitud de onda. El haz incide en la muestra la cual permitirá que una cierta cantidad de haz incidente pase a través de ella y otra sea absorbida. En la figura 1.9 a) y b) se muestra el esquema básico del un espectrofotómetro uv/vis y el de un monocromador respectivamente.



a)



b)

Figura 1.9 a) Esquema básico espectrofotómetro b) Principio de operación monocromador.

El detector y sistema de medición miden la intensidad del haz después de haber pasado a través de la muestra I y lo comparan con la intensidad de este mismo haz antes de pasar por la muestra I_0 . La razón I/I_0 es llamada transmitancia (T) y se expresa en porcentaje; por otra parte pueden llevarse a cabo medidas de absorbancia (A) la cual es posible calcular usando el porcentaje de transmitancia medido mediante la ec 1.2 [38].

$$A = -\frac{\ln(\%T)}{\ln(10)} \dots\dots\dots (1.2)$$

Finalmente el espectro que se obtiene es una grafica con el valor de longitud de onda en el eje x, y el porcentaje de transmitancia permitido por la muestra para esa longitud de onda dada en el eje y.

1.5.2.3 Perfilometría

La perfilometría es una técnica de caracterización que se considera bastante útil para la medición del espesor en películas delgadas; el rango de espesores medibles varía con relación al equipo utilizado pero en general se puede definir un rango desde 30 nm hasta el orden de micrómetros [29]. El perfilómetro trabaja con una punta móvil que entra en contacto con la superficie de la muestra, aplicando una fuerza constante y mínima tal que hace el menor daño posible a la muestra en estudio. La punta de trabajo tiene dos movimientos, el movimiento horizontal o barrido y el movimiento vertical de detección. Cuando se lleva a cabo el movimiento de barrido paralelo a la muestra la punta que se encuentra conectada a un sistema electrónico mide los desplazamientos verticales a lo largo de la trayectoria de barrido y de esta manera se determina tanto los cambios de espesor como la rugosidad de la superficie de la muestra en estudio. Para conocer el espesor de una película delgada utilizando el perfilómetro es necesario que la muestra tenga un escalón, es decir un lugar del sustrato en donde no haya sido depositada película para que la punta sea capaz de medir este cambio cuando se haga el barrido y dado este cambio conocer el espesor de la película.

1.5.2.4 Elipsometría

La caracterización por elipsometría se basa en medir el cambio de polarización de un haz de luz después de que ha sido reflejado sobre una muestra de interés. El concepto de luz polarizada se puede definir de la manera más básica como la orientación de todos los fotones que emergen de una fuente de luz en una dirección dada [39].

En la elipsometría se usa una fuente de luz polarizada elíptica, de ahí el nombre de esta técnica de caracterización; esta luz elíptica polarizada es generada cuando un haz de luz polarizada lineal se refleja en una superficie bajo ciertas condiciones y entonces la cantidad de elipsidad que es inducida en el haz que sale de la muestra después de ser reflejado depende de constantes de la superficie en estudio como son constantes ópticas o espesor de la muestra [40].

La técnica permite conocer tanto el espesor de película como el índice de refracción del material, y se convierte en una herramienta muy importante para la caracterización de diversos materiales. Existen elipsómetros de longitud de onda fija o espectroscópicos el caso más sencillo y utilizado es el llamado elipsómetro de anulación (con longitud de onda fija). Es muy utilizado en la industria electrónica para la caracterización de aislantes y semiconductores [29]. Un esquema del elipsómetro de anulación se presenta en la figura 1.10.

El principio básico de operación en un elipsómetro de longitud de onda fija comienza con un haz de luz monocromática colimada, típicamente un láser en la región visible del espectro. Posteriormente se modifica el estado de polarización de este láser por medio de un elemento óptico conocido como polarizador, lo que le confiere al haz un estado de polarización lineal, este pasa después por un compensador. El haz incide sobre la muestra bajo estudio y se refleja; después de la interacción luz-sólido, el estado de polarización cambia y es determinado con el analizador que no es más que otro polarizador que detecta el estado de polarización resultante después de haber interactuado con la muestra para finalmente llegar a un detector [39].

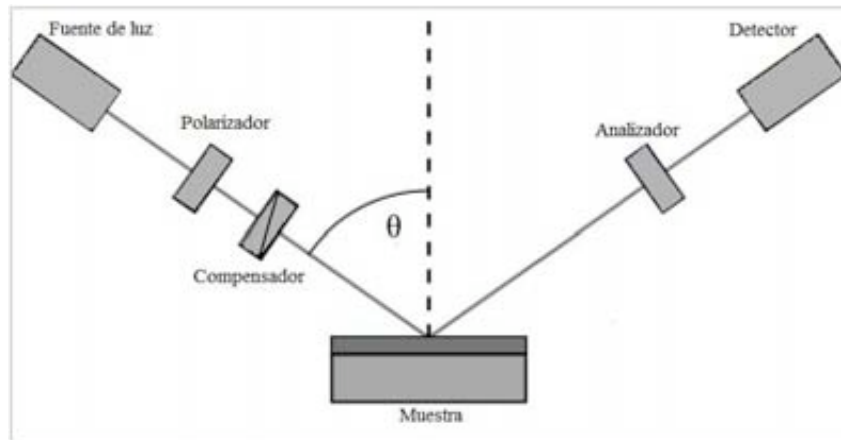


Figura 1.10 Esquema elipsómetro de anulaci3n

Los parámetros obtenidos al hacer una medici3n en un elips3metro de anulaci3n son *delta* (Δ) y *psi* (Ψ) [40]. Delta es la diferencia de fase que se induce por la reflexi3n de la luz sobre la muestra y puede tomar valores entre -180° y 180° , y se encuentra definida por la ec. 1.3

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \dots\dots\dots (1.3)$$

Donde δ_1 es la diferencia de fase entre las componente paralela y perpendicular del haz luz antes de la reflexi3n y δ_2 es la diferencia de fases entre componentes paralela y perpendicular del haz emergente despu3s de la reflexi3n.

Por otro lado la reflexi3n inducirá una reducci3n de amplitud en las componentes de onda paralela y perpendicular, el coeficiente de reflexi3n total para ambas componentes esta definido como la raz3n de la amplitud de onda del haz saliente entre la amplitud del haz entrante, $|R_p|$ es la magnitud de la disminuci3n de amplitud para la componente paralela y $|R_s|$ para la componente la componente perpendicular. De esta manera se tiene que $\tan \Psi$ es el cociente de las magnitudes de los coeficientes de reflexi3n total y puede tomar valores entre 0 y 90° .

$$\tan \Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|} \dots\dots\dots (1.4)$$

Teniendo planteados los parámetros elipsométricos *delta* (Δ) y *psi* (Ψ) se puede escribir la ecuación fundamental de la elipsometría [39].

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \dots\dots\dots (1.5)$$

Se han descrito *delta* (Δ) y *psi* (Ψ) como parámetros elipsométricos, y esto es debido a que son estas cantidades las que los aparatos para caracterización por elipsometría miden al llevar a cabo una prueba [29], pero es necesario plantear la existencia de constantes ópticas *n* y *k* del material. Así pues *n* representa el índice de refracción del un material cualquiera y esta determinado como el cociente de la velocidad de la luz en el vacío entre la velocidad de la luz en el medio de interés.

$$n = \frac{c}{v} \dots\dots\dots (1.6)$$

En general se puede plantear un índice de refracción complejo que nos indica tanto el índice de refracción del material como el coeficiente de extinción *k*, este último indica la velocidad con la que disminuye la intensidad del haz en su trayectoria a través del material.

$$\tilde{n} = n - ik \dots\dots\dots (1.7)$$

Finalmente teniendo los parámetros Ψ y Δ medidos se pueden calcular los valores de las constantes ópticas *n* y *k* ya que existe una correspondencia uno a uno entre los valores de Ψ y Δ que un elipsómetro mide y los valores de las constantes ópticas *n* y *k* del material que se está midiendo para un ángulo de incidencia y longitud de onda fijos [29]. En la practica se tiene disponibles programas de computo que conociendo los datos medidos en el elipsómetro pueden calcular las constantes de interés del material como son el espesor de la película, el índice de refracción, reflectancia y el coeficiente de extinción; aunque debido a

que cada par de valores Ψ , Δ pueden representar un espesor diferente, o un espesor mas un valor periódico, por lo regular se usan técnicas complementarias para saber cual de los espesores que el calculo arroja es el que corresponde al de la muestra en estudio.

1.5.2.5 Difracción de rayos X

Una de las técnicas de caracterización más importantes para la dilucidación de estructuras cristalinas en materiales (cuando existen cristalinidad) es la difracción de rayos X. Los rayos X constituyen una radiación electromagnética con una energía muy alta, lo que permite que las longitudes de onda para este tipo de radiación sean comparables con distancias interatómicas; por lo tanto es una técnica ideal para la identificación de los arreglos estructurales de átomos o moléculas en diversos materiales [29], otra opción es realizar la difracción sobre películas delgadas del material cuya cristalinidad se desconoce, de tal manera que mediante la técnica se obtenga información en cuanto a la apariencia cristalina o amorfa del compuesto.

El principio de funcionamiento del difractómetro de rayos X puede dividirse en tres pasos básicos; la producción de los rayos X, la incidencia del haz con cierto ángulo en la muestra y la detección de puntos de intensidad cuando se cumple la ley de Bragg.

En el primer paso, la producción de radiación X se hace ya sea en tubos de rayos X o por radiación sincrotrónica [41]. Por lo general en equipos comunes que son más extensamente utilizados, se usan tubos que contienen como cátodo un filamento de tungsteno que es calentado por una fuente de voltaje, esto produce un haz de electrones que impactan en un ánodo objetivo enfriado por agua y que puede estar hecho por una amplia cantidad de elementos purificados, cuando se está produciendo esta colisión de electrones con el blanco se genera un espectro continuo de rayos X con longitud de onda característica del material del cual esté hecho el blanco [41]. El blanco más común es el de cobre, cuya emisión está formada por un doblete ($K\alpha$ y $K\beta$) y una longitud de onda de 0.154056 nm [29].

El haz de rayos X emergiendo desde el tubo del difractómetro se hace incidir en la muestra con un cierto ángulo con respecto a la normal del material en estudio, con este mismo ángulo respecto de la normal pero de lado opuesto se ubica el detector para medir la intensidad del haz emergente. Cuando se obedece la ley de Bragg se encontrará una intensidad mayor registrada en el detector; esta ley se cumple cuando los haces difractados por el material tienen interferencia constructiva y entonces se pueden saber distancias entre planos de un material, la figura 1.11 muestra el esquema de incidencia de los haces sobre la muestra en la ley de Bragg.

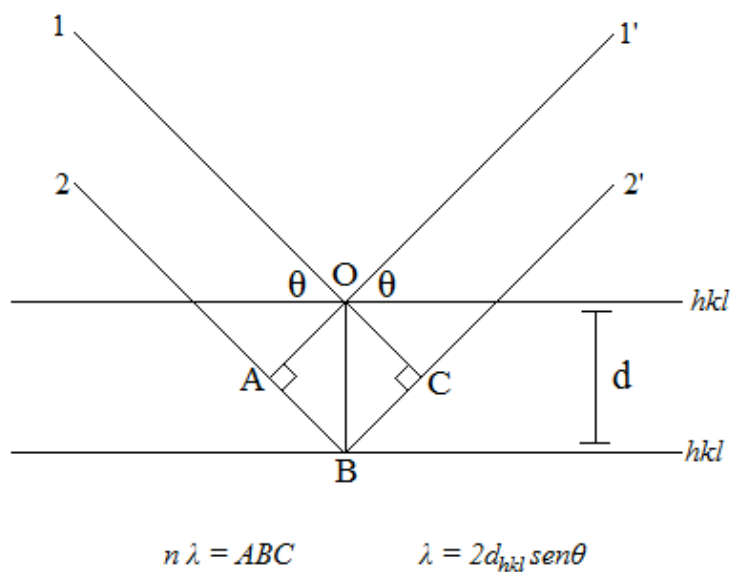


Figura 1.11 Ley de Bragg.

Por último un difractograma entregado por esta técnica consta de valores de los ángulos de incidencia del haz en el eje x, y las intensidades registradas para esos ángulos en el detector en el eje y, lo que permite saber para qué ángulos hubo una interferencia constructiva después de que el material difractara los haces [41].

1.5.2.6 Pruebas de I-V

La evaluación eléctrica de materiales requiere de diversas pruebas para medir importantes características como son capacitancia, impedancia, resistividad entre otras de posible

interés; además de que nos permite ver como estas características propias de cada material pueden cambiar con respecto a temperaturas, deformaciones y/o otras modificaciones micro o macro estructurales que pueda sufrir el material.

Las pruebas de corriente-voltaje sobre película delgada son una parte de la evaluación eléctrica de un material ya que permite conocer la conductividad que el material presenta a diversas temperaturas; y por lo tanto es una herramienta que proporciona datos que permiten dilucidar comportamientos aislantes, semi-conductivos o conductivos en los materiales.

Las pruebas de corriente-voltaje se llevan a cabo en una película delgada del material en estudio que es depositada sobre un sustrato de vidrio al cual con anterioridad se le ha depositado un recubrimiento por evaporación térmica de cromo en ciertas secciones y el cual funcionará como electrodos fig. 1.12. El método empleado es el de dos o cuatro puntos que están directamente relacionados con la colocación de los electrodos en el sustrato.

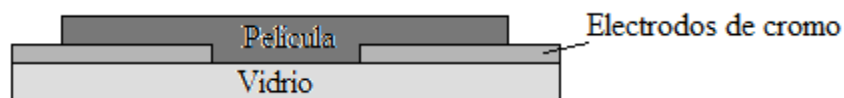


Figura 1.12 Configuración de la película y sus electrodos para pruebas I-V.

La medición se hace aplicando una rampa de voltaje sobre la película para después medir la corriente que pasa a través de ella en una temperatura dada [29]; estos valores son procesados por un sistema de adquisición de datos y almacenados en una computadora, luego se hace variar la temperatura mediante enfriamiento de la cámara por helio líquido o calentamiento de la cámara mediante resistencias eléctricas según sea el caso y se toma otra medición para la nueva temperatura.

Las gráficas obtenidas son múltiples; para cada temperatura se tiene una gráfica de la corriente que circula por el material cuando se le aplica la rampa de voltaje. A partir de estas gráficas es posible obtener la conductividad eléctrica, de la misma manera que la resistencia de los materiales moleculares depositados como película delgada.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

II.1 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar propiedades eléctricas y ópticas en películas delgadas de materiales moleculares formados a partir de macrociclos metálicos: Cu (TAAB)(NO₃)₂, Ni (TAAB)(ClO₄)₂, Ftalocianina de cobalto (II), Ftalocianina de plomo (II), Ftalocianina de fierro (II) y donadores orgánicos; con el fin de hacer una comparación entre sus comportamientos ópticos y eléctricos.

II.2 Objetivos particulares

- ✚ Sintetizar materiales moleculares mediante el método químico de reflujo; formados a partir de aceptores electrónicos: Nitrato de [tetraabenzob(f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II, [Tetraabenzob(f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadecino] perclorato de níquel II, Ftalocianina de cobalto (II), Ftalocianina de plomo (II), Ftalocianina de fierro (II) y donadores electrónicos del tipo orgánico con la finalidad de llevar a cabo su estudio micro-estructural y realizar depósito en película delgada.
- ✚ Llevar a cabo la caracterización química y estructural de cada uno de los materiales moleculares sintetizados por medio de: Espectroscopía infrarroja (IR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Energía Dispersa (EED) y Espectrometría de Masas, con el fin de obtener la composición química y estructural de cada material y la factibilidad de depósito en película delgada por evaporación térmica.

- ✚ Preparar películas delgadas de los materiales sintetizados mediante evaporación térmica al vacío sobre sustratos de vidrio corning, vidrio corning con electrodos de cromo, obleas de silicio y contacto conductor de óxido de indio, para su posterior caracterización microestructural, óptica y eléctrica.
- ✚ Caracterizar las películas delgadas, mediante: Elipsometría, Perfilometría, Espectroscopía infrarroja (IR), Difracción de rayos X y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), con el fin de identificar la estabilidad química del material después de la evaporación además de conocer el espesor, topografía, rugosidad, cristalinidad en la película e índice de refracción del material.
- ✚ Obtener las propiedades ópticas de los materiales sintetizados utilizando la Espectroscopía ultravioleta-visible para su posterior análisis y obtención de energía de activación óptica.
- ✚ Obtener las propiedades eléctricas de los materiales sintetizados realizando mediciones de corriente-voltaje a diferentes temperaturas para su posterior análisis y obtención de energía de activación eléctrica.
- ✚ Llevar a cabo un estudio comparativo de las energías de activación eléctricas y las energías de activación ópticas de los materiales, con el fin de obtener el mecanismo de transporte de cargas eléctricas en cada Material Molecular sintetizado.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

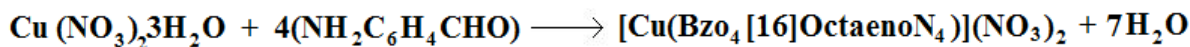
III.1 Generalidades

Todos los reactivos: o-amino benzaldehido, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$; nitrato de cobre (II) trihidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; nitrato de níquel (II) hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; perclorato de sodio, NaClO_4 ; piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; anhídrido trifluorometansulfónico, $\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_5\text{S}_2$; alilamina, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$; piridina trifluorometansulfonada, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSO}_2\text{F}_3$; diclorometano, CH_2Cl_2 ; Ftalocianina de cobalto (II), $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Co}$; Ftalocianina de plomo (II), $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Pb}$; Ftalocianina de fierro (II), $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Fe}$; Ftalocianina de níquel (II), $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Ni}$; 1,4 Fenilendiamina, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$; fueron adquiridos en Aldrich Chemical Co., Inc: a menos que se especifique otra cosa. Los reactivos fueron utilizados sin purificación posterior.

III.2 Síntesis de aceptores inorgánicos

III.2.1 Nitrato de [tretrabenzo(b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II; $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cu}$

Síntesis del nitrato de [tretrabenzo(b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II al cuál se refiere en apartados posteriores como $\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{NO}_3)_2$ (Compuesto A) a partir de la reacción entre o-amino benzaldehido y nitrato de cobre.

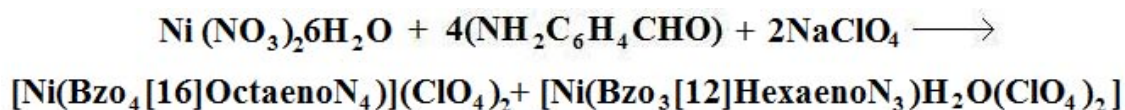


Se disolvió por separado durante media hora, una solución de 0.29 gr (0.024 moles) de o-amino benzaldehido fresco de color amarillo tenue, en 4 ml de etanol absoluto y se calentó a reflujo con agitación. Por otro lado se preparó una solución de nitrato de cobre II

adicionando 0.145gr (0.006 moles) en 3 ml de etanol absoluto y se agregó a la primera solución. La solución cambió inmediatamente de amarillo pálido a rojo-café; esta última solución fue puesta a reflujo por espacio de una hora. Finalmente la solución se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y purificó. Se obtuvo un producto cristalino color verde oscuro que se lavó con etanol absoluto y éter y se secó al vacío con P₄O₁₀.

III.2.2 [Tetrabenzó [b,f,j,n] [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadecino] perclorato de níquel II; C₂₈H₂₀N₄Cl₂O₈Ni

Síntesis del [tetrabenzó [b,f,j,n] [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadecino] perclorato de níquel II al cuál se refiere en apartados posteriores como Ni(TAAB)(ClO₄)₂ (Compuesto B) a partir de la reacción entre o-amino benzaldehido, nitrato de níquel y perclorato de sodio



Una solución de 0.29g (0.024 moles) de o-aminobenzaldehido fresco, con 4ml de etanol absoluto fue calentada a reflujo con agitación, posteriormente se adicionó una solución etanólica (3ml) de 0.174g (0.006 moles) de nitrato de níquel (II) hexahidratado; la solución cambió de amarillo pálido a café oscuro y después de aproximadamente 1 hora, cambió a un producto anaranjado. La solución se mantuvo agitando y en reflujo por 7 horas, después de este tiempo fue enfriada y filtrada, el producto fue aislado y lavado con etanol para posteriormente ser secado al vacío con CaCl₂.

El producto anaranjado fue disuelto en 2.5ml de agua destilada a temperatura ambiente y con una solución acuosa de perclorato de sodio (0.2g en 1 ml de agua); se produjo un precipitado rojo brillante después de la agitación. La solución fue filtrada, el producto lavado con agua, purificado y secado al vacío con CaCl₂.

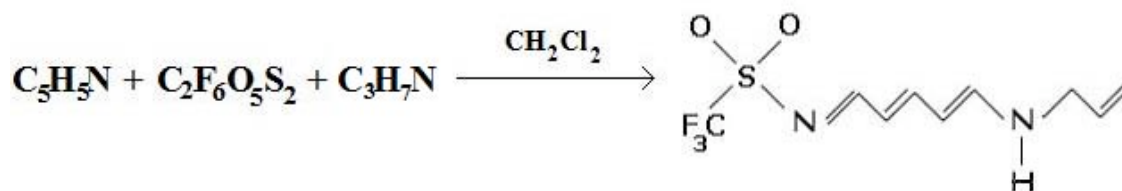
III.3 Síntesis de donadores orgánicos

El método general usado para la síntesis de ambos donadores orgánicos (Compuesto 1) 1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno y (Compuesto 2) 1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4' dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno fue el planteado por Moya M. M. [42].

Se hicieron reaccionar cantidades estequiométricas exactas de piridina y anhídrido trifluorometansulfónico disueltas en diclorometano a -30°C bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se observó la formación de una sal blanca (Trifluorometansulfonato de N-trifluorometansulfonilpiridonio) sumamente higroscópica; a esta suspensión se le adicionó alilamina, la cual fue previamente disuelta en diclorometano; se mantuvieron la temperatura a -30°C y la atmósfera de nitrógeno. El curso de las reacciones y la identidad de los productos formados fueron monitoreados por medio de cromatografía en capa fina (CCF). Cuando se confirmó la desaparición de la amina, se procedió a aislar los productos obtenidos.

III.3.1 1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno; $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_2\text{F}_3$

Síntesis del 1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno al cuál se refiere en apartados posteriores como (1), a partir de la reacción del método Moya M. M. [42].

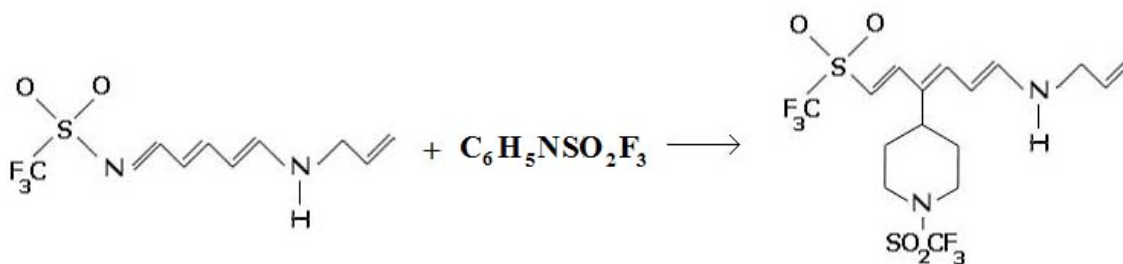


Posterior al procedimiento de reacción el producto se dejó calentar hasta alcanzar la temperatura ambiente, se filtró para eliminar partículas del material que fueran insolubles y se concentró hasta obtener una solución aceitosa de color amarillo oscuro a rojo intenso. Posteriormente el producto se lavó seis veces con hexano y se purificó. El compuesto es

estable al aire y a la humedad, es soluble en disolventes orgánicos polares e insoluble en agua y en disolventes no polares como el hexano.

III.3.2 1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4'-dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno; C₁₆H₂₀N₂S₂O₄F₆

Síntesis del 1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4'-dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno al cuál se refiere en apartados posteriores como (2) a partir del Trieno (1) sintetizado por del método Moya M. M. [42] y piridina trifluorometansulfonada.



El 1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno se hizo reaccionar en presencia de piridina trifluorometansulfonada con cantidades estequiométricas exactas, posteriormente el producto se filtró y se concentró hasta obtener una solución aceitosa de color oscuro, se lavó seis veces con hexano y se purificó. El compuesto es estable al aire y a la humedad.

III.4 Síntesis de Materiales Moleculares

Los materiales fueron sintetizados mediante el método químico del reflujo haciendo siempre reaccionar un donador orgánico y un aceptor inorgánico. La primera familia de materiales moleculares está conformada por compuestos sintetizados a partir de algún complejo ciclotetramérico de base Schiff-metal (II); referido como M(TAAB) y alguno de los dos trienos, el método para la síntesis de estos compuestos está descrito en los puntos III.4.1 a III.4.4.

La segunda familia se conforma por materiales sintetizados a partir de alguna Ftalocianina metálica y 1,4 Fenilendiamina, el método para la síntesis de estos compuestos está descrito en los puntos III.4.5 a III.4.8.

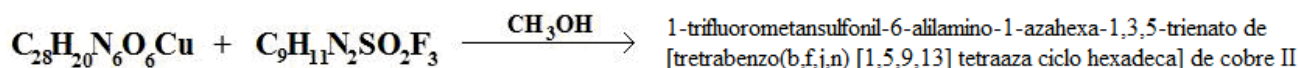
Para la identificación rápida de los materiales se asignan letras a los aceptores inorgánicos y números a los donadores orgánicos, la tabla 3.1 muestra esta asignación.

Aceptores inorgánicos	Letra	Donadores orgánicos	No.
Nitrato de [tretrabenzob(f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II	A	1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno	1
Perclorato de [Tetrabenzob(f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadecino] de níquel II	B	1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4'-dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno	2
Ftalocianina de cobalto (II)	C	1,4 Fenilendiamina	3
Ftalocianina de plomo (II)	D		
Ftalocianina de fierro (II)	E		
Ftalocianina de níquel (II)	F		

Tabla 3.1 Asignación de claves para materiales moleculares

III.4.1 Material A-1

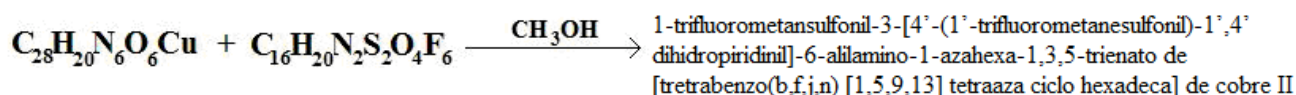
Síntesis del 1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trienato de [tretrabenzob(f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II al cual se refiere en apartados posteriores como Material A-1 a partir de la reacción entre $\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{NO}_3)_2$ (A) y Trieno (1).



Se disolvieron 0.168 g (0.00028 moles) de Cu(TAAB)(NO₃)₂ (A) en 20 ml de metanol y se dejaron en agitación por 20 minutos, pasado este tiempo se agregó a la primera solución 0.3 g (0.001189 moles) de Trieno (1) y se mantuvo en agitación durante 20 minutos más, posteriormente se colocó esta solución a reflujo durante 72 horas. Al cabo de este tiempo la solución se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y se purificó. Se obtuvo un polvo fino de color negro.

III.4.2 Material A-2

Síntesis del 1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4'-dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trienato de [tretrabenzob(f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II al cual se refiere en apartados posteriores como Material A-2 a partir de la reacción entre Cu(TAAB)(NO₃)₂ (A) y Trieno (2).

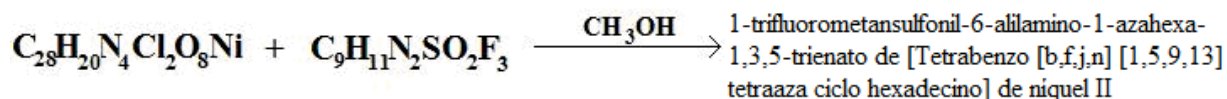


Se disolvieron 0.168 g (0.00028 moles) de Cu(TAAB)(NO₃)₂ (A) en 20 ml de metanol y se dejaron en agitación por 20 minutos, pasado este tiempo se agregó a la primera solución 0.4 g (0.00088 moles) de Trieno (2) y se mantuvo en agitación durante 20 minutos más, posteriormente se colocó esta solución a reflujo durante 72 horas. Al cabo de este tiempo la solución se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y se purificó. Se obtuvo un polvo fino de color negro.

III.4.3 Material B-1

Síntesis del 1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trienato de [Tetrabenzob(f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadecino] de níquel II al cual se refiere en apartados

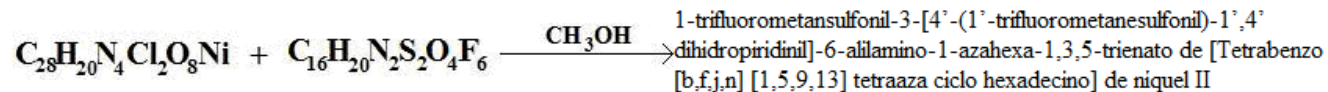
posteriores como Material B-1 a partir de la reacción entre Ni(TAAB)(ClO₄)₂ (B) y Trieno (1).



Se disolvieron 0.168 g (0.00025 moles) de Ni(TAAB)(ClO₄)₂ (B) en 20 ml de metanol y se dejaron en agitación por 20 minutos, pasado este tiempo se agregó a la primera solución 0.284 g (0.00125 moles) de Trieno (1) y se mantuvo en agitación durante 20 minutos más, posteriormente se colocó esta solución a reflujo durante 72 horas. Al cabo de este tiempo la solución se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y se purificó. Se obtuvo un polvo fino de color grisáceo.

III.4.4 Material B-2

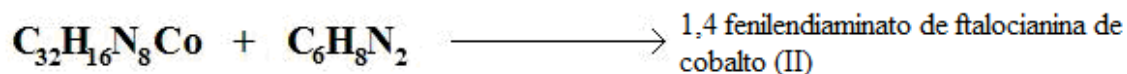
Síntesis del 1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4'-dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trienato de [Tetrabenzo [b,f,j,n] [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadecino] de níquel II al cual se refiere en apartados posteriores como Material B-2 a partir de la reacción entre Ni(TAAB)(ClO₄)₂ (B) y Trieno (2).



Se disolvieron 0.168 g (0.00025 moles) de Ni(TAAB)(ClO₄)₂ (B) en 20 ml de metanol y se dejaron en agitación por 20 minutos, pasado este tiempo se agregó a la primera solución 0.3 g (0.0006659 moles) de Trieno (2) y se mantuvo en agitación durante 20 minutos más, posteriormente se colocó esta solución a reflujo durante 72 horas. Al cabo de este tiempo la solución se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y se purificó. Se obtuvo un polvo fino de color negro.

III.4.5 Material C-3

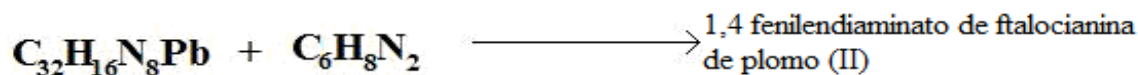
Síntesis del 1,4 fenilendiaminato de ftalocianina de cobalto (II) al cual se refiere en apartados posteriores como Material C-3 a partir de la reacción entre Ftalocianina de cobalto (II) (C) y 1,4 Fenilendiamina (3).



Se disolvieron 0.5018 g (0.000878 moles) de Ftalocianina de cobalto (II) (C) y 0.5012 g (0.0046 moles) de 1,4 Fenilendiamina (3) en 35 ml de agua destilada y se dejaron en agitación por 20 minutos, posteriormente se colocó la solución a reflujo durante 72 horas. Al cabo de este tiempo la solución se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y se purificó. Se obtuvo un polvo fino de color azul.

III.4.6 Material D-3

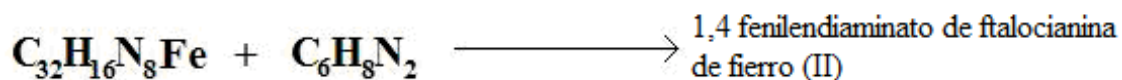
Síntesis del 1,4 fenilendiaminato de ftalocianina de plomo (II) al cual se refiere en apartados posteriores como Material D-3 a partir de la reacción entre Ftalocianina de plomo (II) (D) y 1,4 Fenilendiamina (3).



Se disolvieron 0.5020 g (0.000697 moles) de Ftalocianina de plomo (II) (D) y 0.5010 g (0.0046 moles) de 1,4 Fenilendiamina (3) en 35 ml de agua destilada y se dejaron en agitación por 20 minutos, posteriormente se colocó la solución a reflujo durante 72 horas. Al cabo de este tiempo la solución se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y se purificó. Se obtuvo un polvo fino de color azul.

III.4.7 Material E-3

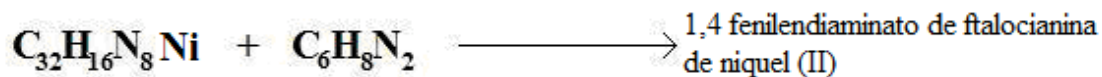
Síntesis del 1,4 fenilendiaminato de ftalocianina de hierro (II) al cual se refiere en apartados posteriores como Material E-3 a partir de la reacción entre Ftalocianina de fierro (II) (E) y 1,4 Fenilendiamina (3).



Se disolvieron 0.5018 g (0.000882 moles) de Ftalocianina de fierro (II) (E) y 0.5014 g (0.0046 moles) de 1,4 Fenilendiamina (3) en 35 ml de agua destilada y se dejaron en agitación por 20 minutos, posteriormente se colocó la solución a reflujo durante 72 horas. Al cabo de este tiempo la solución se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y se purificó. Se obtuvo un polvo fino de color verde.

III.4.8 Material F-3

Síntesis del 1,4 fenilendiaminato de ftalocianina de níquel (II) al cual se refiere en apartados posteriores como Material F-3 a partir de la reacción entre Ftalocianina de níquel (II) (F) y 1,4 Fenilendiamina (3).



Se disolvieron 0.5018 g (0.000878 moles) de Ftalocianina de níquel (II) (F) y 0.5012 g (0.0046 moles) de 1,4 Fenilendiamina (3) en 35 ml de agua destilada y se dejaron en agitación por 20 minutos, posteriormente se colocó la solución a reflujo durante 72 horas. Al cabo de este tiempo la solución se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y se purificó. Se obtuvo un polvo fino de color blanco.

III.5 Instrumentación para caracterización de Materiales Moleculares

Los espectros de infrarrojo de materiales en polvos se llevaron a cabo en un espectrofotómetro marca: *Bruker* modelo: *Tensor 27*, empleando pastillas de KBR para muestras sólidas, en la región de 4000 a 300 cm^{-1} , con resolución de 8 cm^{-1} .

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido y el análisis de espectroscopía de energía dispersa se realizaron en un microscopio electrónico de barrido marca: *Leica Cambridge* modelo: *Stereoscan 440* con un sistema acoplado de microanálisis (EDS AN 10000 Link Analytical), utilizando un voltaje de 20kV y una distancia focal de 25mm para todas las muestras.

Para la espectrometría de masas los experimentos de impacto electrónico se efectuaron en un espectrómetro marca: *Jeol* modelo: *JMS-AX505HA*, a 70 eV, mientras que los de bombardeo de átomos rápidos (FAB) se realizaron en un espectrómetro marca: *Jeol* modelo: *JMS-SX102A*, operando a un voltaje de 10 Kv, con átomos de xenón de 6KeV.

III.6 Preparación de películas delgadas

III.6.1 Preparación de sustratos

La preparación de los sustratos sobre los que se deposita el material es de gran importancia, debido a que se requiere un mínimo nivel de impurezas que puedan afectar a las mediciones ópticas y eléctricas en los Materiales Moleculares; los apartados III.6.1.1 a III.6.1.4 indican la aplicación de cada sustrato y el método seguido para su preparación previa al depósito.

III.6.1.1 Sustrato contacto-conductor de óxido de indio

El sustrato contacto-conductor de óxido de indio es utilizado para pruebas de óptica no lineal en Materiales Moleculares. Debido a la limpieza con la que son provistos por el fabricante y a la delicadeza de la película de óxido de indio, su preparación se realizó en

tres pasos, a) corte del material en rectángulos de 1 cm de ancho por 2.5 cm de largo, b) remoción de los posible restos del corte mediante soplado con pistola de nitrógeno, c) prueba de conductividad eléctrica con multímetro para verificar el lado sobre el que se encontraba la película de óxido de indio.

III.6.1.2 Sustrato obleas de silicio

Los sustratos de obleas de silicio son utilizados para mediciones de espectrometría infrarroja, microscopía de fuerza atómica y elipsometría. Su preparación fue realizada en tres pasos, a) corte del material en rectángulos de 1 cm de ancho por 2.5 cm de largo, b) enjuague en “solución P” durante cuatro minutos para remover el óxido silicio formado en la superficie de la oblea c) secado mediante soplado con pistola de nitrógeno.

III.6.1.3 Sustrato vidrio corning 7059

Los sustratos de vidrio corning 7059 son utilizados para mediciones de espectrometría ultravioleta-visible, perfilometría y difracción de rayos X. Su preparación fue realizada en tres pasos, a) corte del material en rectángulos de 1 cm de ancho por 2.5 cm de largo, b) seis lavados ultrasónicos; se comenzó con un lavado de cinco minutos con los sustratos sumergidos en triclorometano, se retiró el triclorometano y se sumergieron en acetona y se hizo otro lavado de cinco minutos; este procedimiento se llevó a cabo seis veces alternando entre triclorometano y acetona, finalmente se hizo un lavado con metanol para eliminar cualquier traza de grasa o agentes externos, c) secado mediante soplado con pistola de nitrógeno.

III.6.1.4 Sustrato vidrio corning 7059 con electrodos de cromo

Los sustratos de vidrio corning 7059 con electrodos de cromo son utilizados para mediciones eléctricas de corriente contra voltaje por el método de dos puntas. La preparación del vidrio corning 7059 fue hecha como se describió en el apartado III.6.1.3 y

el depósito de los electrodos de cromo sobre el vidrio fue hecho mediante el método de evaporación a bajas presiones descrito en el apartado III.6.3

III.6.2 Evaporación de películas delgadas

La evaporación de los Materiales Moleculares fue hecha con la misma metodología para todos los compuestos sintetizados, y el depósito fue simultáneo en todos los sustratos. El método de evaporación térmica al alto vacío seguido para este trabajo, se describe a continuación.

La evaporación se llevo a cabo en un equipo de alto vacío con las siguientes características:

- 1) Cámara de alto vacío con campana de cristal.
- 2) Bomba difusora.
- 3) Bomba mecánica.
- 4) Crisoles de tungsteno.
- 5) Fuente eléctrica trifásica 24 voltios y 10 amperes temperatura de trabajo máxima de 900 °C.
- 6) Vacío máximo alcanzado 1×10^{-4} Tors.

La figura 3.1 muestra un esquema de la evaporadora de alto vacío.

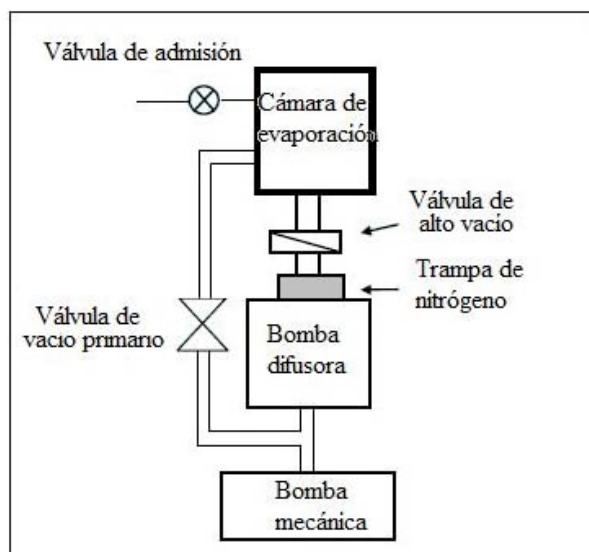


Figura 3.1 Esquema de componentes básicos evaporadora de alto vacío

La preparación de las películas se llevó a cabo en siete instrucciones, y se repitió el procedimiento para cada material.

- 1) Limpieza de la cámara de vacío y colocación del Material Molecular en el crisol de tungsteno.
- 2) Posicionamiento de los sustratos con un ángulo de no más de 20° con respecto a la normal de salida del crisol.
- 3) Realizar vacío primario mediante la bomba mecánica.
- 4) Después de alcanzado vacío primario, crear un alto vacío mediante la bomba difusora.
- 5) Al alcanzar vacío de 1×10^{-4} Tors, encender la fuente eléctrica y aumentar el amperaje lentamente.
- 6) Supervisar que se llevara a cabo la evaporación mediante los medidores de presión y visualmente, al detectar depósito sobre los sustratos.
- 7) Apagar la fuente eléctrica, y después de un tiempo para permitir el enfriamiento, permitir la entrada de aire para retirar los sustratos.

III.6.3 Preparación de películas delgadas para mediciones eléctricas por el método de dos puntas

Tanto la correcta colocación de los electrodos como la preparación adecuada de la película para la medición eléctrica, son de relevante importancia para tener certeza en la confiabilidad de los parámetros obtenidos, que resultará en un cálculo correcto de la energía de activación eléctrica.

El depósito de cromo se realiza con el fin de que estos electrodos sean utilizados como punto de anclaje para la colocación de los dos puntos utilizados por este método de medición eléctrica; ya que la colocación de los dos puntos directamente sobre la película del material, además de ser mas complicada y frágil, no proporciona una alta confiabilidad en los parámetros medidos.

Utilizando vidrio corning 7059 limpio (apartado III.6.1.3) se realizó un depósito de cromo con el fin de utilizarlo como electrodo en la película delgada del Material Molecular; el depósito de cromo se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita en el punto III.6.2 utilizando adicionalmente un sistema de control que monitoreaba el espesor de la película de cromo depositada en tiempo real.

Para obtener depósito de cromo en forma de electrodos en el sustrato de vidrio corning, se colocó en una rejilla con el fin de tener un área definida en donde el cromo no se depositara. La figura 3.2 muestra un esquema de la colocación y la evaporación del cromo sobre el vidrio corning

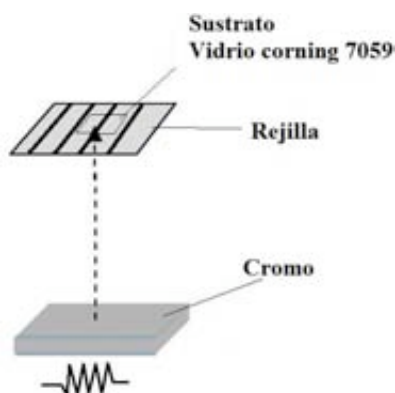


Figura 3.2 Esquema del depósito de electrodos de cromo sobre vidrio

Posterior al depósito de cromo, se depositó la película del Material Molecular como se indica en el apartado III.6.2 y se continuó con la colocación de los alambriillos en los electrodos de cromo; para este punto se utilizó pintura de plata que pega los alambriillos de cobre sobre el cromo, cabe destacar que la combinación de cromo-plata-cobre no afecta en las mediciones, dado que la película es mucho menos conductiva que estos tres materiales utilizados como electrodos. La configuración final de la película con electrodos, preparada para mediciones I-V es mostrada en la figura 3.3.

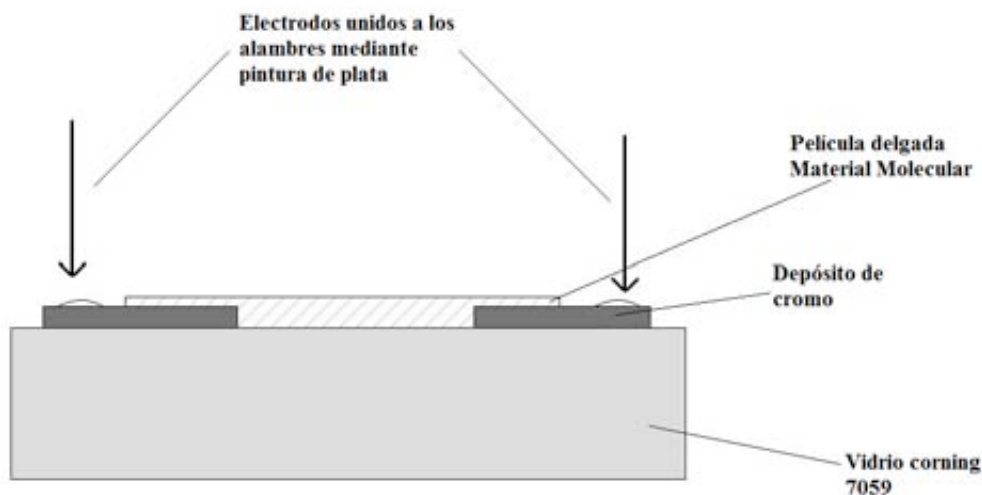


Figura 3.3 Configuración final de la película con electrodos preparada para mediciones I-V

III.7 Instrumentación para caracterización de películas delgadas de Materiales Moleculares

Los espectros de infrarrojo de materiales en películas delgadas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro marca: *Nicolet* modelo: 205, empleando como sustrato obleas de silicio, en la región de 4000 a 300 cm^{-1} , con resolución de 8 cm^{-1} .

Las micrografías de fuerza atómica se llevaron a cabo en un microscopio de fuerza atómica marca: *Jeol* modelo: *JSPM-4210* con modo de trabajo: *Tapping (AFM)* y punta *NSCIS (non-contact silicon cantilevers)*.

Los espectros de ultravioleta-visible de películas delgadas fueron hechos en un espectrofotómetro marca: *Unicam* modelo: *UV300*, empleando como sustrato vidrio Corning 7059, en la región de 190 a 1100 nm , con resolución de 0.5 nm .

La perfilometría se llevo a cabo en un perfilómetro marca: *Dektak* modelo: *IIA*, empleando como sustrato vidrio Corning 7059.

La elipsometría se llevo a cabo en un elipsómetro marca: *Gaertner Scientific Corporation* modelo: *L117*, con láser He-Ne operando a 630nm, empleando como sustrato obleas de silicio.

El análisis por difracción de rayos X fue hecho por la técnica de θ - 2θ con un difractómetro marca: Siemens modelo: D500 usando radiación Cu $K\alpha_1$ ($\lambda=0.15405$ nm), empleando como sustrato vidrio Corning 7059

Las mediciones de conductividad eléctrica por el método de las dos puntas fueron hechas en un sistema automatizado mediante una interfaz IEEE 488 (GPIB) que controla tanto una fuente de voltaje DC (Keithley K-230) como un picoamperímetro (Keithley K-485). La adquisición de datos para I-V se realizó mediante un programa elaborado por el Dr. J Fandiño en el software LabView ® para Windows, con el cual se almacenan los datos en la PC para su procesamiento [29].

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Introducción

Para exponer y discutir los resultados obtenidos en este trabajo se plantean dos diagramas de flujo, el primero de ellos representa el proceso llevado a cabo para obtener los Materiales Moleculares en polvo y los resultados obtenidos de su caracterización (figura 4.1), el segundo muestra el proceso seguido para la preparación de películas delgadas de los Materiales Moleculares y su caracterización (figura 4.2). Estos diagramas permiten un seguimiento de cada una de las etapas del proceso así como la información relevante que esta otorgue.

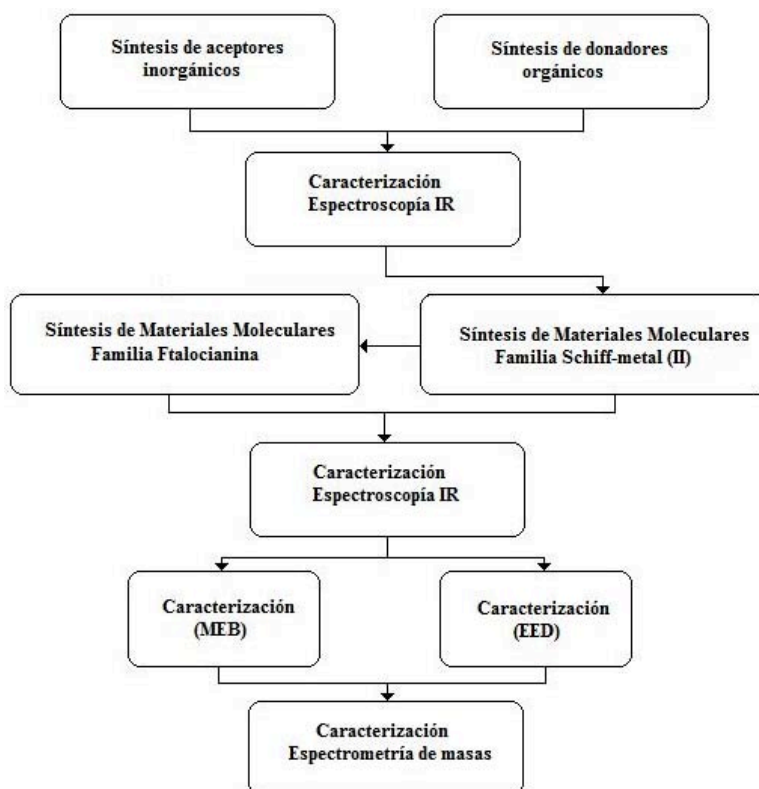


Figura 4.1 Diagrama de flujo Materiales Moleculares en polvos

Acorde con la figura 4.1 la primera etapa consiste en la síntesis tanto de aceptores inorgánicos como de donadores orgánicos, seguida de una caracterización por espectroscopía IR para identificar bandas de interés y relacionarlas con las bandas reportadas en la literatura. Los donadores y aceptores sintetizados sirven como precursores para la síntesis de Materiales Moleculares de la familia Schiff-Metal (II). A la par son sintetizados los Materiales Moleculares de la familia de las Ftalocianinas; posteriormente ambas familias son sometidas a una caracterización por espectroscopía IR con el fin de identificar las bandas de interés y compararlas con las bandas en precursores; si los materiales presentan bandas características de los grupos funcionales se procede a caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersa (EED), para determinar la morfología del material y conocer su composición química. Finalmente se lleva a cabo la caracterización por espectrometría de masas, que permite la obtención del peso molecular del Material Molecular sintetizado.

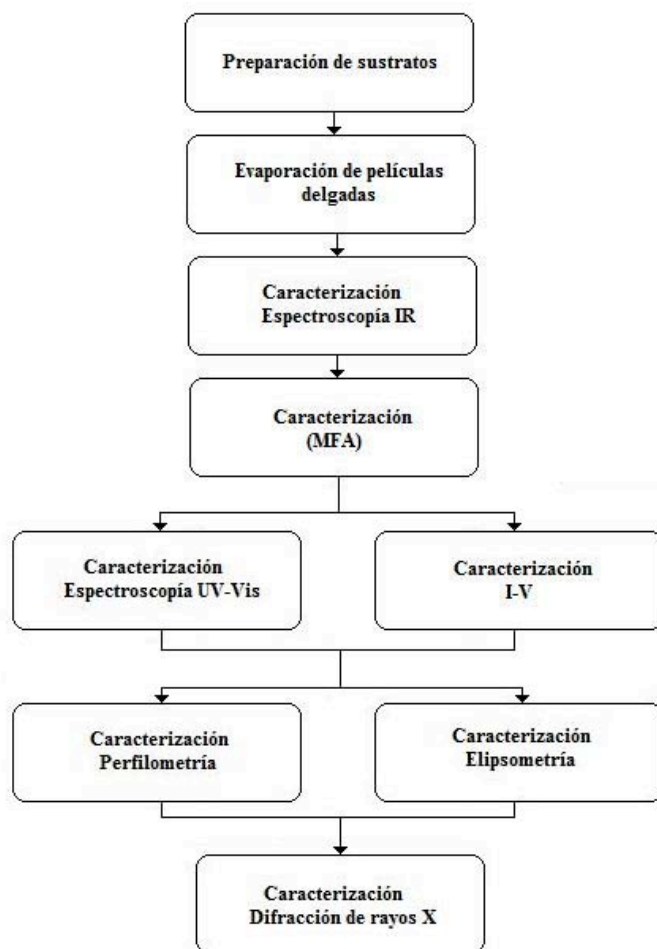


Figura 4.2 Diagrama de flujo Materiales Moleculares en películas delgadas

Por otro lado y de acuerdo con la figura 4.2 el proceso comienza por la preparación de los sustratos y el depósito de las películas delgadas de los Materiales Moleculares; los materiales que hayan sido depositados se someten a caracterización por espectroscopía IR y posteriormente se lleva a cabo una comparación con las bandas de los materiales antes del depósito con el fin de determinar si existe alguna degradación del compuesto debido a la evaporación. En el caso de que no haya sido posible el depósito del material en película delgada, entonces se realiza un análisis de las posibles causas por las cuales no hubo evaporación.

Con las películas delgadas depositadas sobre las obleas de silicio se lleva a cabo caracterización por microscopía de fuerza atómica (MFA) con el fin de conocer la apariencia y rugosidad de la película. Después de la caracterización por MFA, se realiza en paralelo caracterizaciones de espectroscopía UV-Vis e I-V para obtener los parámetros necesarios para el cálculo de energías de activación óptica y eléctrica respectivamente; en seguida se llevan a cabo caracterizaciones por perfilometría y elipsometría que proporcionarán el espesor de película, necesario para los cálculos de energías de activación, además de obtener el índice de refracción del material. Por último se realiza la caracterización por difracción de rayos X, para conocer cualquier indicio de cristalinidad en las películas.

IV.2 Materiales Moleculares en polvos

IV.2.1 Espectroscopía IR

Las bandas importantes en los compuestos sintetizados fueron asignadas por comparación con los reactivos de inicio; los incisos IV.2.1.1 a IV.2.1.8 muestran una tabla comparativa entre las bandas importantes de cada reactivo y una breve explicación de porque esas bandas otorgan información de interés.

Los incisos IV.2.1.1 a IV.2.1.4 describen los materiales sintetizados de la familia Schiff-metal (II), en esta familia según Sánchez M.E. [1] se puede comprobar la efectividad en la

síntesis mediante la identificación de las cuatro bandas de absorción asignadas a las vibraciones de los bencenos ortodisustituídos, además de una señal proveniente del enlace azometino; en adición a estas señales se debe de notar una ausencia de señales pertenecientes al perclorato o nitrato según el macrociclo que esté siendo usado. Por otro lado las bandas importantes de los donadores usados son descritas por Moya M. M. [42] y se busca que haya una existencia de estas en el material sintetizado.

La familia de los materiales sintetizados a partir de Ftalocianinas se encuentra descrita en los incisos IV.2.1.5 a IV.2.1.8; para esta familia se busca la identificación de bandas importantes que describan la Ftalocianina, para el infrarrojo medio estas bandas son: (cm^{-1}) 3500-2500 y en infrarrojo lejano las de mayor relevancia son: (cm^{-1}) 1696, 1613, 1586, 1521, 1330, 1281, 1246, 1189, 1149, 1090, 1050, 944, 848, 782, 773 y 742, con algunas variaciones dependiendo el ión metálico central. En adición a ello se buscan bandas importantes presentes en la amina bidentada 1,4 Fenilendiamina, estas señales son las siguientes: (cm^{-1}) 3663, 3429, 3354, 3214, 3010, 2930, 2627, 1929, 1839, 1705, 1621, 1601, 1557, 1467, 1312, 1176, 1154, 1053, 1028, 996, 881, 754, 620 y 529.

IV.2.1.1 Material A-1

Las bandas características de los cuatro bencenos ortodisustituídos son: (cm^{-1}) 1614, 1588, 1496, 1443; las cuales fueron identificadas en el Material A-1, en adición se localizó la señal 1562 cm^{-1} perteneciente al enlace azometino; por otra parte se notó la ausencia de las bandas nitrato que son: (cm^{-1}) 832, 1360 y 1387. Finalmente por parte del donador se observaron algunas de las bandas importantes reportadas por Moya M. M. [42]. La tabla 4.1 muestra la comparación entre los reactivos de inicio y el Material A-1, en esta tabla también quedan reportadas las bandas que son de interés para este material sintetizado.

Comparación número de onda Material A-1 con precursores		
Material A-1	(tetrabenzo [b,f,i,n] [1,5,9,13] tetrazacielohexadecino) Nitrato de Cobre II	1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahepta-1,3,5-trieno
1608	1613	1631

1587	1588	
1562	1562	1560
1490	1491	
1442	1443	
1396	1384	
1316	1360	
1160		1151
1093		1093
923	922	
867		870
825	831	

Tabla 4.1 Comparación de números de onda de Material A-1 con precursores

IV.2.1.2 Material A-2

Las bandas características de los cuatro bencenos ortodisustituídos son: (cm^{-1}) 1614, 1588, 1496, 1443; las cuales fueron identificadas en el Material A-2, también se identificó la señal de 1562 cm^{-1} perteneciente al enlace azometino y no se encontraron las señales de nitrato: (cm^{-1}) 832, 1360 y 1387. Por parte del donador se observaron algunas bandas importantes reportadas por Moya M. M. [42]. La tabla 4.2 muestra la comparación entre precursores y el Material A-2, en esta tabla también quedan reportadas las bandas que son de interés para este material sintetizado.

Comparación número de onda Material A-2 con precursores		
Material A-2	(tetrabenceno [b,f,i,n] [1,5,9,13] tetrazacieloheptadecino) Nitrato de Cobre II	1-trifluorometanesulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4'-dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno
1610	1613	1608
1588	1588	
1563	1562	1560
1493	1491	
1444	1443	
1394	1384	
1297	1360	

1073		1074
1032		1033
924	922	
870	831	
599		597

Tabla 4.2 Comparación de números de onda de Material A-2 con precursores

IV.2.1.3 Material B-1

Las bandas que describen a los cuatro bencenos ortodisustituídos son: (cm^{-1}) 1614, 1589, 1497, 1443; estas señales fueron observadas con pequeñas variaciones en el Material B-1 lo que da evidencia de la presencia del macrociclo del aceptor, también se identificó la señal de 1568 cm^{-1} perteneciente al enlace azometino y no se encontraron las señales del perclorato: (cm^{-1}) 1091, 624. Las bandas importantes reportadas por Moya M. M. [42] para el precursor orgánico fueron observadas en el Material B-1. La tabla 4.3 muestra la comparación entre precursores y el Material B-1, en esta tabla también se muestran las bandas de mayor interés para este material sintetizado.

Comparación número de onda Material B-1 con precursores		
Material B-1	(tetrabenceno [b,f,i,n] [1,5,9,13] tetrazacielohexadecino) Perclorato de Niquel II	1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahepta-1,3,5-trieno
1616	1620	
1591	1591	
1568	1568	
1560		1560
1495	1495	
1442	1446	
1313		1315
1149		1151
1080	1091	
1029		1028
870		870
673	624	

Tabla 4.3 Comparación de números de onda de Material B-1 con precursores

IV.2.1.4 Material B-2

Para el Material B-2 fueron encontradas las bandas que describen a los cuatro bencenos ortodisustituídos: (cm^{-1}) 1614, 1589, 1497, 1443; y se tiene una evidencia de la presencia del macrociclo del aceptor, además de que se pudo identificar la señal de 1568 cm^{-1} perteneciente al enlace azometino y no se encontraron las señales del perclorato: (cm^{-1}) 1091, 624. Las bandas importantes reportadas por Moya M. M. [42] para el precursor orgánico también fueron observadas en el Material B-2. La tabla 4.4 muestra la comparación entre precursores y el Material B-2, en esta tabla quedan reportadas las bandas de mayor interés para este material sintetizado.

Comparación número de onda Material B-2 con precursores		
Material B-2	(tetrabenzó [b,f,i,n] [1,5,9,13] tetrazacielohexadecino) Perclorato de Níquel II	1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4'-dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno
1614	1620	
1591	1591	
1570	1568	
1557		1560
1489	1495	
1446	1446	
1376	1091	
1080		1076
858		860
661	624	
595		597

Tabla 4.4 Comparación de números de onda de Material B-2 con precursores

IV.2.1.5 Material C-3

Después de llevar a cabo el análisis en el espectrograma del Material C-3 se localizaron señales en el infrarrojo medio que son provenientes de la Ftalocianina; por otra parte en la huella digital del espectrograma (infrarrojo lejano) se encontraron señales de importancia

provenientes de las materias primas, Ftalocianina y 1,4 Fenilendiamina. La tabla 4.5 muestra la comparación entre precursores y el Material C-3, además en esta misma tabla quedan reportadas las bandas de mayor interés para el material sintetizado.

Comparación número de onda Material C-3 con precursores		
Material C-3	Ftalocianina de Cobalto (II)	1,4 Fenilendiamina
3373		
3196		
3329		
1868	1861	
1748		1748
1607		1608
1311	1313	
1264	1263	
1166		1164
1126	1128	
925		928

Tabla 4.5 Comparación de números de onda de Material C-3 con precursores

IV.2.1.6 Material D-3

Para el Material D-3 se localizaron señales en el infrarrojo medio provenientes de la Ftalocianina; por otra parte en el infrarrojo lejano se observaron señales de importancia provenientes de las materias primas. En la tabla 4.6 se muestra la comparación entre precursores y el Material D-3, también quedan reportadas las bandas de mayor interés para el material sintetizado.

Comparación número de onda Material D-3 con precursores		
Material D-3	Ftalocianina de Plomo (II)	1,4 Fenilendiamina
3373		
3303		
3196		
3008		
2363		

1396		1396
1112	1113	
1058	1056	
881	882	
721	720	
514		514

Tabla 4.6 Comparación de números de onda de Material D-3 con precursores

IV.2.1.7 Material E-3

Posterior al análisis en el espectrograma del Material E-3 fueron identificadas señales en el infrarrojo medio pertenecientes a la Ftalocianina; en el infrarrojo lejano se encontraron señales de importancia pertenecientes a ambas materias primas la Ftalocianina y la 1,4 Fenilendiamina. La tabla 4.7 muestra la comparación entre las materias primas y el Material E-3; las bandas de mayor interés para el material sintetizado quedan también reportadas.

Comparación número de onda Material E-3 con precursores		
Material E-3	Ftalocianina de Hierro (II)	1,4 Fenilendiamina
3315		
3155		
2781		
2583		
1714		1715
1616	1610	
1290		1290
1092		1091
949	947	
912		914

Tabla 4.7 Comparación de números de onda de Material E-3 con precursores

IV.2.1.8 Material F-3

Posterior al análisis en el espectrograma del Material F-3 fue imposible la identificación de señales en el infrarrojo medio pertenecientes a la Ftalocianina ya que en ningún momento se mostraron picos bien definidos en esta región; por otra parte en el infrarrojo lejano se encontraron señales correspondientes a ambas materias primas, la Ftalocianina y la 1,4 Fenilendiamina. La tabla 4.8 muestra la comparación entre las materias primas y el Material F-3. Cabe resaltar que no fueron obtenidas señales del infrarrojo medio que dieran evidencias sólidas de que el macrociclo Ftalocianina se encontrara presente después de la reacción y es muy posible que debido a esto en el Material F-3 se muestre la ausencia del color azulado característico de esta familia de materiales

Comparación número de onda Material F-3 con precursores		
Material F-3	Ftalocianina de Niquel (II)	1,4 Fenilendiamina
2607	2602	
1630	1631	
1606		1608
1516		1523
1400	1400	
1328	1329	
969	969	
934	935	
748	749	
700	700	

Tabla 4.8 Comparación de números de onda de Material F-3 con precursores

IV.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En este apartado se ven las micrografías resultantes de la caracterización por MEB y se hace un análisis descriptivo de la morfología observada en cada material; todas las micrografías fueron tomadas a mil aumentos (1000x) y las medidas son de 166 por 76 μm que proporciona un área de estudio de 0.012616 mm^2 . Cabe destacar que para llevar a cabo un mejor análisis de la morfología, se obtuvieron micrografías a diferentes aumentos del

mismo material. Es evidente que a partir de las micrografías MEB a 1000X resultaría imposible determinar si el Material Molecular sintetizado es un amorfo o si presenta alguna cristalinidad pero estudios previos en los precursores de estos materiales [1] han dado suficiente evidencia para intuir una nula cristalinidad; sin embargo es incluido un estudio de rayos X (apartado **IV.3.4**) con el fin de confirmar que todos los materiales sintetizados son amorfos.

IV.2.2.1 Material A-1

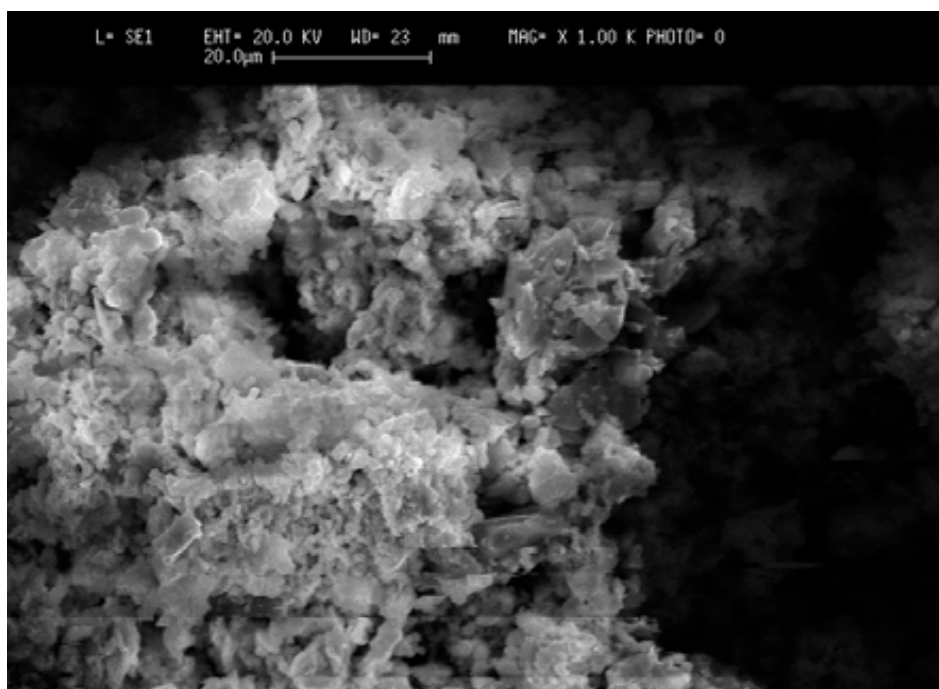


Figura 4.3 Micrografía MEB de *Material A-1* a 1000x

Dado que se obtiene una micrografía del material A-1 generada por MEB, se puede decir que el material presenta conductividad. Las características principales mostradas en las micrografías indican que el material está compuesto por cúmulos de partículas pequeñas, todas ellas con morfología irregular, además se observa que no existe algún apilamiento periódico o que en alguna sección pudiera ser regular. Se distinguen tanto valles como crestas en la micrografía a 1000x lo que es interpretado como gran rugosidad en la muestra; por otra parte los acercamientos a 3000x y 6000x permiten observar una sección del material en una cresta y se observa que las partículas que están formando los cúmulos en la

muestra son planas y sólidas y aparentemente no son formadas a partir de elementos aun mas pequeños.

IV.2.2.2 Material A-2

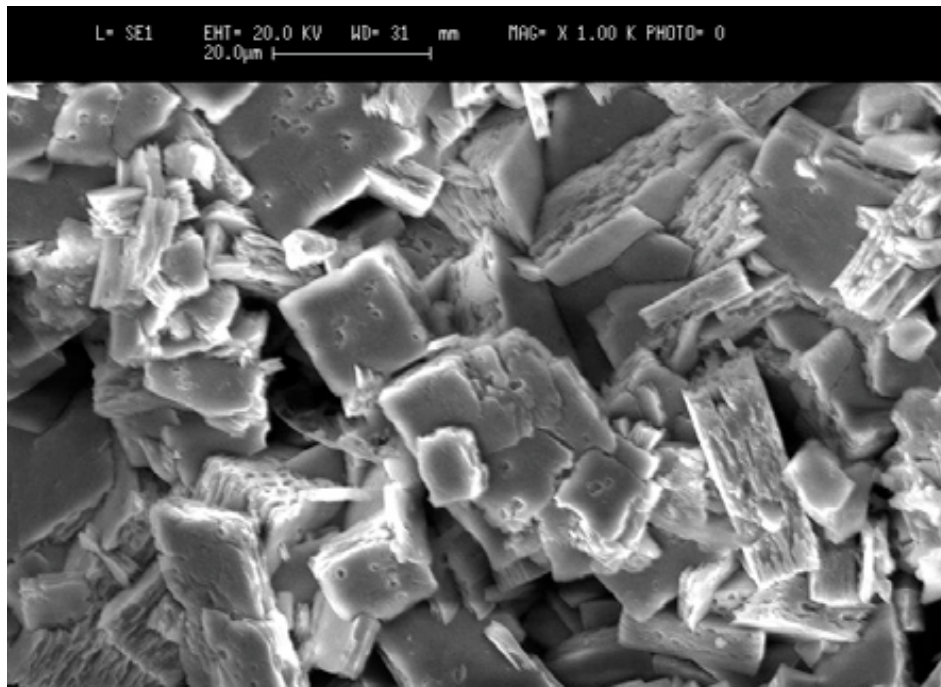


Figura 4.4 Micrografía MEB de *Material A-2* a 1000x

Debido a que se obtiene micrografía en el MEB el Material A-2 puede ser clasificado como conductor. Las principales características mostradas en las micrografías obtenidas, muestran una estructura formada a partir de elementos con formas cúbicas regulares e irregulares en algunos casos; se puede apreciar que estos elementos cúbicos son formados con lo que parecieran ser láminas sobre puestas y aunque no se presenta una uniformidad en el tamaño si se puede ver que siguen el mismo patrón en cuanto a la geometría de formación. El ordenamiento de las “láminas” que forman los elementos cúbicos se aprecia regular, debido a que se ordenan siempre una sobre otra; por otra parte no se observa un ordenamiento de los elementos cúbicos en el material ni en ninguna sección del mismo. En las micrografías a 5000x y 10000x se confirma la existencia de estas laminillas que forman las estructuras rectangulares y se identifica que en las superficies de los cubos no se

encuentran algunos otros elementos más pequeños que pudieran estar formándolos y sean identificables.

IV.2.2.3 Material B-1

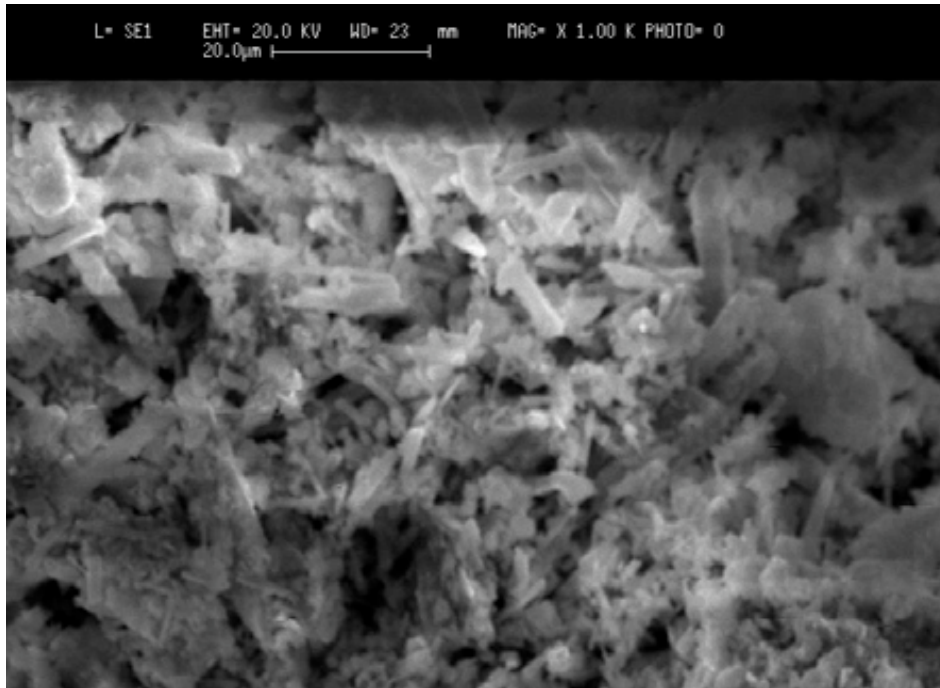


Figura 4.5 Micrografía MEB de *Material B-1* a 1000x

Al obtener micrografía del Material B-1, se puede clasificar a éste como un material conductor. Las características microestructurales observadas en las micrografías MEB para el Material B-1 son básicamente la aparición de dos elementos formadores del material, el primero y más notorio son fibras en forma cilíndrica y entre ellas se aprecian también pequeños grupos de material, algunos de forma esférica y otros más alargados dando nuevamente la apariencia de fibras pero de menor longitud; en ninguna sección de estudio se puede apreciar que exista algún arreglo periódico de las partículas formadoras, pero por otra parte sus geometrías son muy parecidas entre ellas. Se observan valles y crestas muy ligeros en la morfología del material por lo cual no presenta una gran rugosidad; por otra parte los acercamientos a 3000x y 6000x permiten observar una sección del material en donde se pueden identificar las partículas cilíndricas en forma de fibras y se aprecia

suavidad en su perímetro por lo que aparentemente no son formadas a partir de elementos aun mas pequeños.

IV.2.2.4 Material B-2

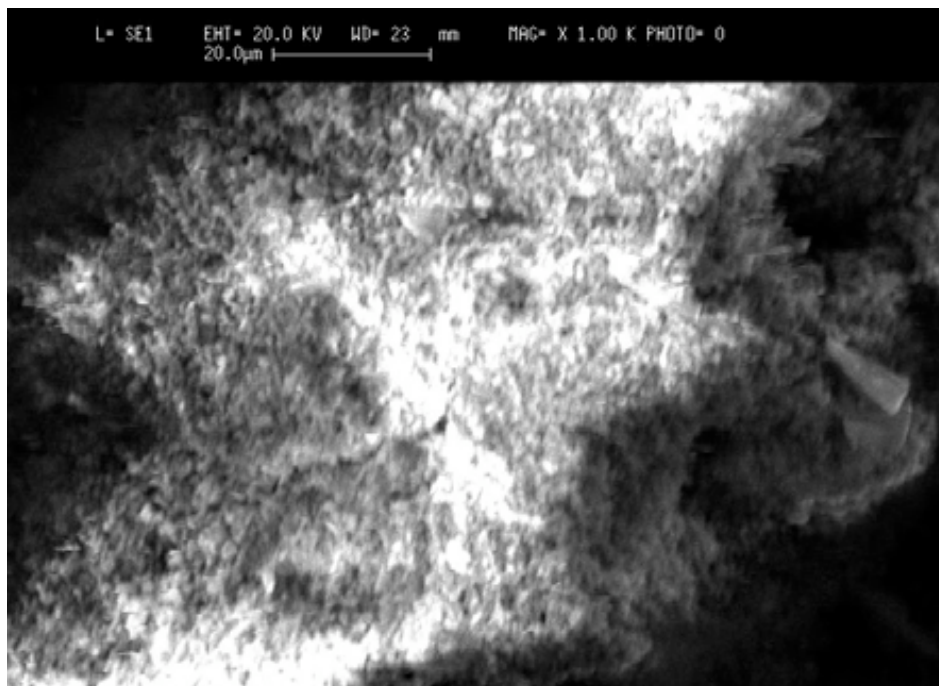


Figura 4.6 Micrografía MEB de *Material B-2* a 1000x

La obtención de micrografías del Material B-2 es un indicativo de conductividad presente en el material. Las principales características mostradas en las micrografías obtenidas, muestran una estructura formada a partir de elementos con formas esféricas irregulares en tamaño y sin un ordenamiento que pudiera ser periódico en alguna parte de la muestra; se observan valles y crestas muy pequeños lo que da un indicativo de una muy baja rugosidad de la muestra. En las micrografías a 3000x y 6000x se puede apreciar que los elementos esféricos no son formados por algunos otros y se vuelven a observar que estos cúmulos de partículas son de forma totalmente irregular y no se identifican patrones de repetición.

IV.2.2.5 Material C-3

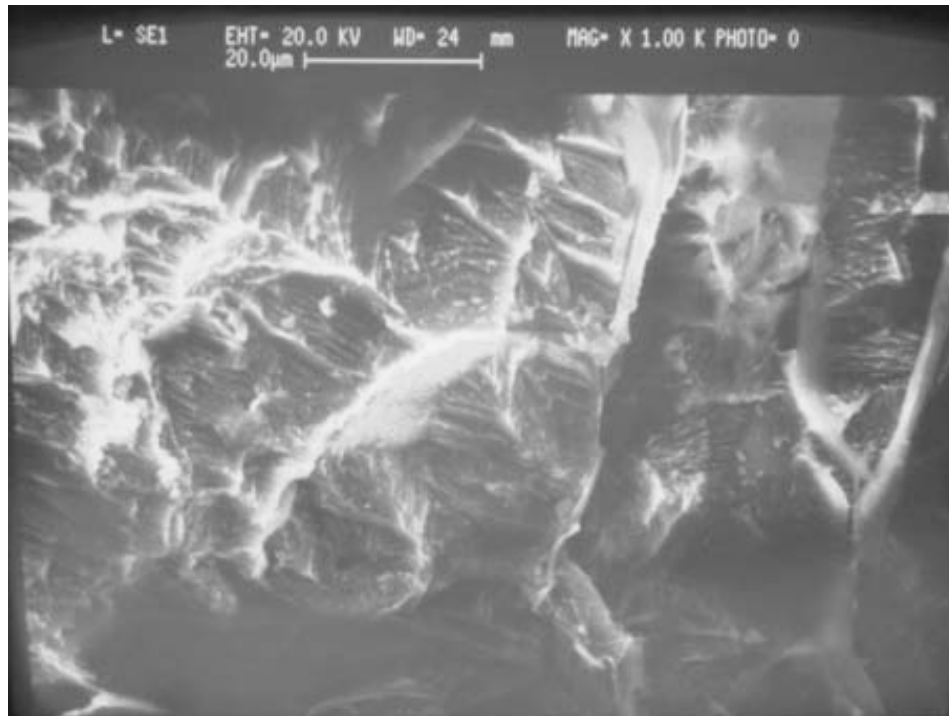


Figura 4.7 Micrografía MEB de *Material C-3* a 1000x

Se pudieron obtener micrografías del Material C-3 por lo que es clasificable como material conductor. En la micrografía a 1000x se observa que la muestra cuenta con una superficie plana y con lo que parecen ser dos fases, en una de las fases se aprecian capas con diversas ramificaciones; los relieves son bajos por lo tanto se tiene poca rugosidad en la muestra. En las micrografías a 3000x y 5000x se observa que el material está formado por capas superpuestas por lo que el material tiene una estructura laminar y una superficie uniforme, por otra parte la superficie de estas láminas tiene apariencia lisa en algunas zonas y no se puede distinguir que esté conformada por alguna sub-partícula.

IV.2.2.6 Material D-3

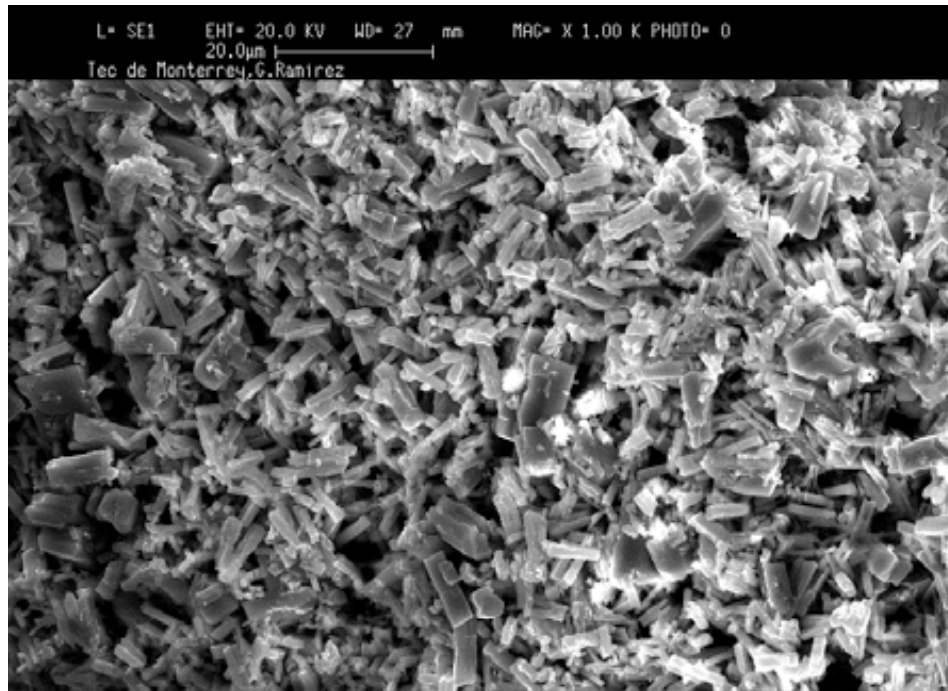


Figura 4.8 Micrografía MEB de *Material D-3* a 1000x

Se lograron micrografías del Material D-3 por lo tanto existe conductividad en el material. La micrografía a 1000 aumentos muestra que el material parece estar compuesto por pequeños granos que se asemejan a agujas; las geometrías encontradas en estos granos son bien definidas y en su mayoría cilíndricas, aunque no del mismo tamaño. Algunas de estas partículas muestran una cierta orientación, pero en realidad el arreglo de las mismas no es periódico; en cuanto a valles y crestas la morfología del material es muy pareja y no muestra una gran rugosidad. Por otro lado en los acercamientos a 3000x y 5000x se puede observar que estos mismos granos en formas de agujas no se encuentran formados por alguna otra partícula, todos son suaves y lisos en sus perímetros.

IV.2.2.7 Material E-3

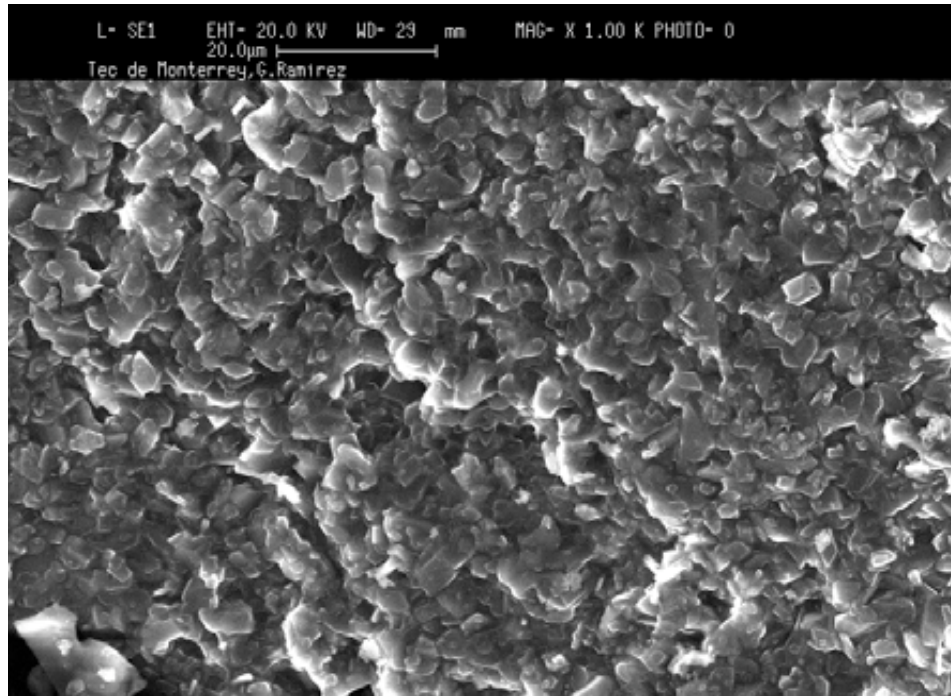


Figura 4.9 Micrografía MEB de *Material E-3* a 1000x

Se obtuvieron micrografías del Material E-3 por lo que puede clasificarse a grandes rasgos como un material conductivo. En la micrografía a 1000x se puede ver que el material está compuesto por granos, que por lo general tienen formas redondas y suaves; las geometrías encontradas en los granos son en su mayoría redondas, aunque también están presentes algunos otros, de diversas formas caprichosas. Se distinguen también algunas superposiciones de los granos y en zonas muy pequeñas orientaciones periódicas, lo que pudiera ser tal vez un arreglo de corto alcance. La morfología del material es muy pareja y no muestra una gran rugosidad. Por otro lado en los acercamientos a 3000x y 5000x se puede observar una estructura laminar ya que se aprecian superposiciones de granos, finalmente es importante mencionar que no se distingue que estos granos estén formados por algunas otras partículas más pequeñas en su interior.

IV.2.2.8 Material F-3

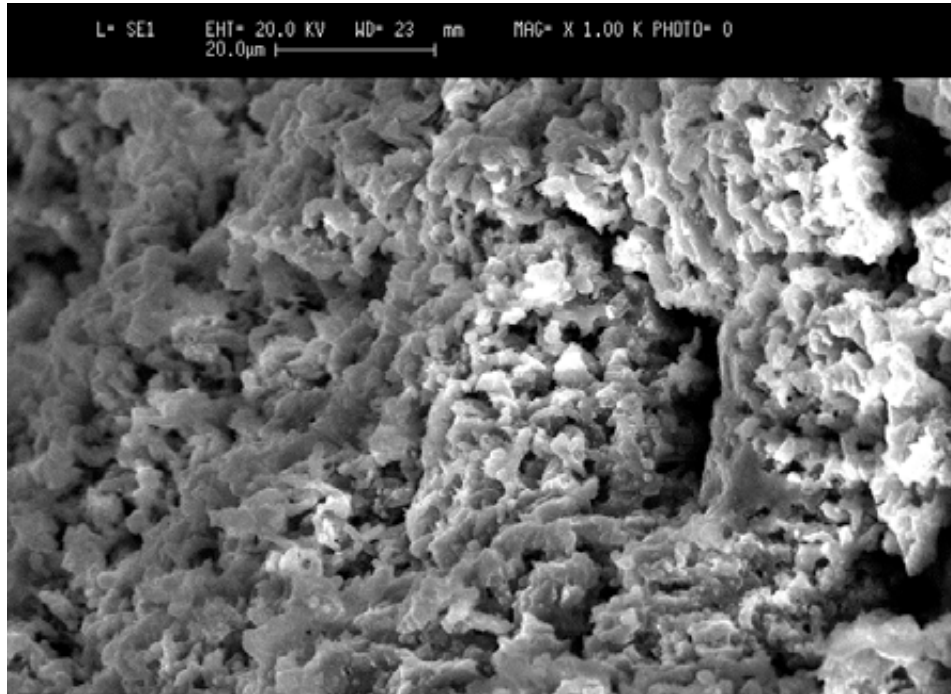


Figura 4.10 Micrografía MEB de *Material F-3* a 1000x

Se hizo MEB para el Material F-3 y se lograron obtener diversas micrografías por lo tanto es material es clasificable como conductor. Las características principales mostradas en las micrografías son que el material está compuesto por cúmulos de partículas pequeñas, todas ellas con geometrías irregulares y caprichosas; no existe alguna periodicidad en el material ni en la geometría de las partículas que lo forman o en su acomodamiento. En la micrografía a 1000x se pueden apreciar diversos relieves indicativos de una alta rugosidad de la muestra; por otra parte los acercamientos a 3000x y 5000x permiten observar una sección del material en donde se observa que las partículas que están formando los cúmulos en la muestra son planas, sólidas y que aparentemente no son formadas a partir de elementos aun mas pequeños.

IV.2.3 Espectroscopía de Energía Dispersa (EED)

Se analizaron los espectrogramas de EED para localizar los elementos de interés que pudieran estar presentes en cada material sintetizado; se busca una relación entre elementos que componen a los precursores y los que se encuentran en los Materiales Moleculares sintetizados, una primera interpretación del porqué la presencia o ausencia de elementos en los Materiales es incluida, todos los espectrogramas de EED se encuentran en el apéndice A.

IV.2.3.1 Material A-1

El Material A-1 se encuentra formado a partir de $C_{28}H_{20}N_6O_6Cu + C_9H_{11}N_2SO_2F_3$. Se buscan elementos representativos de cada reactivo, que son principalmente el cobre, azufre y fluor. Posterior al análisis del espectrograma se encuentra presencia de los siguientes elementos: carbono, nitrógeno, oxígeno, cobre, azufre y cloro en mayores cantidades.

La presencia del carbono era esperada debido a que tanto el donador como el aceptor tienen en sus respectivas moléculas un gran número de carbonos; el mismo fenómeno sucede con el nitrógeno y el oxígeno ya que estos dos elementos se encuentran en ambas moléculas. La existencia de cobre en el compuesto da un indicativo que no se perdió este elemento y que muy seguramente sigue coordinado como estaba en la molécula del aceptor antes de la reacción; por su parte se encuentra una significativa cantidad de azufre proveniente del donador, pero no se encuentra ninguna señal de fluor debido a que el número atómico mínimo detectable por esta técnica es de 10 mientras que el fluor es número atómico 9.

Finalmente se encuentra el cloro, que puede explicarse debido al lavado del material con agua corriente.

IV.2.3.2 Material A-2

El Material A-2 se forma a partir de $C_{28}H_{20}N_6O_6Cu + C_{16}H_{20}N_2S_2O_4F_6$. Se buscan elementos representativos de cada reactivo, que nuevamente son el cobre, azufre y fluor. Posterior al análisis del espectrograma se encuentra la existencia de los siguientes elementos: carbono, nitrógeno, oxígeno, azufre, cloro y cobre en mayores cantidades.

La presencia del carbono, nitrógeno y oxígeno era esperada debido a que tanto el donador como el aceptor tienen ambos un en sus respectivas moléculas un gran número de estos tres elementos. Por otra parte, la existencia de cobre, indica que éste no se perdió en la reacción y pudiera ser que siga coordinado como estaba en la molécula del aceptor antes de la reacción por reflujo; también es identificada una considerable cantidad de azufre proveniente del donador, y nuevamente no se identifica el fluor debido a las restricciones de la técnica

Por último y al igual que en Material A-1, se encuentra cloro que se debe al lavado del material con agua corriente.

IV.2.3.3 Material B-1

El Material B-1 se encuentra formado a partir de $C_{28}H_{20}N_4Cl_2O_8Ni + C_9H_{11}N_2SO_2F_3$. Por lo que se buscan elementos representativos de cada reactivo, principalmente el níquel, azufre y fluor. Posterior al análisis del espectrograma se encuentra la presencia de los siguientes elementos: carbono, nitrógeno, oxígeno, níquel, silicio, azufre y cloro en cantidades significativas.

La presencia del carbono, nitrógeno y oxígeno una vez más era esperada debido a las altas concentraciones de estos tres elementos en donador y aceptor. Se identifica alta presencia de níquel la cual otorga indicios de que éste no se perdió y probablemente siga coordinado como en el reactivo antes de la reacción. Se identificó nuevamente el azufre.

Se identifican dos elementos extraños, cloro y silicio; el primero es fácilmente relacionable con el uso de agua corriente en el lavado del material, en tanto que el silicio es atribuible a una impureza debido a que se utilizó grasa silicona en las uniones entre los matraces para llevar a cabo el reflujo.

IV.2.3.4 Material B-2

El Material B-2 se encuentra formado a partir de $C_{28}H_{20}N_4Cl_2O_8Ni + C_{16}H_{20}N_2S_2O_4F_6$. Los elementos representativos buscados, correspondientes a cada reactivo son principalmente el níquel, azufre y fluor. Posterior al análisis se encontró la presencia de los siguientes elementos: carbono, nitrógeno, oxígeno, níquel, silicio, azufre y cloro en cantidades significativas.

La presencia del carbono, nitrógeno y oxígeno es esperada ya que existen altas concentraciones de estos tres elementos en donador y aceptor. Se identificaron diversos isótopos de níquel lo que da evidencia de que éste no se perdió y es probable que siga coordinado como en el reactivo antes de la reacción. Se encuentra nuevamente presente una gran cantidad de azufre.

Se identifican dos elementos extraños, cloro y silicio; el primero es fácilmente relacionable con el uso de agua corriente en el lavado del material; por otra parte el silicio se atribuye al uso de grasa silicona en las uniones entre los matraces para llevar a cabo el reflujo.

IV.2.3.5 Material C-3

El Material C-3 está formado a partir de $C_{32}H_{16}N_8Co + C_6H_8N_2$. El elemento representativo buscado es el cobalto además de indicios de carbono y nitrógeno presentes en ambos reactivos. Posterior al análisis se encontró la presencia de los siguientes elementos: carbono, nitrógeno y cobalto en cantidades significativas.

La presencia del carbono y nitrógeno era ya esperada dado que las dos moléculas precursoras están formadas por grandes cantidades de estos elementos. Por otro lado es evidente la presencia de una considerable cantidad de cobalto lo que indica que el elemento pudiera seguir coordinado en la molécula del aceptor como sucedía antes de la reacción. Es importante repetir que se encontraron cantidades importantes de carbono y nitrógeno pero a pesar de ello y debido a la presencia de estos elementos en los dos reactivos es difícil e incluso arriesgado hacer algún comentario que pudiera explicar la interacción se pudiese estar llevando a cabo entre el donador y aceptor.

Es de importancia mencionar que no se encontró algún elemento extraño o inesperado en el análisis de espectrograma.

IV.2.3.6 Material D-3

El Material D-3 está formado a partir de $C_{32}H_{16}N_8Pb + C_6H_8N_2$. El elemento representativo buscado es el plomo además de indicios de carbono y nitrógeno presentes en ambos reactivos. Posterior al análisis se encontró la presencia de los siguientes elementos: carbono y plomo.

La presencia del carbono era esperada dado que las dos moléculas precursoras están formadas por este elemento. El plomo es encontrado en abundancia en el espectro y como antes se ha mencionado con elementos metálicos, esto da un indicio de que el plomo no se ha perdido y puede que siga coordinado como sucedía antes de la reacción. Por otra parte y a pesar de la existencia de carbono es nuevamente arriesgado algún intento de explicación con respecto a la interacción aceptor-donador dada la presencia de este elemento en los dos reactivos.

Finalmente es de interés mencionar que no se encontró algún elemento extraño o inesperado en el análisis de espectrograma.

IV.2.3.7 Material E-3

El Material E-3 se encuentra formado a partir de $C_{32}H_{16}N_8Fe + C_6H_8N_2$. El elemento representativo buscado es el hierro además de indicios de carbono y nitrógeno presentes en ambos reactivos. Posterior al análisis se encontró la presencia de los siguientes elementos: carbono, silicio y hierro.

Se tiene presencia de carbono el cual era evidente a encontrar debido a que los dos reactivos están formados por este elemento. Por otra parte se encontraron en cantidades considerables diversos isótopos de hierro el cual evidentemente no se perdió por el proceso de reacción pero a pesar de que seguramente el metal siga coordinado como antes de hacer reaccionar al aceptor, los isótopos pueden ser algún indicio de que la coordinación se haya perdido. Nuevamente e incluso con la presencia de carbono es difícil alguna interpretación de la interacción aceptor-donador.

Se identificó silicio debido a la grasa silicona usada en las uniones entre los matraces para llevar a cabo el reflujo.

IV.2.3.8 Material F-3

El Material F-3 se encuentra formado a partir de $C_{32}H_{16}N_8Ni + C_6H_8N_2$. El elemento representativo buscado es el níquel además de indicios de carbono y nitrógeno presentes en ambos reactivos. Posterior al análisis se encontró la presencia de los siguientes elementos: oxígeno, sodio, cloro y níquel.

De manera inexplicable no se encuentran trazas de carbono o nitrógeno que eran esperados por la gran cantidad de estos elementos en ambos precursores. Se encontró en cantidades considerables el níquel, éste no se perdió por el proceso de reacción y pudiera ser que siga coordinado como lo estaba en el aceptor antes de llevar a cabo reacción. Debido a la ausencia de elementos esperados y la aparición de algunos inesperados es muy compleja

alguna interpretación de la interacción que pudiese estarse llevando a cabo entre aceptor-donador.

Se hicieron presentes tres elementos inesperados oxígeno, sodio y cloro; todos los elementos inesperados están presentes debido al agua corriente con la que se lavó el material.

IV.2.3.9 Comparación de resultados EED familia Schiff-metal (II)

La familia Schiff-metal (II) comprende los materiales A-1, A-2, B-1 y B-2. En los espectrogramas de estos materiales se muestra siempre señales representativas de todos los elementos presentes en los precursores, a excepción del fluor que no permite ser detectado por la técnica.

IV.2.3.10 Comparación de resultados EED familia Ftalocianinas

La familia Ftalocianinas comprende los materiales C-3, D-3, E-3 y F-3. En este grupo el donador no cambia y en las ftalocianinas lo que está cambiando es el átomo metálico; en los materiales C, D, E y F se encuentran elementos indicativos tanto de donador como de aceptor pero debido a la gran similitud de elementos es difícil hacer alguna especulación sobre la interacción donador-aceptor.

IV.2.4 Espectrometría de Masas

Se llevaron a cabo las espectrometrías de masas de tal manera que, mediante la obtención de los pesos moleculares de los materiales sintetizados, se complemente la información recabada por espectroscopía IR y espectroscopía de energía dispersa para poder dar una conclusión de cómo se pudieran estar llevando a cabo las interacciones entre donador y aceptor en los Materiales Moleculares

IV.2.4.1 Material A-1

Después de llevar a cabo el análisis en el espectrograma del Material A-1 (Apéndice B) se encontraron señales en: 262 [m/z] correspondiente al peso molecular del 1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno, $C_9H_{11}N_2SO_2F_3$; 537 [m/z] correspondiente al peso molecular del [tetrabenzo(b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II, $C_{28}H_{20}N_5O_3Cu$; 629 [m/z] correspondiente al peso molecular de algún nuevo material sintetizado o bien un fragmento del mismo; 709 [m/z] que podría corresponder a una reacción 1:1 entre el donador y el aceptor que conforman el material.

Debido a la identificación de señales pertenecientes a ambos precursores, más un par de señales que muestran pesos moleculares mayores al de cualquier reactivo de inicio, se entiende que se llevo a cabo una reacción exitosa. Ambas señales de mayores pesos corresponden a una reacción 1:1 entre el donador y el aceptor; el peso de 709 g/mol es correspondiente a un compuesto formado por el aceptor [tetrabenzo(b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II más un fragmento del donador 1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno que ha perdido tres átomos de carbono que se encontraban enlazados a la amina NH, por lo que su fórmula condensada queda expresada de la siguiente manera $C_6H_5N_2SO_2$.

Con base en el anterior análisis se tiene que la reacción 1:1 podría estarse llevando a cabo de la siguiente manera: $C_{28}H_{20}N_5O_3Cu + C_9H_{11}N_2SO_2F_3 \rightarrow C_{34}H_{25}N_7SO_5Cu$; el lugar por donde se lleva a cabo la interacción es en la pérdida del nitrato por parte del aceptor, lo que conduce a una fórmula condensada del nuevo material como $C_{34}H_{25}N_7SO_5Cu$. Por otra parte el peso de 629 g/mol podría pertenecer a un compuesto formado en reacción 1:1 del aceptor sin el nitrato $C_{28}H_{20}N_5O_3Cu$ más un fragmento del donador que ha perdido toda la cadena de carbonos. Debido a que no se encuentra ninguna ganancia en estabilidad o alguna tendencia que favorezca un nuevo enlace provocado por la pérdida de la cadena de carbonos en el reactivo donador, es la señal de 709 [m/z] la que describe de manera mas adecuada el nuevo compuesto, en adición a ello se presenta una mayor intensidad de esta

señal en el espectrograma, por lo tanto la fórmula condensada propuesta es $C_{34}H_{25}N_7SO_5Cu$.

IV.2.4.2 Material A-2

Posterior al análisis en el espectrograma del Material A-2 (Apéndice B) se identificaron señales en: 466 [m/z] correspondiente al peso molecular del 1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4'-dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno $C_{16}H_{20}N_2S_2O_4F_6$; 537 [m/z] correspondiente al peso molecular del [tetrabenzo(b,f,j,n)[1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II $C_{28}H_{20}N_5O_3Cu$; 629 [m/z] correspondiente al peso molecular de algún nuevo material sintetizado.

Se identifican señales que pertenecen a ambos precursores más una señal que muestra un peso molecular mayor al de cualquier reactivo de inicio, se puede decir entonces que se tiene una reacción exitosa. La señal en la que se observa un mayor peso molecular corresponde a una reacción 1:1 entre donador y aceptor es 629 g/mol y es posible que pudiera pertenecer a un compuesto formado por el aceptor sin el nitrato $C_{28}H_{20}N_5O_3Cu$ más un fragmento del donador que ha perdido toda la cadena de carbonos. Se vuelve a intuir en este material que la interacción donador-aceptor podría estar dándose de la misma forma que en el Material A-1, con lo que la fórmula condensada podría ser $C_{29}H_{20}N_6SO_5Cu$. Sin embargo este resultado debe considerarse con precaución debido a que el Material Molecular sintetizado presenta muy baja solubilidad, lo que dificulta la detección de fragmentos de alto peso molecular.

IV.2.4.3 Material B-1

No fue posible llevar a cabo la espectrometría de masas debido a la nula solubilidad presentada por el material tanto en disolventes polares como en no-polares. Sin embargo, debido a que se estima que existe un comportamiento muy similar al del material A-1 (solo se varía el átomo metálico central del macrociclo, de Cu a Ni) puede deducirse que la fórmula condensada del material es $C_{34}H_{25}N_7SO_5Ni$.

IV.2.4.4 Material B-2

No fue posible llevar a cabo la espectrometría de masas debido a la nula solubilidad presentada por el material tanto en disolventes polares como en no-polares. Del mismo modo que en el compuesto B-1, se puede deducir una fórmula basada en el comportamiento del material A-2, por lo tanto la fórmula que se propone es la siguiente: $C_{29}H_{20}N_6SO_5Ni$

IV.2.4.5 Material C-3

Posterior al análisis en el espectrograma del Material C-3 (Apéndice B) se identificaron señales en: 108 [m/z] correspondiente al peso molecular de 1,4 Fenilendiamina $C_6H_8N_2$; 571 [m/z] correspondiente al peso molecular de la Ftalocianina de cobalto (II) $C_{32}H_{16}N_8Co$; 603 [m/z] correspondiente al peso molecular de algún nuevo material sintetizado.

Se observan los picos que pertenecen a ambos precursores más una señal que muestra un peso molecular mayor al de cualquier reactivo de inicio, se puede decir entonces que se tiene una reacción exitosa. El pico de 603 g/mol corresponde a una reacción 1:1 entre donador y aceptor, y es posible que pertenezca a un compuesto formado por la Ftalocianina de cobalto (II) más las dos aminas NH_2 [1] provenientes del 1,4 Fenilendiamina ($C_{32}H_{16}N_8Co + 2NH_2$), lo que resultaría en una fórmula condensada igual a $C_{32}H_{20}N_{10}Co$.

IV.2.4.6 Material D-3

Después de llevar a cabo el análisis en el espectrograma del Material D-3 (Apéndice B) se encontraron señales en: 108 [m/z] correspondiente al peso molecular de 1,4 Fenilendiamina $C_6H_8N_2$; además se encontraron también diversas señales como 136 [m/z] y 262 [m/z] correspondientes a fragmentos de Ftalocianina de plomo (II). Por otra parte y debido a la imposibilidad de colocar espectrómetros en serie para la detección de pesos moleculares altos, no se logra identificar la presencia de Ftalocianina de plomo (II) con peso molecular 719 g/mol y por lo tanto es imposible la detección de algún compuesto nuevo que tuviera

peso molecular mayor; de cualquier manera es probable que la reacción se lleve como en el Material C-3, es decir el 1,4 diaminobenceno cediendo una o dos de sus aminas a la Ftalocianina de plomo (II) [1], y esto conduce a la estimación de una fórmula similar a la del Material C-3, solo con la variación del átomo metálico, por lo que la fórmula del material queda como: $C_{32}H_{20}N_{10}Pb$. Cabe destacar que esta familia de materiales presenta, similar a la anterior, una baja solubilidad lo que en ocasiones dificulta la correcta caracterización de material mediante espectrometría de masas.

IV.2.4.7 Material E-3

En el análisis del espectrograma para el Material E-3 (Apéndice B) se identificaron señales en: 108 [m/z] correspondiente al peso molecular de 1,4 Fenilendiamina $C_6H_8N_2$; 575 [m/z] correspondiente al peso molecular de la Ftalocianina de hierro (II) $C_{32}H_{16}N_8Fe$; 582 [m/z] correspondiente al peso molecular de algún nuevo material sintetizado.

Se observan las dos señales correspondientes a ambos precursores más una señal que muestra un peso molecular mayor al de cualquier reactivo de inicio, por lo que se interpreta que hubo una reacción exitosa. El peso molecular de 582 g/mol corresponde a una reacción 1:1 entre el donador y aceptor, y es posible que pertenezca a un compuesto formado por la Ftalocianina de hierro (II) más una de las dos aminas NH provenientes del 1,4 Fenilendiamina que pueden estar coordinadas al átomo metálico [1]; ($C_{32}H_{16}N_8Fe + NH$) lo que resultaría en una fórmula condensada igual a $C_{32}H_{17}N_9Fe$. Este comportamiento en que solo se presenta una amina es posible que se deba al gran tamaño de la Ftalocianina lo que imposibilita a la amina bidentada a coordinarse por ambos lados y tener este compuesto nuevo en donde solo se presenta la Ftalocianina de hierro (II) y coordinada a esta una amina.

IV.2.4.8 Material F-3

Posterior al análisis en el espectrograma del Material F-3 (Apéndice B) se identificaron señales en: 108 [m/z] correspondiente al peso molecular de 1,4 Fenilendiamina $C_6H_8N_2$;

613 [m/z] correspondiente al peso molecular de algún nuevo material sintetizado, además es de importancia mencionar que a pesar de que se encuentra el peso molecular de un nuevo material no se observan rastros de la Ftalocianina de níquel (II), posiblemente debido a que este precursor hizo reacción en su totalidad durante el proceso de síntesis del material.

Se identifican dos señales, una perteneciente a la 1,4 Fenilendiamina y la otra una masa molecular mayor a cualquiera de los dos reactivos de inicio, por lo que se presume que hubo una reacción exitosa. El peso molecular de 613 g/mol corresponde a una reacción 1:1 entre donador y aceptor; según estudios realizados por Sánchez M.E. [1] esta masa molecular es correspondiente a la Ftalocianina de níquel (II) con un grupo ciano CN coordinado al ión metálico más una amina NH₂ proveniente del 1,4 Fenilendiamina que resulta en una fórmula condensada igual a C₃₃H₁₇N₁₀Ni.

IV.2.4.9 Comparación de resultados espectrometría de masas familia Schiff-metal (II)

La principal característica observada en estos compuestos fue una muy baja solubilidad para los materiales A-1 y A-2 y una solubilidad nula para B-1 y B-2, esto imposibilitó la obtención de resultados totalmente confiables; de cualquier manera se pudo observar que las reacciones entre donador y aceptor siempre se llevaban a cabo con una relación 1:1, para los dos primeros materiales, es decir los formados a partir del aceptor con ión metálico de cobre. Por otra parte para los materiales B-1 y B-2 aunque la espectrometría de masas no haya sido posible, se puede intuir que debido a la similitud entre los aceptores (solo variando el ión metálico) y la ausencia de fluor vista en la espectrometría de energía dispersa, existe una reacción 1:1 entre donador y aceptor, además de que es probable que los donadores se coordinen al átomo metálico del aceptor de la misma manera que sucedió para A-1 y A-2.

IV.2.4.10 Comparación de resultados espectrometría de masas familia Ftalocianinas

En el caso de las Ftalocianinas el comportamiento fue muy regular en todas ellas; debido a los pesos moleculares encontrados se observaba que siempre había una interacción entre las

aminas de la 1,4 Fenilendiamina y los iones metálicos centrales de cada ftalocianina. Este es un comportamiento razonable para esta familia, ya que debido a la amina bidentada usada como donador, se esperaba la construcción de cadenas aceptor-donador-aceptor. Finalmente es importante mencionar que siempre se llevaron a cabo reacciones 1:1 y que debido a los pesos moleculares observados, es difícil identificar si existe la coordinación de la 1,4 Fenilendiamina por los dos extremos o solo por uno.

IV.3 Películas delgadas de Materiales Moleculares

IV.3.1 Generalidades

Se llevó a cabo la evaporación de todos los Materiales Moleculares sintetizados sobre los sustratos de silicio, vidrio corning, contacto conductor de óxido de índio y electrodos de cromo.

Es importante mencionar que durante el proceso de fabricación de las películas se encontraron dificultades en la evaporación del material B-1 ya que se tuvo que aumentar la temperatura promedio de evaporación hasta tener evidencia visual de que se estaba llevando a cabo el depósito; por otra parte para los materiales B-2 y F-3 incluso haciendo este aumento de temperatura nunca se obtuvo evidencia visual de algún depósito, evento que fue confirmado posteriormente cuando las pruebas de perfilometría y elipsometría dieron confirmación de la inexistencia de película delgada.

La imposibilidad de la fabricación de película delgada para estos compuestos impulso a un análisis en detalle que permitiera identificar alguna característica ya sea en los espectros de IR o de masas y que pudiera explicar este fenómeno. Como se observó en el apartado IV.2 todos los Materiales Moleculares en polvos tuvieron un comportamiento predecible y similar, se encontraron las bandas representativas de IR en todos los materiales y la espectrometría de masas confirmó las reacciones exitosas. Lo que se comparte en estos compuestos es que tanto la Ftalocianina como el complejo ciclotetramérico de base Schiff-metal (II) tienen como átomo central el níquel; el material B-1 el cual se verá en el

apartado IV.3.3.7 presenta una alta rugosidad de película delgada; también tiene a un aceptor con níquel como átomo central y la evaporación para la elaboración de su película requirió de más tiempo y temperatura, esto lleva a la conclusión de que todos los materiales sintetizados de ambas familias cuyo aceptor tiene como átomo central el níquel presentan una peculiar estabilidad a la evaporación lo que dificulta y en ocasiones imposibilita su evaporación para la fabricación de películas delgadas.

IV.3.2 Espectroscopía IR

Las bandas importantes en los compuestos sintetizados fueron asignadas por comparación con los reactivos de inicio y estas fueron identificadas en el apartado IV.2.1; el objetivo de llevar a cabo espectroscopía de IR en películas delgadas surge de la necesidad de identificar alguna variación en el Material Molecular debido al proceso de depósito. La espectroscopía IR se llevo a cabo con las películas depositadas sobre el sustrato de oblea de silicio y las bandas de interés a identificar son aquellas reportadas en las tablas que se encuentran en los incisos IV.2.1.1 a IV.2.1.8 correspondientes a cada uno de los Materiales Moleculares. Los incisos *IV.3.2.1 a IV.3.2.6* describen una tabla comparativa con las bandas de interés localizadas y las de los materiales antes del depósito y una conclusión de si el material sufrió o no alguna degradación durante el proceso de fabricación de la película delgada.

IV.3.2.1 Material A-1

Las bandas de mayor interés identificadas para la película del Material A-1 fueron las de los cuatro bencenos ortodisustituídos: (cm^{-1}) 1614, 1588, 1496, 1443; se localizaron también señales pertenecientes al enlace azometino y la gran mayoría de las bandas observadas en la espectroscopía IR del material en polvo, por lo que se puede concluir que no existió degradación del compuesto debido al proceso de evaporación. La tabla 4.9 muestra una comparación de las bandas presentes del Material A-1 en polvo contra las del material en película.

Comparación bandas IR del Material A-1 contra su depósito en película delgada		
Material A-1	Película Material A-1	Tipo de enlace
1608	1608	Benceno ortodisustituido (b)
1587	1589	Benceno ortodisustituido (f)
1562	1558	Enlace azometino C=N
1490	1492	Benceno ortodisustituido (j)
1442	1442	Benceno ortodisustituido (n)
1160	1164	Característico trieno No.1
1093	1093	Característico trieno No.1
923	925	Característico trieno No.1
825	825	Característico trieno No.1

Tabla 4.9 Comparación bandas IR del Material A-1 contra su depósito en película delgada

Fueron identificadas las cuatro bandas de los bencenos ortodisustituidos: (cm^{-1}) 1614, 1588, 1496, 1443; en adición se localizaron las señales pertenecientes al enlace azometino y la gran mayoría de las bandas observadas en la espectroscopía IR del material en polvo; se concluye por lo tanto que no existió degradación del compuesto debido al proceso de evaporación. La tabla 4.10 muestra una comparación de las bandas presentes del Material A-1 en polvo contra las encontradas en el material depositado en película.

Comparación bandas IR del Material A-2 contra su depósito en película delgada		
Material A-2	Película Material A-2	Tipo de enlace
1610	1608	Benceno ortodisustituido (b)
1588	1584	Benceno ortodisustituido (f)
1563	1565	Enlace azometino C=N
1493	1496	Benceno ortodisustituido (j)
1444	1442	Benceno ortodisustituido (n)
1073	1072	Característico trieno No.2
1032	1033	Característico trieno No.2
870	875	Característico trieno No.2
599	596	Característico trieno No.2

Tabla 4.10 Comparación bandas IR del Material A-2 contra su depósito en película delgada

IV.3.2.3 Material B-1

Las bandas (cm^{-1}) 1614, 1589, 1497, 1443, correspondientes a los cuatro bencenos ortodisustituídos en adición a la gran mayoría de las señales presentes en la espectroscopía IR del compuesto en polvo fueron localizadas en la espectroscopía IR del Material B-1 depositado en película; se concluye que no hubo degradación durante el proceso de depósito. La tabla 4.11 es una comparación de las señales del Material B-1 en polvo y en película.

Comparación bandas IR del Material B-1 contra su depósito en película delgada		
Material B-1	Película Material B-1	Tipo de enlace
1616	1619	Benceno ortodisustituído (b)
1591	1589	Benceno ortodisustituído (f)
1568	1569	Enlace azometino C=N
1560	1558	Benceno ortodisustituído (j)
1495	1492	Benceno ortodisustituído (n)
1080	1083	Característico trieno No.1
1029	1030	Característico trieno No.1
870	875	Característico trieno No.1

Tabla 4.11 Comparación bandas IR del Material B-1 contra su depósito en película delgada

IV.3.2.4 Material C-3

En el espectrograma IR del Material C-3 en película delgada se localizaron todas las señales pertenecientes a la Ftalocianina tanto en el infrarrojo medio como en el lejano, además se encontraron las señales de importancia de la 1,4 Fenilendiamina, con lo que se concluye no hubo degradación del material durante el proceso de depósito. La tabla 4.12 muestra una comparación de las señales del Material C-3 en polvo y en película.

Comparación bandas IR del Material C-3 contra su depósito en película delgada		
Material C-3	Película Material C-3	Tipo de enlace
3373	3370	Amina primaria N-H

3196	3197	Amina primaria N-H
3329	3330	Amina primaria N-H
1868	1866	Enlace C=O
1748	1751	Enlace C=O
1264	1265	Enlace C-H
925	923	Enlace C-H aromático

Tabla 4.12 Comparación bandas IR del Material C-3 contra su depósito en película delgada

IV.3.2.5 Material D-3

En el Material D-3 en película delgada se localizaron todas las bandas correspondientes a la Ftalocianina, en adición fueron localizadas señales de importancia de la 1,4 Fenilendiamina; se concluye que no hubo degradación del material durante el proceso de depósito. La tabla 4.13 muestra una comparación de las señales del Material D-3 en polvo y en película.

Comparación bandas IR del Material D-3 contra su depósito en película delgada		
Material D-3	Película Material D-3	Tipo de enlace
3373	3373	Amina primaria N-H
3303	3301	Amina primaria N-H
3008	3006	Amina primaria N-H
2363	2364	Enlace C-N
1396	1396	Enlace N-O
881	879	Enlace C-H aromático
721	725	Enlace C-H aromático
514	516	Enlace C-H aromático

Tabla 4.13 Comparación bandas IR del Material D-3 contra su depósito en película delgada

IV.3.2.6 Material E-3

Se identificaron las bandas correspondientes a la Ftalocianina tanto en infrarrojo medio como cercano, en adición fueron localizadas las señales de importancia pertenecientes a la 1,4 Fenilendiamina; se concluye que no existió alguna degradación del material durante el

proceso de depósito. La tabla 4.14 muestra una comparación de las señales del Material E-3 en polvo y en película.

Comparación bandas IR del Material E-3 contra su depósito en película delgada		
Material E-3	Película Material E-3	Tipo de enlace
3315	3318	Amina primaria N-H
3155	3158	Amina primaria N-H
2583	2580	Enlace C-N
1714	1712	Enlace C=O
1290	1295	Amina alifática
1092	1092	Fluoro alcano C-X

Tabla 4.14 Comparación bandas IR del Material E-3 contra su depósito en película delgada

IV.3.2.7 Conclusiones Espectroscopía IR películas delgadas

Después de llevarse a cabo el análisis exhaustivo de los espectros IR para las películas delgadas, siempre fueron localizadas las bandas de mayor interés, en ocasiones con alguna disminución en la intensidad con respecto al espectrograma del material en polvo; cabe destacar que algunos picos no fueron localizados, pero estos no eran de relevante interés en la composición del material, además de que las pruebas de espectroscopia IR fueron realizadas en diferentes equipos y en diferentes épocas del año, lo que redundo en diferentes niveles de humedad que pueden afectar en menor medida los espectros. En general se concluye que todos los materiales evaporados no sufrieron degradación debido al proceso al que fueron sometidos.

IV.3.3 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

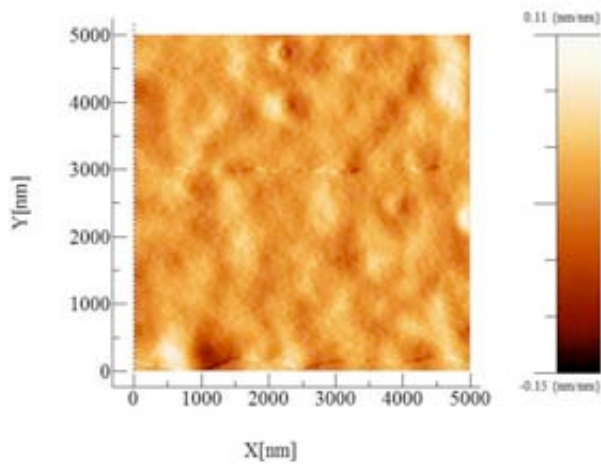
Después de la evaporación y el depósito de los Materiales Moleculares en películas delgadas, se llevó a cabo el análisis topográfico mediante (MFA), se obtuvieron imágenes en dos y tres dimensiones de la superficie de cada película, con el objetivo de conocer la rugosidad RMS (root mean square), la cual se define como las desviaciones verticales desde su forma ideal y está expresada por la ec. 4.1

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \dots\dots\dots (4.1)$$

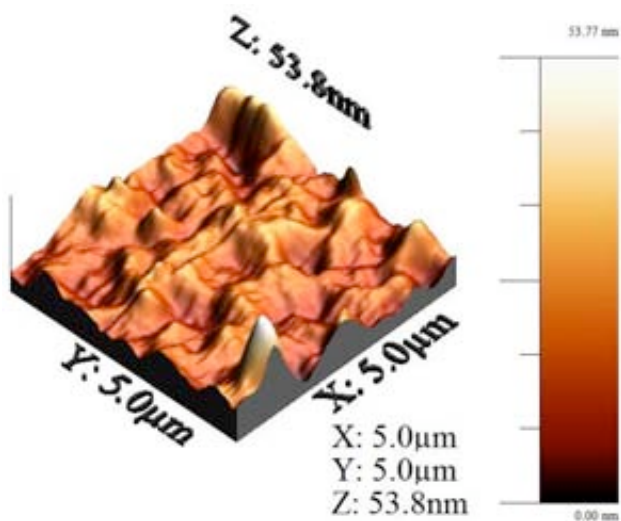
Los incisos IV.3.3.1 a IV.3.3.6 muestran micrografías en dos y tres dimensiones y la rugosidad RMS para cada una de las películas de los Materiales Moleculares sintetizados.

IV.3.3.1 Material A-1

Se tomó una micrografía de 5µm x 5µm, el aspecto en dos dimensiones es el de una película muy uniforme; esto es confirmado en la imagen de 3D donde se aprecia una rugosidad baja y en el histograma de la imagen, en donde la rugosidad RMS resultó de 5.411. La figura 4.11 (a) y (b) muestra la micrografía del Material A-1 en dos y tres dimensiones respectivamente; por otro lado la figura 4.12 muestra el histograma para la película del Material A-1



a)



b)

Figura 4.11 a) Micrografía MFA 2D de Material A-1 b) Micrografía MFA 3D de Material A-1

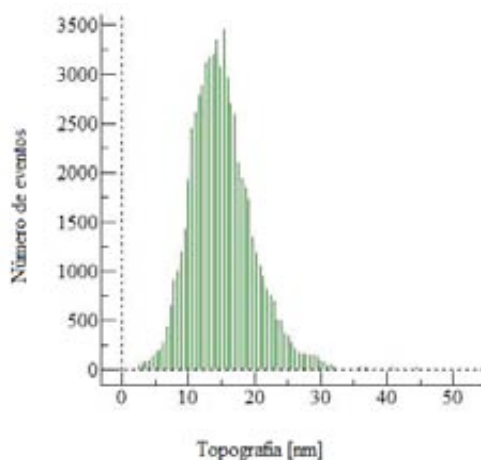
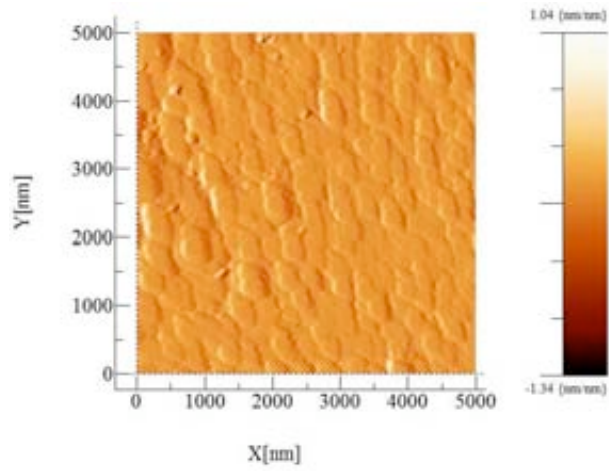


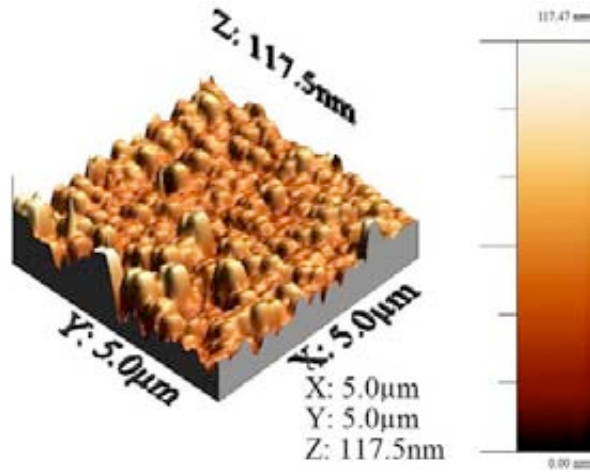
Figura 4.12 Histograma de rugosidad de película para Material A-1

IV.3.3.2 Material A-2

Se obtuvo una micrografía de 5 μm x 5 μm, el aspecto en dos dimensiones es el de un apilamiento granular, en la imagen de 3D son más claros estos granos, pero no se observa alguna periodicidad. Por otra parte el histograma de la imagen arroja una rugosidad RMS de 11.69. La figura 4.13 (a) y (b) muestra la micrografía del Material A-2 en dos y tres dimensiones respectivamente; por otro lado la figura 4.14 muestra el histograma para la película del Material A-2.



a)



b)

Figura 4.13 a) Micrografía MFA 2D de Material A-2 b) Micrografía MFA 3D de Material A-2

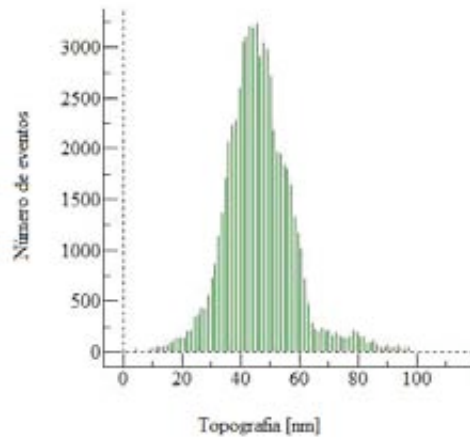
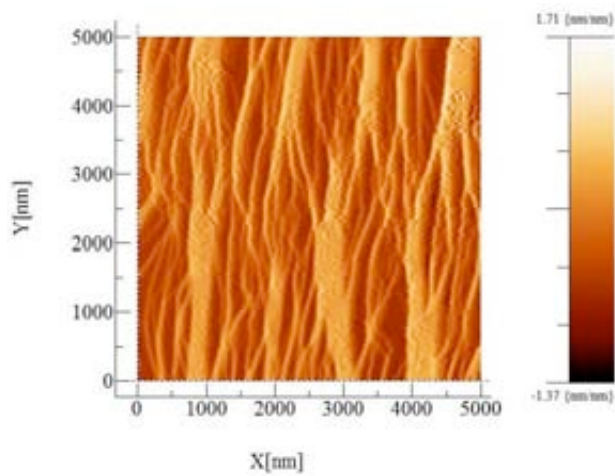


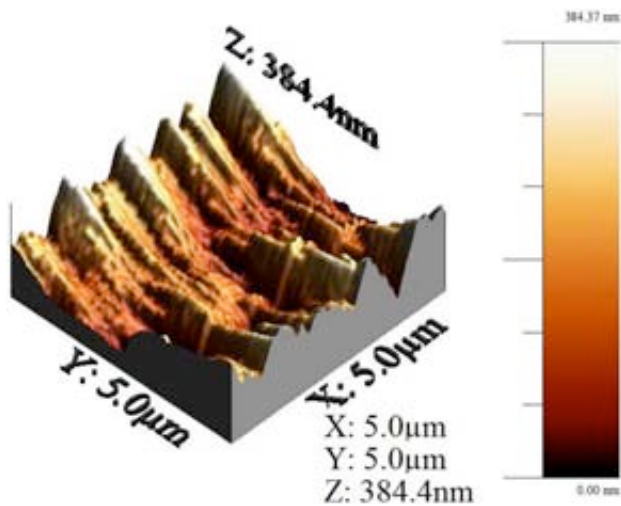
Figura 4.14 Histograma de rugosidad de película para Material A-2

IV.3.3.3 Material B-1

Se obtuvo una micrografía de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, el aspecto en dos dimensiones es de un depósito en forma de estrías, en la imagen de 3D se aprecia más claramente que estas estrías no tienen las mismas alturas ni se observa alguna periodicidad. Por otra parte el histograma de la imagen arroja una rugosidad RMS de 68.89. La figura 4.15 (a) y (b) muestra la micrografía del Material B-1 en dos y tres dimensiones respectivamente; por otro lado la figura 4.16 muestra el histograma para la película del Material B-1.



a)



b)

Figura 4.15 a) Micrografía MFA 2D de Material B-1 b) Micrografía MFA 3D de Material B-1

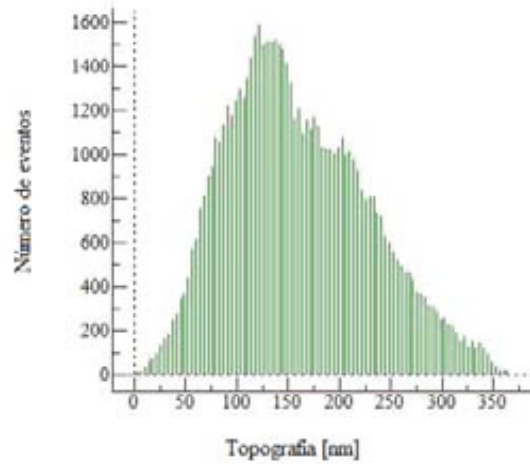
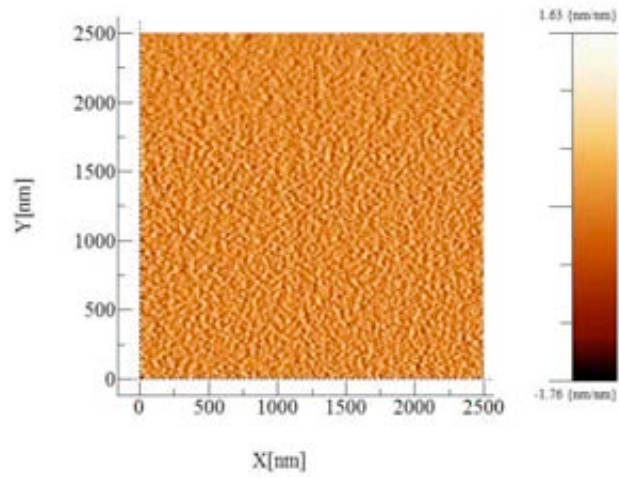


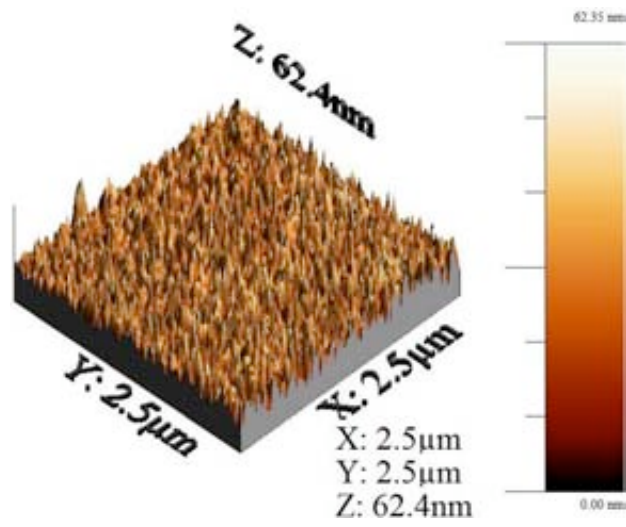
Figura 4.16 Histograma de rugosidad de película para Material B-1

IV.3.3.4 Material C-3

Debido al depósito muy fino de esta película no se pudo obtener una micrografía de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ya que no se alcanzaba a apreciar ninguna característica de su morfología, se tomó entonces una micrografía de $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$. En dos dimensiones se aprecia una morfología granular con gran cantidad de pequeños elementos todos ellos sin un ordenamiento periódico. Mientras que en la imagen de 3D se aprecia que estos granos tienen una forma de aguja con alturas muy uniformes. El histograma de la imagen arroja una rugosidad RMS de 7.55. La figura 4.17 (a) y (b) muestra la micrografía del Material C-3 en dos y tres dimensiones respectivamente; por otro lado la figura 4.18 muestra el histograma para la película del Material C-3.



a)



b)

Figura 4.17 a) Micrografía MFA 2D de Material C-3 b) Micrografía MFA 3D de Material C-3

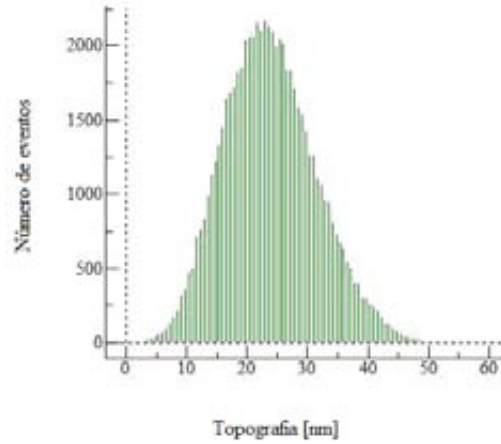
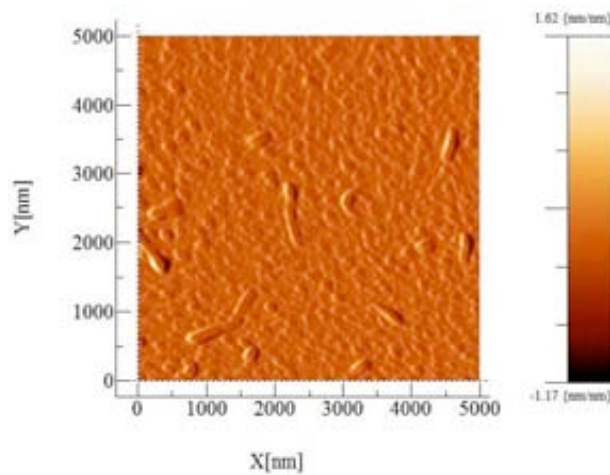


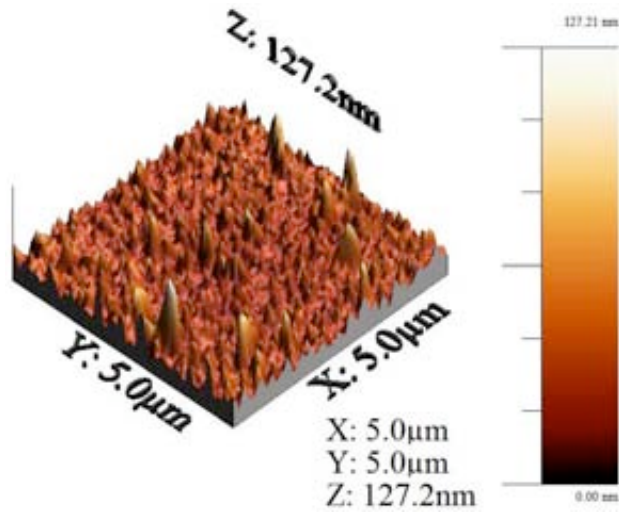
Figura 4.18 Histograma de rugosidad de película para Material C-3

IV.3.3.5 Material D-3

Se obtuvo una micrografía de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, el aspecto en dos dimensiones es de conformación granular sin un ordenamiento periódico; en 3D se aprecia nuevamente que estos granos tienen la forma de agujas y que todos tienen una altura similar entre ellos, no observa alguna periodicidad. Por otra parte el histograma de la imagen arroja una rugosidad RMS de 11.41. La figura 4.19 (a) y (b) muestra la micrografía del Material D-3 en dos y tres dimensiones respectivamente; por otro lado la figura 4.20 muestra el histograma para la película del Material D-3.



a)



b)

Figura 4.19 a) Micrografía MFA 2D de Material D-3 b) Micrografía MFA 3D de Material D-3

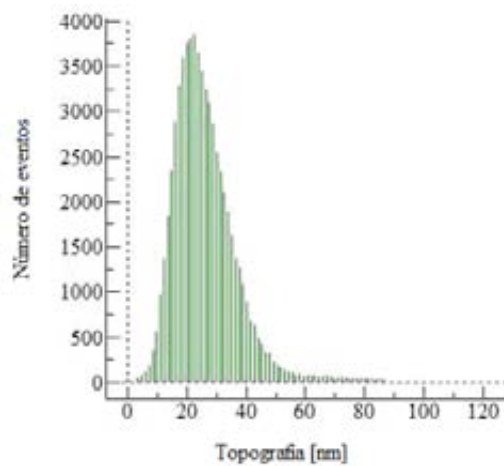
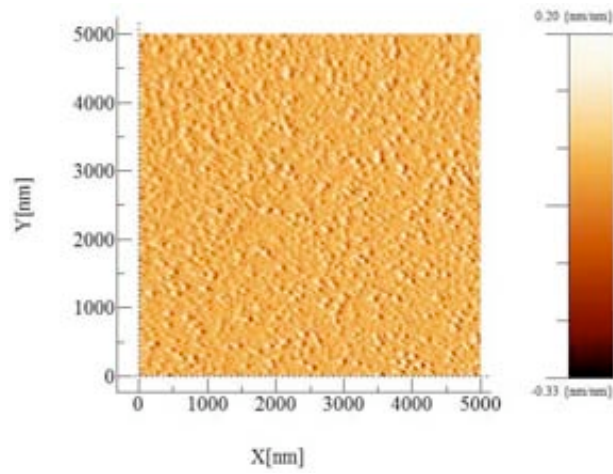


Figura 4.20 Histograma de rugosidad de película para Material D-3

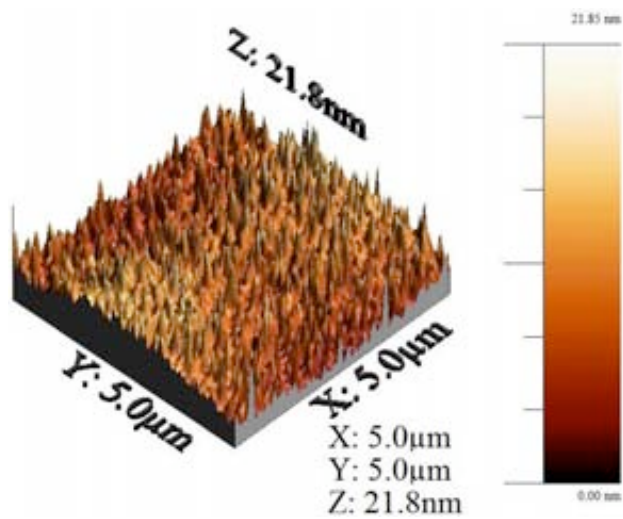
IV.3.3.6 Material E-3

Se obtuvo una micrografía de 5 μm x 5 μm, el aspecto en dos dimensiones es de conformación granular; la imagen en 3D muestra que los granos que componen la micrografía tienen una forma afilada vertical y vuelve a aparecer la misma forma de agujas con altura similar, aunque sin observarse alguna periodicidad. El histograma de la imagen arroja una rugosidad RMS de 2.831. La figura 4.21 (a y (b muestra la micrografía del

Material E-3 en dos y tres dimensiones respectivamente; por otro lado la figura 4.22 muestra el histograma para la película del Material D-3.



a)



b)

Figura 4.21 a) Micrografía MFA 2D de Material E-3 b) Micrografía MFA 3D de Material E-3

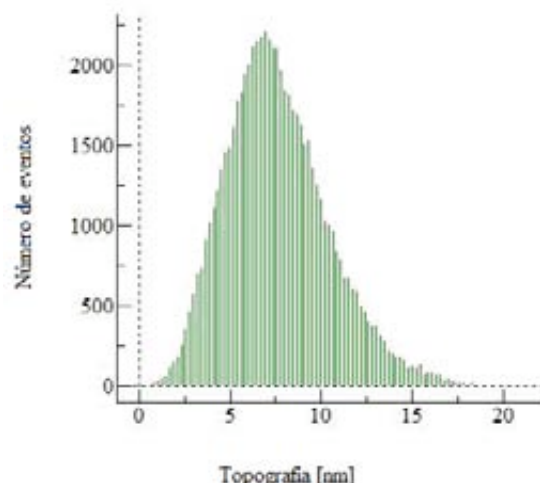


Figura 4.22 Histograma de rugosidad de película para Material E-3

IV.3.3.7 Análisis comparativo de rugosidades de los materiales.

Después de realizada la caracterización por MFA de las películas delgadas, se observa en general que el depósito es regular y uniforme, sin huecos en las películas y con una rugosidad baja tanto en la familia *Schiff-metal (II)* como en la familia *Ftalocianinas*. Conociendo entonces que se tienen películas de buena calidad es de interés hacer un análisis comparativo entre las rugosidades obtenidas y que éste a su vez nos permita identificar cuales materiales son propensos a formar películas menos rugosas y saber si existe alguna relación con su estructura química. La tabla 4.15 muestra las rugosidades obtenidas para cada materia por orden de menor a mayor.

Comparación rugosidades películas delgadas de Materiales Moleculares			
Material	Familia	Rugosidad RMS (nm)	Posición
A-1	<i>Schiff-metal (II)</i>	5.411	5
A-2	<i>Schiff-metal (II)</i>	11.69	2
B-1	<i>Schiff-metal (II)</i>	68.89	1
C-3	<i>Ftalocianinas</i>	7.55	4
D-3	<i>Ftalocianinas</i>	11.41	3
E-3	<i>Ftalocianinas</i>	2.831	6

Tabla 4.15 Comparación rugosidades películas delgadas de Materiales Moleculares

Mediante la información obtenida se identifica que la familia *Schiff-metal (II)* presenta rugosidades mayores a la familia *Ftalocianinas*. A pesar de esta mayor rugosidad identificada en los *Schiff-metal (II)* la diferencia no es de gran magnitud ya que exceptuando el Material B-1 todos se encuentran en un rango de 11.69 nm e inferiores esta fluctuación en rugosidades es en mayor parte debido al proceso de evaporación para la fabricación de las películas.

Por otra parte es muy evidente y significativamente alta la rugosidad que presenta la película del material B-1; este material está formado a partir de los precursores [Tetrabenzo [b,f,j,n] [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadecino] perclorato de níquel II y 1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno. Cabe destacar que durante el proceso de fabricación para la película de este material se tuvo que aumentar la temperatura de evaporación en un 50% más, con respecto a los otros materiales lo que redundó en una mayor movilidad de las moléculas en el momento de la deposición, que en mayor parte explica el por qué de una rugosidad notablemente mayor; esta dificultad que se presenta en la evaporación es debida muy probablemente al aceptor inorgánico con átomo central de níquel; cabe recordar que fue imposible el depósito de los materiales B-2 y F-3 ambos con átomo central níquel.

IV.3.4 Difracción de rayos X

Se llevó a cabo la caracterización por difracción de rayos X en las películas fabricadas de los Materiales Moleculares, con el objeto principal de mostrar que todos los Materiales Moleculares tienen una estructura amorfa o bien de encontrar algún indicio de cristalinidad, ya sea en el material o debido a algún ordenamiento periódico durante su depósito en película delgada. Los apartados *IV.3.4.1 a IV.3.4.6* muestran el difractograma y una descripción del mismo. Es de interés destacar que el índice de penetración de los rayos X está determinado dependiendo del elemento que se estudie; para este trabajo en donde los Materiales Moleculares sintetizados están compuestos en su mayoría de carbono, se hace un promedio del número Z. La tabla 4.16 muestra el promedio de número Z para cada

material, el espesor de la película y el porcentaje de penetración que tienen los rayos X en ese estudio.

Índice de penetración de rayos X en el material estudiado.				
Material	Z prom	Coefficiente másico de absorción	Espesor película (nm)	% de observación de película
A-1	14.45 => 14	141.198	400.2	1.8
A-2	14.35=> 14	141.198	76.5	0.3
B-1	14.1=> 14	141.198	209	0.9
C-3	13.58=> 14	141.198	88.3	0.4
D-3	17=> 17	141.198	59.2	0.2
E-3	13.48=> 14	141.198	52.5	0.2

Tabla 4.16 Índice de penetración de rayos X en el material estudiado.

IV.3.4.1 Material A-1

La figura 4.23 muestra el difractograma del Material A-1; entre los ángulos 20 y 30 se muestra la insinuación de una intensidad mayor, pero nada que pudiera representar alguna estructura cristalina. Se concluye que el material depositado en película delgada es amorfo.

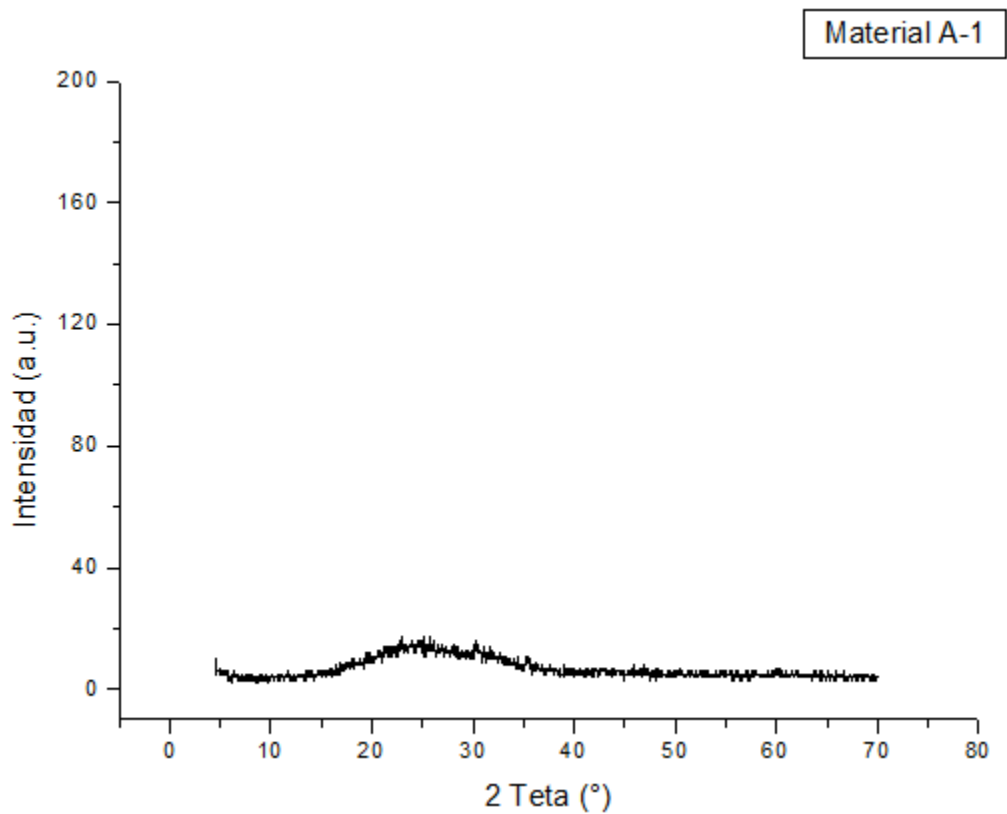


Figura 4.23 Difractograma Material A-1

IV.3.4.2 Material A-2

La figura 4.24 muestra el difractograma del Material A-2; en este material se aprecia nuevamente entre los ángulos 15 y 40 la insinuación de una intensidad mayor respecto al resto del difractograma, sin embargo; no representa alguna estructura cristalina. Se concluye que el material depositado en película delgada es amorfo.

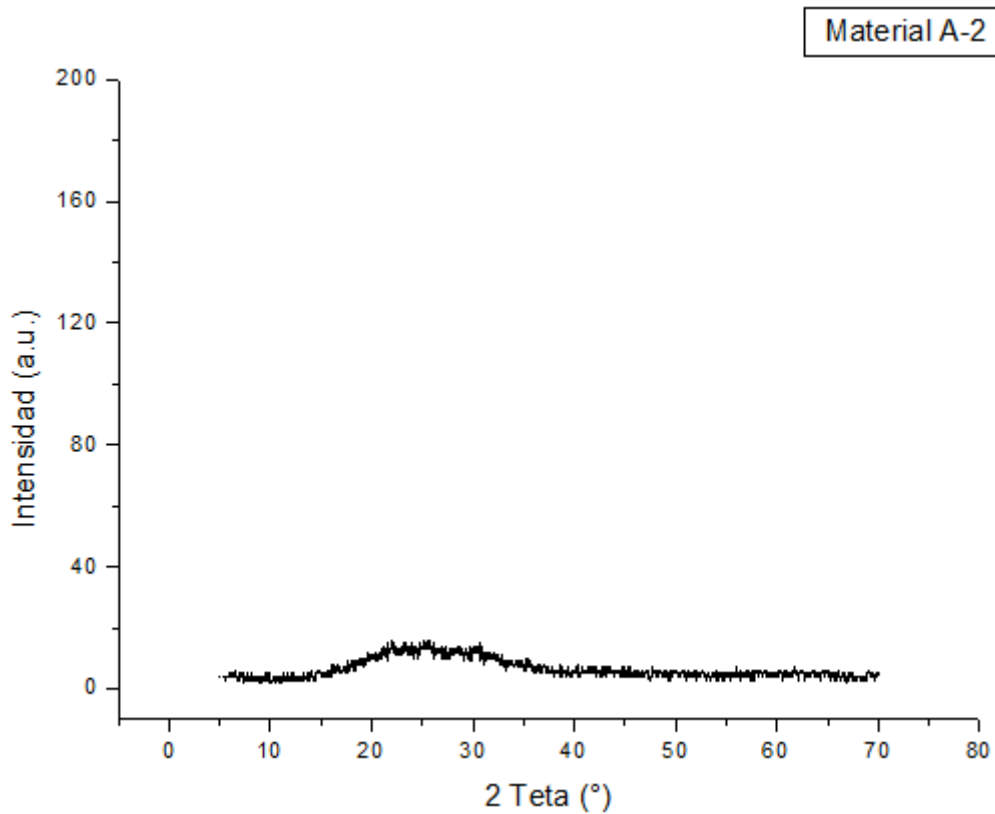


Figura 4.24 Difractograma Material A-2

IV.3.4.3 Material B-1

La figura 4.25 muestra el difractograma del Material B-1; se repite el comportamiento de una pequeña cresta entre ángulos 15 y 35 que no arroja algún indicativo claro de cristalinidad. Se concluye que el material depositado en película delgada es amorfo.

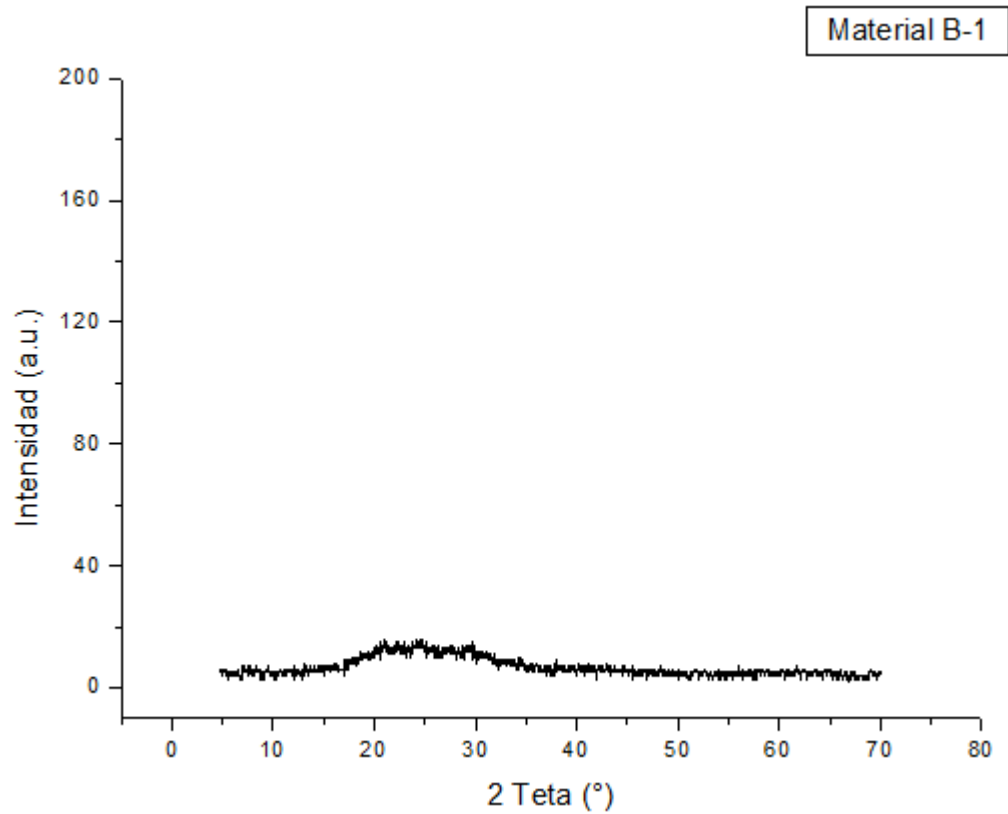


Figura 4.25 Difractograma Material B-1

IV.3.4.4 Material C-3

La figura 4.26 muestra el difractograma del Material C-3; en este material no se nota ninguna señal de mayor intensidad, solo la línea base. Se concluye que el material depositado en película delgada es amorfo.

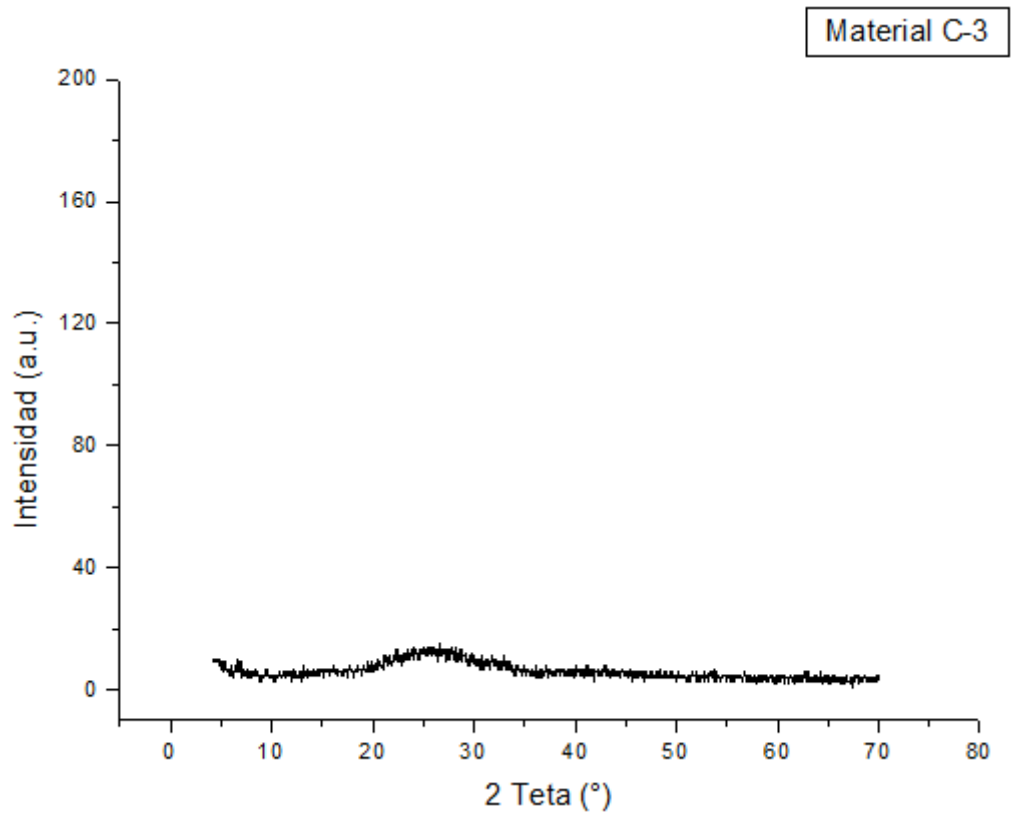


Figura 4.26 Difractograma Material C-3

IV.3.4.5 Material D-3

La figura 4.27 muestra el difractograma del Material D-3; Se vuelve a notar una total ausencia de señales intensas. Se concluye que el material depositado en película delgada es amorfo.

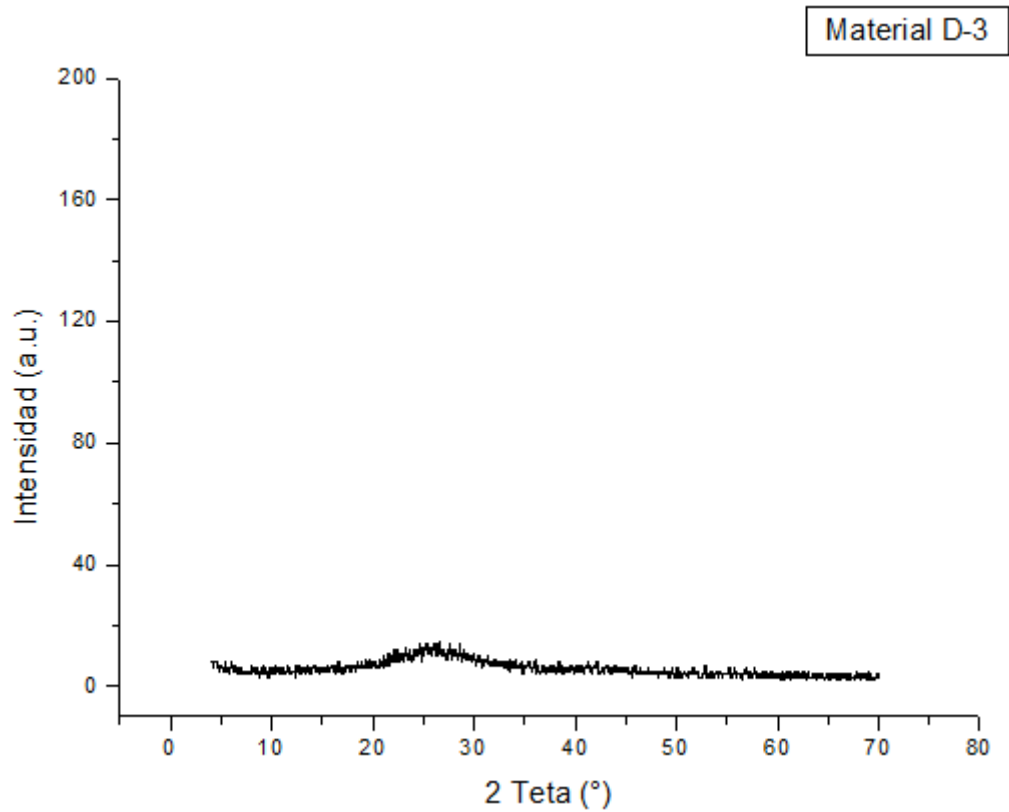


Figura 4.27 Difractograma Material D-3

IV.3.4.6 Material E-3

La figura 4.28 muestra el difractograma del Material E-3; entre los ángulos 20 y 35 se nota una cresta, pero debido a su baja intensidad no se puede estimar la existencia de alguna estructura cristalina. Se concluye que el material depositado en película delgada es amorfo.

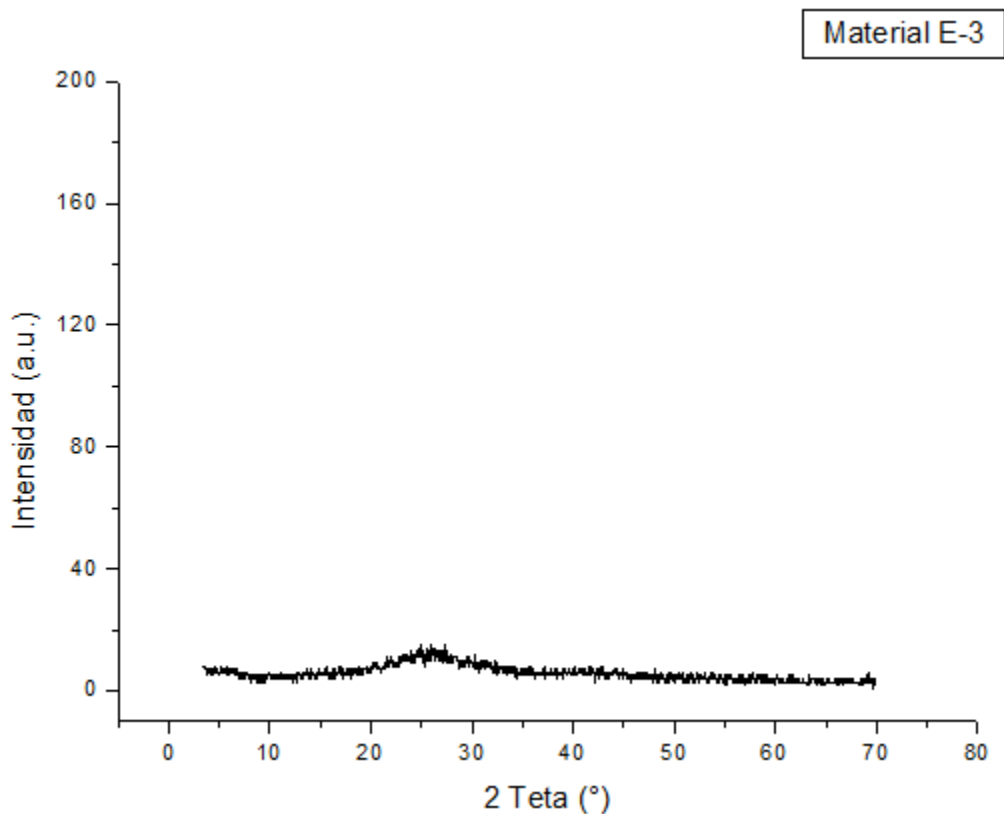


Figura 4.28 Difractograma Material E-3

IV.3.4.7 Análisis de difracción de rayos X

En los apartados *IV.3.4.1 a IV.3.4.6* se analizó la caracterización por difracción de rayos X de los Materiales Moleculares depositados en película delgada.

De manera general se pudo observar que no se presentó cristalinidad en ninguno de los Materiales Moleculares depositados en película delgada; este fenómeno era ya esperado, debido a la naturaleza polimérica de los materiales en donde la formación de estructuras cristalinas es menos común, en adición a esto y debido al proceso de fabricación después de ser evaporado el material y cuando sus moléculas llegan al sustrato que se encuentra a temperatura ambiente, no se tiene la suficiente energía cinética que pueda propiciar una alta movilidad y por lo tanto no se logra el orden de largo alcance característico de los cristales, que resulta en la obtención de películas delgadas amorfas [1].

CAPÍTULO V

PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE MATERIALES MOLECULARES

V.1 Introducción

Para la obtención de propiedades ópticas se llevaron a cabo las pruebas de caracterización: Espectroscopía Ultravioleta-Visible, Elipsometría y Perfilometría, de las cuales se obtuvieron los parámetros necesarios para el cálculo de la energía de activación óptica.

Por otra parte, las propiedades eléctricas fueron obtenidas mediante la medición de corriente contra voltaje a diversas temperaturas; esta prueba otorgó información relevante que permitió la clasificación de los materiales dentro de los aislantes, semiconductores y/o conductores, en adición se obtuvieron los parámetros para el cálculo de la conductividad eléctrica.

Finalmente se llevó a cabo una comparación entre las propiedades ópticas y eléctricas presentes en cada material que permite llevar a cabo algunas conclusiones relevantes sobre los Materiales Moleculares sintetizados y sus películas delgadas.

V.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Como fue mostrado por los difractogramas de los Materiales Moleculares en película delgada (apartado IV.3.4), todos ellos tienen una estructura amorfa que permite usar el modelo de Tauc para el cálculo de la energía de activación óptica [1]. Uno de los parámetros requeridos para este cálculo es la transmisión óptica, la cual es evaluada del espectro de ultravioleta-visible. A partir de esta técnica se obtiene una tabla con un

porcentaje de transmitancia para cada valor de longitud de onda en un rango de 190 a 1100 nanómetros y una resolución de 0.5 nm.

Esta tabla permite obtener los valores de la Energía del fotón correspondientes a cada longitud de onda con que se está irradiando el material, los valores del coeficiente de absorción α necesario para el cálculo de energía de activación óptica (apartado V.5) y una gráfica de longitud de onda contra porcentaje de transmitancia que componen el espectrograma de ultravioleta-visible. El apéndice C muestra los espectrogramas ultravioleta visible para la película de cada Material Molecular.

V.3 Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica no destructiva que involucra la luz polarizada elípticamente (Apartado I.5.2.4). Esta técnica permite la medición de espesores en películas delgadas, además de que se obtiene índice de refracción del material con el que está hecha la película.

La reflectancia es el cambio de dirección que experimenta una onda al pasar de un medio a otro; es posible si se conoce el índice de refracción, calcular el porcentaje de reflectancia mediante la ec. 5.1, donde n es el índice de refracción.

$$R = \frac{100(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \dots\dots\dots (5.1)$$

El uso del modelo de Tauc para el cálculo de la energía de activación óptica está restringido por la condición de que la película delgada del material tenga un porcentaje de reflectancia menor o cercano a 15 %. Se llevo a cabo el análisis de los resultados obtenidos de la prueba de elipsometría, la tabla 5.1 muestra el espesor de la película, su índice de refracción y el cálculo de la reflectancia. En todos los casos es posible el uso del modelo de Tauc para el cálculo de energía de activación óptica del material.

Análisis de parámetros elipsométricos				
Material	Familia	Espesor (A)	Índice de refracción	Reflectancia (%)
A-1	<i>Schiff-metal</i> (II)	4002	1.678	6.409
A-2	<i>Schiff-metal</i> (II)	765	1.715	6.935
B-1	<i>Schiff-metal</i> (II)	2090	2.07	12.147
C-3	<i>Ftalocianinas</i>	883	1.674	6.353
D-3	<i>Ftalocianinas</i>	592	1.993	11.007
E-3	<i>Ftalocianinas</i>	525	1.999	11.096

Tabla 5.1 Análisis de parámetros elipsométricos

A partir de la tabla 5.1 se identifica que todos los índices de refracción se encuentran por debajo de 2 a excepción del material B-1 que tiene al níquel como átomo central en su aceptor B. Los espesores de película están relacionados con el tiempo de evaporación de cada material, a mayor tiempo de evaporación mayor espesor de la película; el material con mayor espesor es A-1 mientras que E-3 es el que presenta un menor espesor. Es conveniente mencionar que en la familia Ftalocianinas se tienen espesores menores debido a su naturaleza mas pigmentada, la cual daba evidencia visual del depósito más fácilmente en relación a la familia Schiff-metal (II). Finalmente el porcentaje de reflectancia está calculado en base al índice de refracción, por lo que el material B-1 es el que presenta el mayor porcentaje, pero todos se encuentran por debajo del 15 % y son susceptibles para la aplicación del modelo de Tauc.

V.4 Perfilometría

La perfilometría (Apartado I.5.2.3) permite una medición precisa de los espesores de las películas delgadas, como se mencionó en el capítulo uno, está es una técnica complementaria a la elipsometría para medición de los espesores, ya que el software utilizado por el elipsómetro para el cálculo del espesor, arroja diversos espesores posibles para un solo índice de refracción obtenido. La tabla 5.2 muestra los espesores obtenidos

para cada material mediante la perfilometría y la comparación contra el espesor obtenido en elipsometría.

Análisis de Perfilometría		
Material	Espesor perfilómetro (A)	Espesor elipsómetro (A)
A-1	2367	4002
A-2	765	765
B-1	2096	2090
C-3	800	883
D-3	1158	592
E-3	806	525

Tabla 5.2 Comparación grosor perfilómetro contra elipsómetro

Se deben de resaltar algunos aspectos de la tabla 5.2, para el material A-1 se tienen diferentes espesores, en este caso el dado por el elipsómetro es mayor que el obtenido mediante perfilometría, por lo que no se descarta ninguno de los dos; en los materiales A-2 y B-1 los espesores coinciden; para el material C-3 se notó una mínima ralladura en la superficie de la película en el momento de realizar la prueba por perfilometría por lo que se tomará el espesor de elipsómetro ya que los valores son muy cercanos. Para los materiales D-3 y E-3 los espesores no coinciden por lo que no se descartará ninguno.

V.5 Cálculo de Energía de Activación Óptica (EAO)

El cálculo de la energía de activación óptica está basada en el modelo de Tauc; este es una guía para la interpretación de la dependencia de la energía del espectro de absorción para semiconductores amorfos, lo que permite asociar el límite de absorción con características fundamentales en los semiconductores amorfos. La mayor importancia del modelo de Tauc es debida a que puede ser calculada espectroscópicamente la brecha óptica o banda de energías prohibidas E_g [1]; esta brecha óptica es un parámetro ampliamente utilizado en la caracterización de películas semiconductoras, y se encuentra en el rango de 1 a 3 eV en semiconductores típicos [1]. De esta manera si la película absorbe un fotón, los electrones

residentes en la banda de valencia adquieren una energía que iguala o supera la brecha óptica y en consecuencia transitan hacia la banda de conducción.

Si durante la interacción de los electrones en la película que está siendo sometida a radiación, el vector de onda del electrón se conserva, se tendrán entonces transiciones electrónicas directas y la dependencia del coeficiente de absorción α (cm^{-1}) respecto a la energía del fotón se expresa mediante la ec. 5.2

$$\alpha = B \sqrt{h\nu - E_g} \dots\dots\dots (5.2)$$

En donde:

➤ B es una constante expresada como:

$$B = \left[\frac{4 n \sqrt{2} m r^{3/2}}{c \pi h^2} \right] P(\nu)$$

➤ n: es el índice de refracción de la película.

➤ $m_r = (m_e^* m_h) / m_e + m_h$: es la masa efectiva reducida del par electrón-hueco.

➤ $P(\nu)$: probabilidad de transición del electrón y es constante en transiciones directas.

➤ $h\nu$: energía del fotón

Por otra parte, si se tiene una reflectancia R(%), (evaluada con la ec. 5.1) menor al 15%, se puede considerar que la transmisión óptica queda expresada por la ec. 5.3.

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (5.3)$$

Despejando para α (coeficiente de absorción) se tiene la ec 5.4.

$$\alpha = -\ln\left(\frac{T}{d}\right) \dots\dots\dots (5.4)$$

En donde:

- T: Transmisión óptica evaluada del espectro Ultravioleta-Visible (%).
- d: espesor de la película (Å).

Finalmente la energía del fotón (E_{foton}) se expresa mediante la ec. 5.3

$$E_{foton} = \frac{h c}{\lambda} \dots\dots\dots (5.5)$$

En donde:

- h: es la constante de planck (erg s).
- c: velocidad de la luz (cm/s).
- λ: longitud de onda (cm).

Con lo anterior se plantea entonces que el modelo de Tauc puede ser utilizado para el cálculo de la brecha óptica en las películas de los Materiales Moleculares sintetizados ya que: A) Todos los materiales son amorfos (apartado IV.3.4) y B) La reflectancia estimada siempre tiene valores menores a 15% (apartado V.3).

La metodología seguida para el cálculo de la energía de activación óptica es el mismo para cada material y esta dado por las siguientes etapas:

1. Con los resultados de porcentaje de transmitancia, obtenidos de la espectroscopía Ultravioleta-visible; así como el espesor de la película delgada proveniente de la caracterización por perfilometría, elipsometría o ambos (según sea el caso, ver apartado V.4) y utilizando la ec. 5.4, se calcula el coeficiente de absorción correspondiente a cada longitud de onda.

2. Mediante la ec. 5.5 se calcula la energía del fotón para cada longitud de onda del con que el espectroscopio UV-Vis irradia la película.
3. Se hace una gráfica de energía del fotón contra el coeficiente de absorción de cada material y se identifican pendientes importantes que por su longitud puedan ser linealizadas.
4. Se obtiene la ecuación de la línea correspondiente a cada pendiente y se extrapola hasta intersectar con el eje de las abscisas, para así obtener la energía correspondiente a la brecha óptica en Julios, para posteriormente hacer una conversión a eV como unidades.

En los apartados V.5.1 a V.5.6 se encuentran los resultados de la metodología seguida para el cálculo de la energía de activación óptica para cada material.

V.5.1 Material A-1

Los espesores reportados por elipsometría y perfilometría para el material A-1, fueron diferentes por lo cual se obtuvo la energía de activación óptica tanto para el espesor obtenido por el perfilómetro, como para el espesor obtenido mediante el elipsómetro; en las curvas de energía del fotón contra coeficiente de absorción solo se detecto una pendiente principal.

V.5.1.1 Energía de activación óptica-espesor perfilómetro

Cálculo de EAO por extrapolación para Material A-1 (Usando espesor perfilómetro)	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	2367 Å (Perfilómetro)
Punto 1 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.217292 \times 10^{-19}$, $\alpha = 5.78961929$
Punto 2 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.418174 \times 10^{-19}$, $\alpha = 7.0203238$
Ecuación de la recta para extrapolación	$6.12891 \times 10^{19} E_{\text{fot}} - \alpha - 32.315 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	5.2725×10^{-19} J

Energía de activación óptica (en eV)	3.291 eV
--------------------------------------	----------

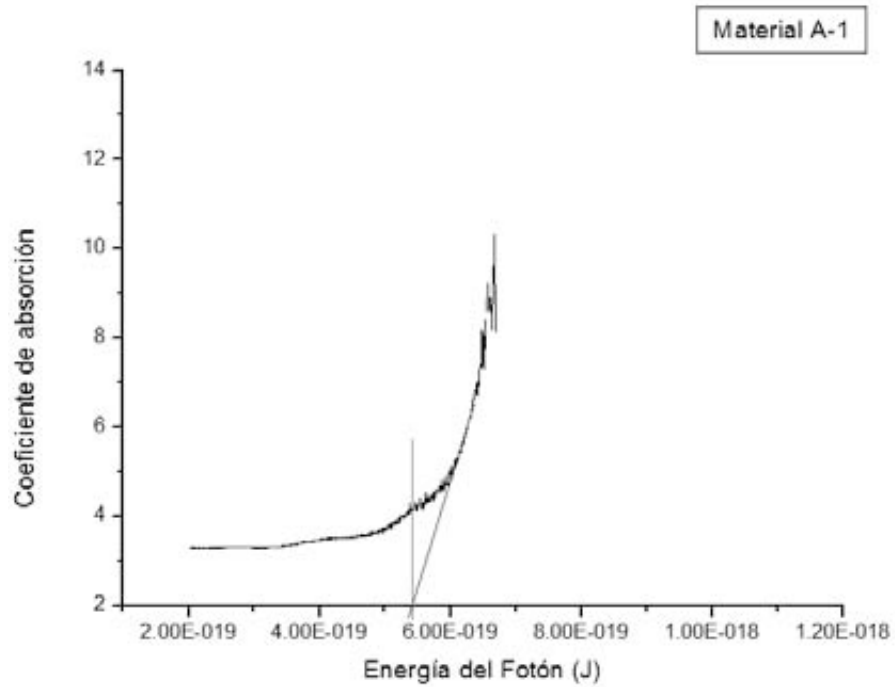


Figura 5.1 Gráfica de energía de activación óptica Material A-1 espesor perfilómetro

V.5.1.2 Energía de activación óptica-espesor elipsómetro

Cálculo de EAO por extrapolación para Material A-1 (Usando espesor elipsómetro)	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	4002 Å (Elipsómetro)
Punto 1 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.093121 \times 10^{-19}$, $\alpha = 5.650775$
Punto 2 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.395595 \times 10^{-19}$, $\alpha = 7.264955$
Ecuación de la recta para extrapolación	$5.336590 \times 10^{19} E_{\text{fot}} - \alpha - 26.8657 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	5.0342×10^{-19} J
Energía de activación óptica (en eV)	3.1424 eV

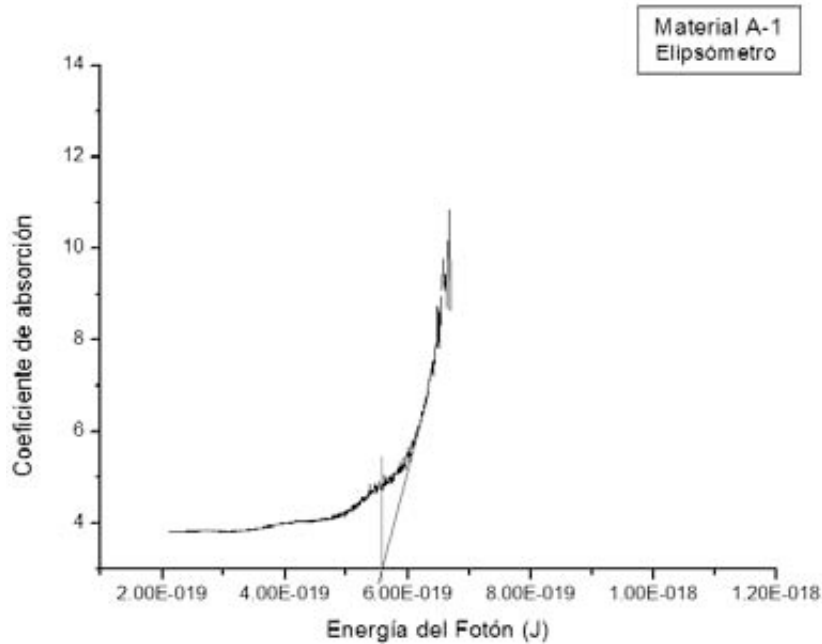


Figura 5.2 Gráfica energía de activación óptica Material A-1 espesor elipsómetro

V.5.2 Material A-2

Para el material A-2 los espesores obtenidos tanto en perfilometría como en elipsometría fueron los mismos; en las curvas de energía del fotón contra coeficiente de absorción solo se detecto una pendiente principal.

Cálculo de EAO por extrapolación para Material A-2	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	765 A (Elipsómetro y Perfilómetro)
Punto 1 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.306111 \times 10^{-19}$, $\alpha = 3.404536$
Punto 2 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.6347 \times 10^{-19}$, $\alpha = 5.642189$
Ecuación de la recta para extrapolación	$6.8098 \times 10^{19} E_{\text{fot}} - \alpha - 39.5388 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	5.8061×10^{-19} J
Energía de activación óptica (en eV)	3.624 eV

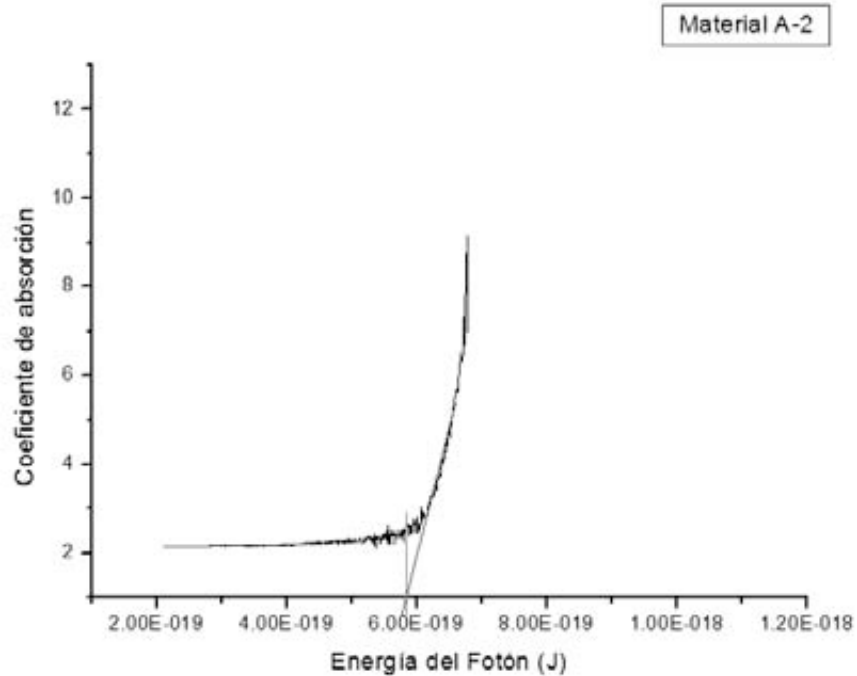


Figura 5.3 Gráfica de energía de activación óptica Material A-2 espesor ambos

V.5.3 Material B-1

Para el material B-1 los espesores obtenidos tanto en perfilometría como en elipsometría fueron los mismos; en las curvas de energía del fotón contra coeficiente de absorción solo se detectó una pendiente principal.

Cálculo de EAO por extrapolación para Material B-1	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	2096 A (Elipsómetro y Perfilómetro)
Punto 1 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.47043 \times 10^{-19}$, $\alpha = 5.630149$
Punto 2 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 7.15828 \times 10^{-19}$, $\alpha = 8.581412$
Ecuación de la recta para extrapolación	$4.203285 \times 10^{19} E_{\text{fot}} - \alpha - 21.5669 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	5.13096×10^{-19} J
Energía de activación óptica (en eV)	3.2028 eV

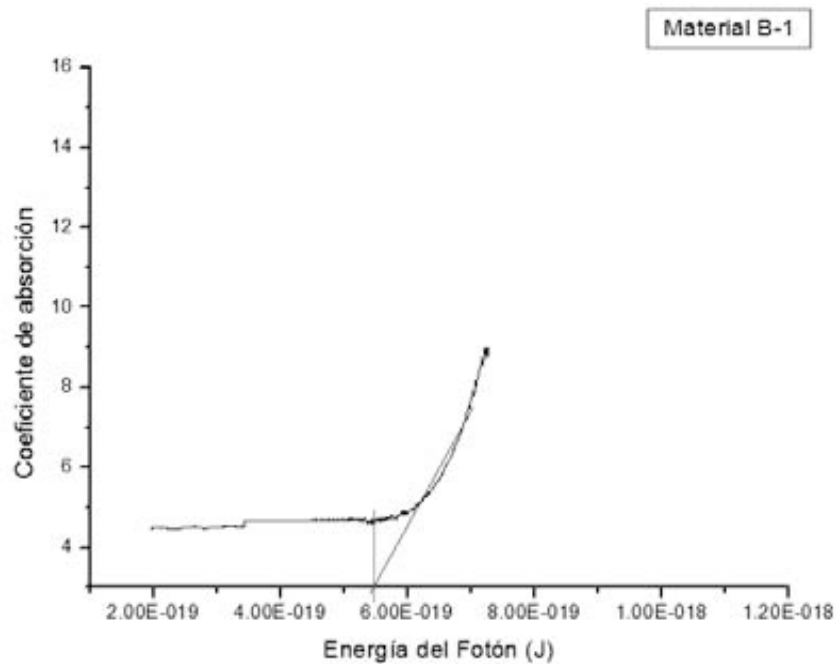


Figura 5.4 Gráfica de energía de activación óptica Material B-1 espesor ambos

V.5.4 Material C-3

Para el material C-3 los espesores obtenidos tanto en perfilometría como en elipsometría fueron los mismos; en las curvas de energía del fotón contra coeficiente de absorción se detectaron dos pendientes importantes; la pendiente principal es aquella de mayor longitud y representa la energía de activación óptica; la pendiente más corta es llamada pendiente secundaria, ésta corresponde a una energía de transición electrónica del material.

V.5.4.1 Energía de activación óptica-espesor ambos

Cálculo de EAO por extrapolación para Material C-3	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	883 A (Elipsómetro y Perfilómetro)
Punto 1 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.53444 \times 10^{-19}$, $\alpha = 4.737045$
Punto 2 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.80045 \times 10^{-19}$, $\alpha = 8.921654$
Ecuación de la recta para extrapolación	$4.454087 \times 10^{19} E_{\text{fot}} - \alpha - 24.36791 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	5.4709×10^{-19} J
Energía de activación óptica (en eV)	3.415 eV

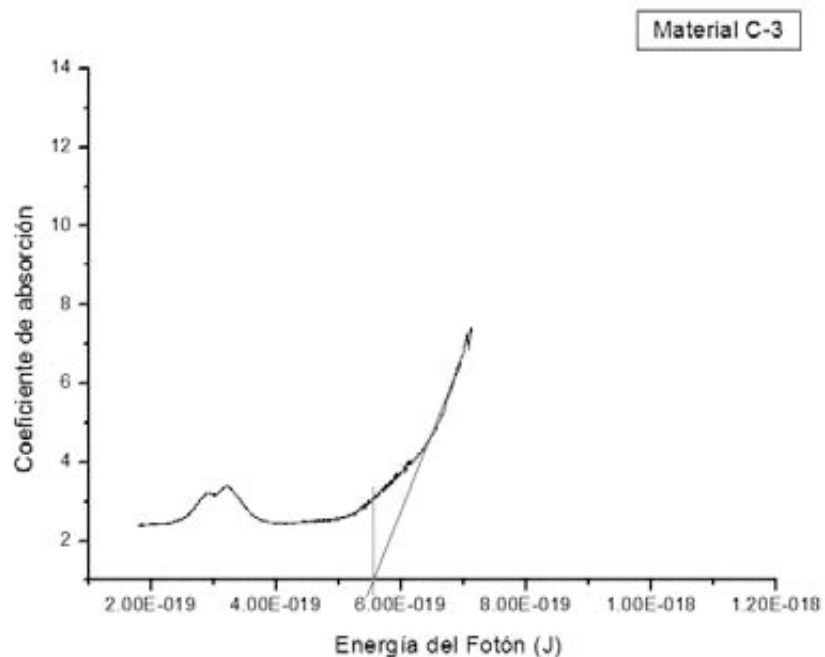


Figura 5.5 Gráfica de energía de activación óptica Material C-3 espesor ambos

V.5.4.2 Energía de transición electrónica-espesor ambos (pendiente secundaria)

Cálculo de ETE por extrapolación para Material C-3	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	883 Å (Elipsómetro y Perfilómetro)
Punto 1 (pendiente secundaria)	$E_{\text{fot}} = 2.573089 \times 10^{-19}$, $\alpha = 2.62663$
Punto 2 (pendiente secundaria)	$E_{\text{fot}} = 2.813633 \times 10^{-19}$, $\alpha = 3.087867$
Ecuación de la recta para extrapolación	$1.917339 \times 10^{19} E_{\text{fot}} - \alpha - 2.30682 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	1.20312×10^{-19} J
Energía de activación óptica (en eV)	0.751 eV

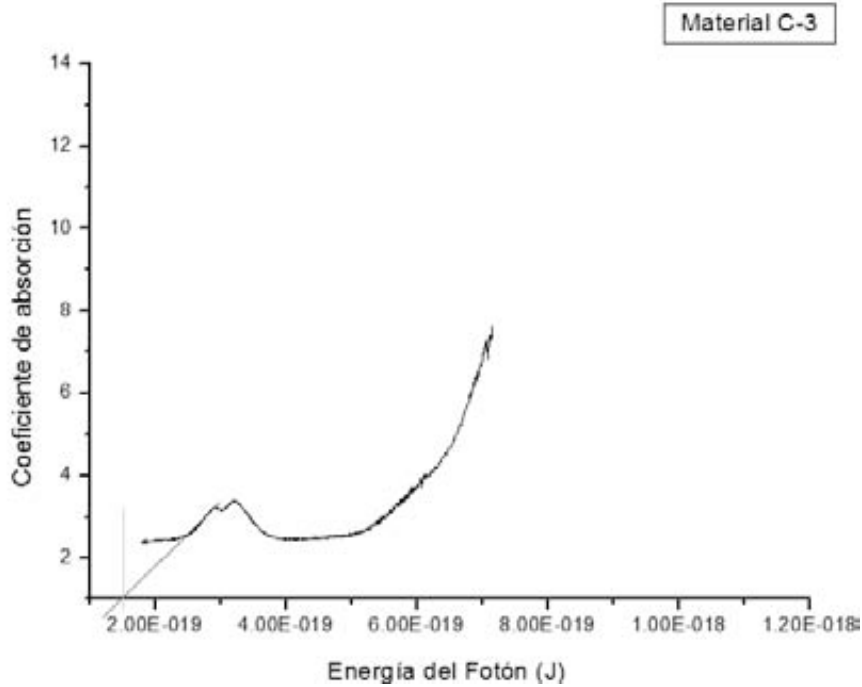


Figura 5.6 Gráfica de energía de transición electrónica Material C-3 espesor ambos

V.5.5 Material D-3

Los espesores reportados por elipsometría y perfilometría para el material D-3 fueron diferentes, por lo cual se obtuvo la energía de activación óptica para el espesor obtenido por el perfilómetro y para el espesor del elipsómetro; en las curvas de energía del fotón contra coeficiente de absorción se detectaron cuatro pendientes importantes; la pendiente principal es aquella de mayor longitud y representa la energía de activación óptica del material, la segunda pendiente con mayor longitud es llamada pendiente secundaria; las dos pendientes de menor longitud son denominadas terciaria y cuaternaria, todas ellas representan energías de transición electrónica del material.

V.5.5.1 Energía de activación óptica-espesor perfilómetro

Cálculo de EAO por extrapolación para Material D-3 (Usando espesor perfilómetro)	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	1158 A Perfilómetro
Punto 1 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.58847 \times 10^{-19}$, $\alpha = 5.14032$

Punto 2 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.87344 \times 10^{-19}$, $\alpha = 6.329803$
Ecuación de la recta para extrapolación	$4.1814 \times 10^{19} E_{\text{fot}} - \alpha - 22.40871 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	$5.3591 \times 10^{-19} \text{ J}$
Energía de activación óptica (en eV)	3.3452 eV

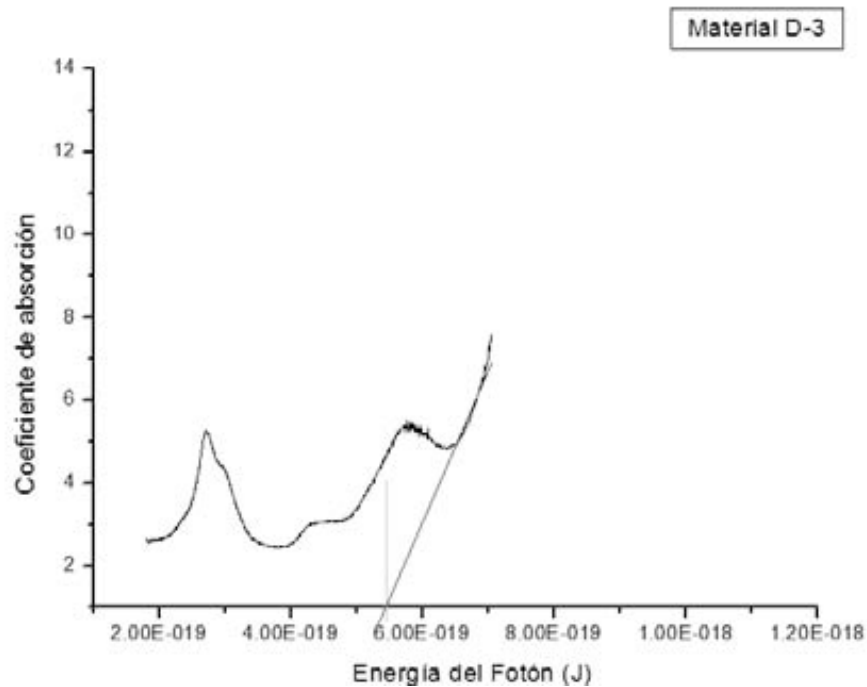


Figura 5.7 Gráfica de energía de activación óptica Material D-3 espesor perfilómetro

V.5.5.2 Energía de transición electrónica-espesor perfilómetro (pendiente secundaria)

Cálculo de ETE por extrapolación para Material D-3 (Usando espesor perfilómetro)	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	1158 A Perfilómetro
Punto 1 (pendiente secundaria)	$E_{\text{fot}} = 5.054516 \times 10^{-19}$, $\alpha = 3.5166248$
Punto 2 (pendiente secundaria)	$E_{\text{fot}} = 5.419986 \times 10^{-19}$, $\alpha = 4.6511146$
Ecuación de la recta para extrapolación	$3.104194 \times 10^{19} E_{\text{fot}} - \alpha - 12.1735 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	$3.92165 \times 10^{-19} \text{ J}$
Energía de activación óptica (en eV)	2.4479 eV

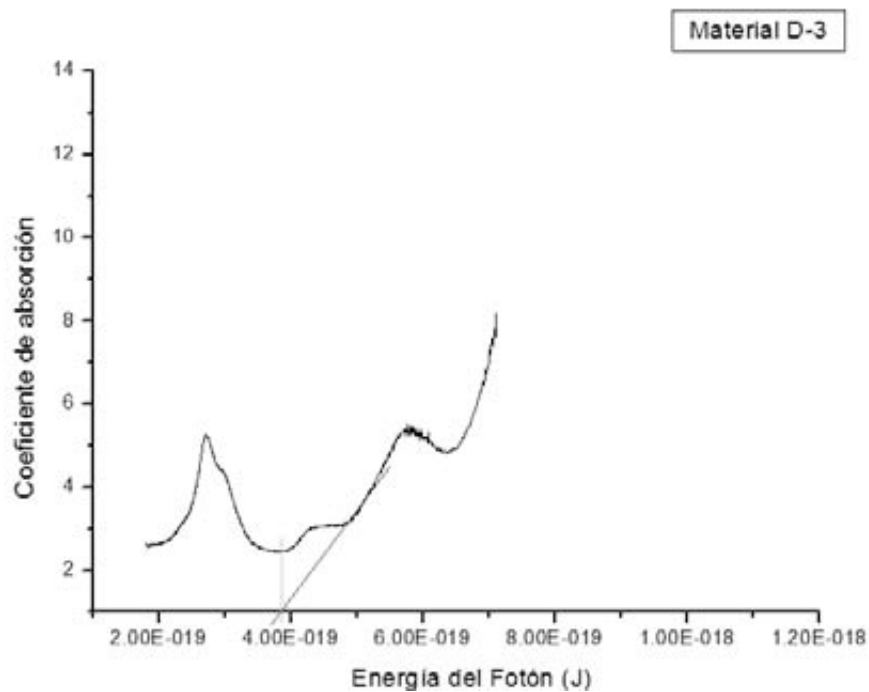


Figura 5.8 Gráfica de energía transición electrónica para pendiente secundaria Material D-3 espesor perfilómetro

V.5.5.3 Energía de activación óptica-espesor elipsómetro

Cálculo de EAO por extrapolación para Material D-3 (Usando espesor elipsómetro)	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	592 A Elipsómetro
Punto 1 (pendiente principal)	$E_{fot} = 6.9226782 \times 10^{-19}$, $\alpha = 5.80112933$
Punto 2 (pendiente principal)	$E_{fot} = 7.0409295 \times 10^{-19}$, $\alpha = 6.805169$
Ecuación de la recta para extrapolación	$8.49072 \times 10^{19} E_{fot} - \alpha - 52.9774 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	6.23944×10^{-19} J
Energía de activación óptica (en eV)	3.8947 eV

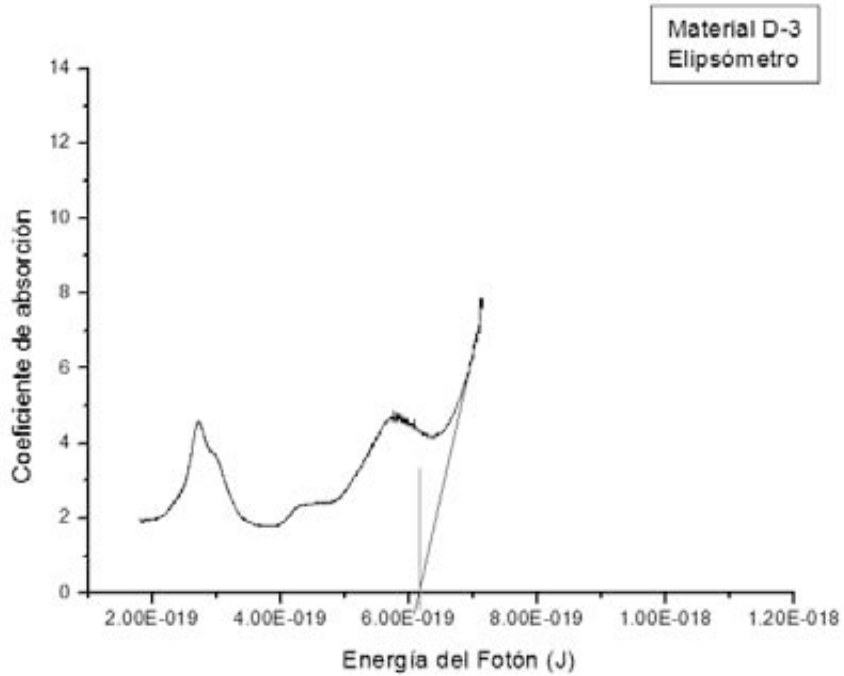


Figura 5.9 Gráfica de energía de activación óptica Material D-3 espesor elipsómetro

V.5.5.4 Energía de transición electrónica-espesor elipsómetro-pendiente secundaria

Cálculo de ETE por extrapolación para Material D-3 (Usando espesor elipsómetro)	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	592 A Elipsómetro
Punto 1 (pendiente secundaria)	$E_{\text{fot}} = 5.22056 \times 10^{-19}$, $\alpha = 3.276590$
Punto 2 (pendiente secundaria)	$E_{\text{fot}} = 5.42739 \times 10^{-19}$, $\alpha = 3.9003515$
Ecuación de la recta para extrapolación	$3.015817 \times 10^{19} E_{\text{fot}} - \alpha - 12.4676 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	4.1340×10^{-19} J
Energía de activación óptica (en eV)	2.5805 eV

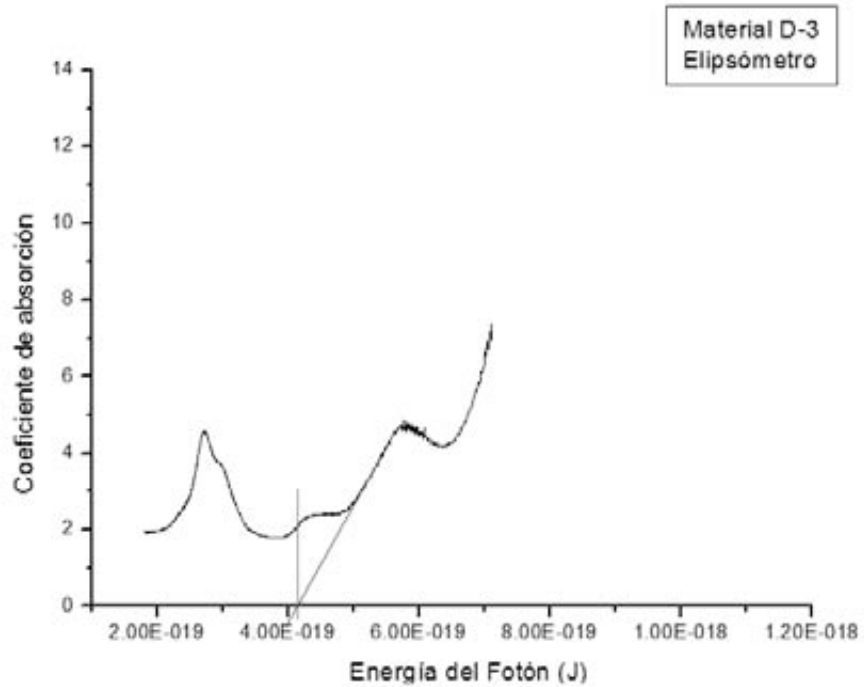


Figura 5.10 Gráfica de energía transición electrónica para pendiente secundaria Material D-3 espesor elipsómetro

V.5.5.5 Energías de transiciones electrónicas pendientes terciaria y cuaternaria

En la tabla 5.3 se muestran las energías de transiciones electrónicas calculadas para las dos pendientes menos relevantes del material D-3 tanto para el espesor perfilómetro como para espesor elipsómetro.

Energías de activación pendientes terciaria y cuaternaria de Material D-3			
Pendiente	Espesor	Energía de transición electrónica (en Julios)	Energía de transición electrónica (en eV)
Terciaria	Perfilómetro	3.1696×10^{-19} J	1.9785 eV
Terciaria	Elipsómetro	3.1282×10^{-19} J	1.9826 eV
Cuaternaria	Perfilómetro	2.2089×10^{-19} J	1.3788 eV
Cuaternaria	Elipsómetro	2.2319×10^{-19} J	1.3931 eV

Tabla 5.3 Energías de transiciones electrónicas de pendientes terciaria y cuaternaria Material D-3

V.5.6 Material E-3

Los espesores reportados por elipsometría y perfilometría para el material E-3, fueron diferentes por lo cual se obtuvo la energía de activación óptica para el espesor obtenido mediante el perfilómetro como para el espesor obtenido usando el elipsómetro; en las curvas de energía del fotón contra coeficiente de absorción se detectaron dos pendientes importantes; la pendiente principal es aquella de mayor longitud y representa la energía de activación óptica del material, la pendiente más corta es llamada pendiente secundaria correspondiente a una energía de transición electrónica.

V.5.6.1 Energía de activación óptica-espesor perfilómetro

Cálculo de EAO por extrapolación para Material E-3 (Usando espesor perfilómetro)	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	806 A Perfilómetro
Punto 1 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.6324 \times 10^{-19}$, $\alpha = 4.351047$
Punto 2 (pendiente principal)	$E_{\text{fot}} = 6.885355 \times 10^{-19}$, $\alpha = 5.4273922$
Ecuación de la recta para extrapolación	$4.255085 \times 10^{19} E_{\text{fot}} - \alpha - 23.8703 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	5.6098×10^{-19} J
Energía de activación óptica (en eV)	3.501 eV

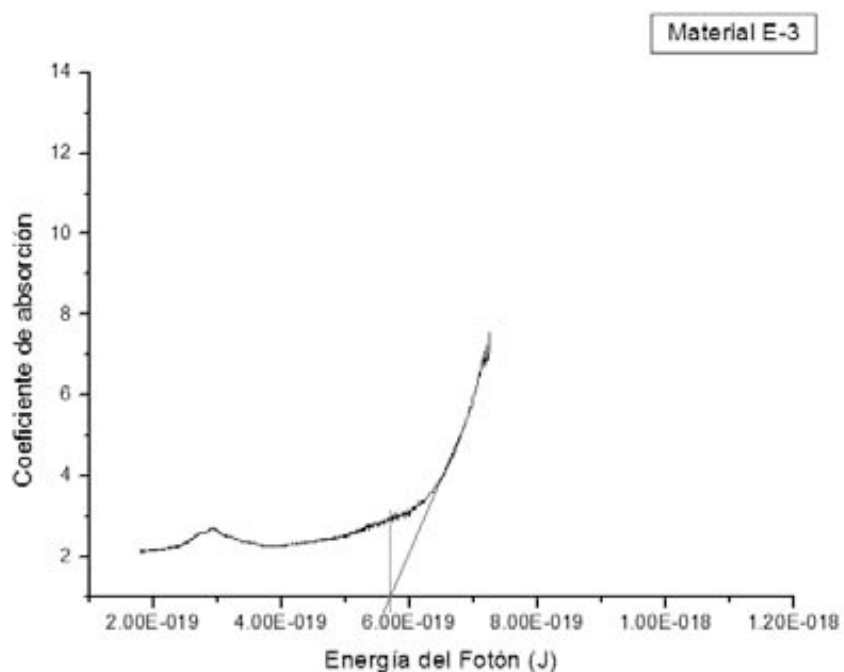


Figura 5.11 Gráfica de energía de activación Material E-3 espesor perfilómetro

V.5.6.2 Energía de transición electrónica-espesor perfilómetro (pendiente secundaria)

Cálculo de ETE por extrapolación para Material E-3 (Usando espesor perfilómetro)	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	806 A Perfilómetro
Punto 1 (pendiente secundaria)	$E_{fot} = 2.54018 \times 10^{-19}$, $\alpha = 2.362271$
Punto 2 (pendiente secundaria)	$E_{fot} = 2.693457 \times 10^{-19}$, $\alpha = 2.559785$
Ecuación de la recta para extrapolación	$1.2886 \times 10^{19} E_{fot} - \alpha - 0.91102 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	7.0698×10^{-20} J
Energía de activación óptica (en eV)	0.4413 eV

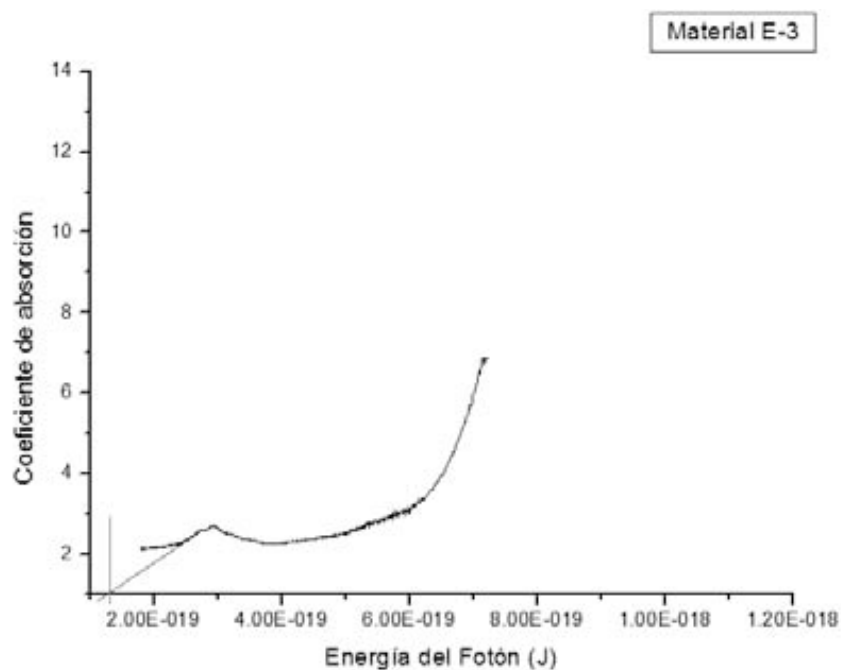


Figura 5.12 Gráfica de energía de transición electrónica para pendiente secundaria Material E-3 espesor perfilómetro

V.5.6.3 Energía de activación óptica-espesor elipsómetro

Cálculo de EAO por extrapolación para Material E-3 (Usando espesor elipsómetro)	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	525 A Elipsómetro
Punto 1 (pendiente principal)	$E_{fot} = 6.665855 \times 10^{-19}$, $\alpha = 4.025885$
Punto 2 (pendiente principal)	$E_{fot} = 6.90934 \times 10^{-19}$, $\alpha = 5.053244$

Ecuación de la recta para extrapolación	$4.255085 \times 10^{19} E_{\text{fot}} - \alpha - 23.8703 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	$5.6098 \times 10^{-19} \text{ J}$
Energía de activación óptica (en eV)	3.501 eV

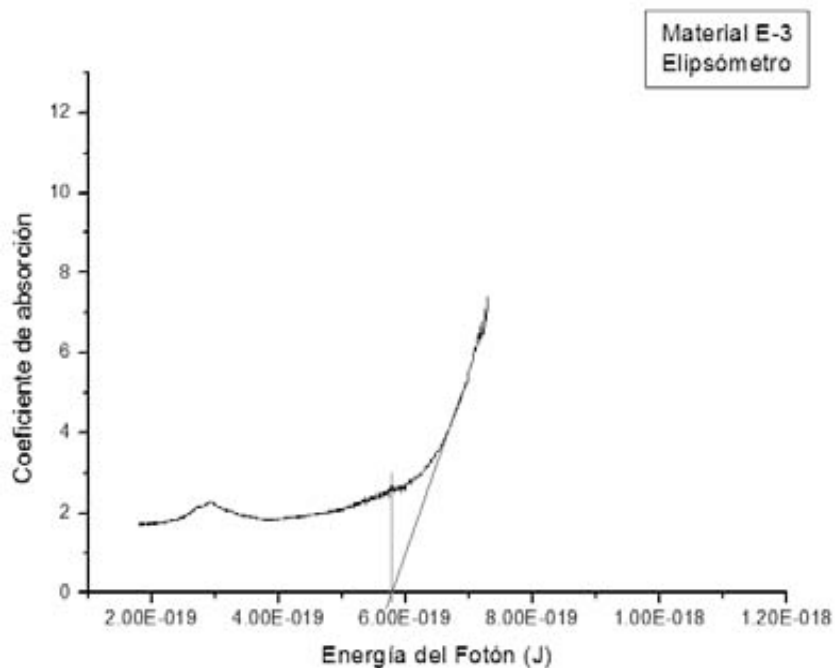


Figura 5.13 Gráfica de energía de activación óptica Material E-3 espesor elipsómetro

V.5.6.4 Energía de transición electrónica-espesor elipsómetro (pendiente secundaria)

Cálculo de ETE por extrapolación para Material E-3 (Usando espesor elipsómetro)	
Nombre del parámetro	Magnitud del parámetro
Medida del espesor	525 A Elipsómetro
Punto 1 (pendiente secundaria)	$E_{\text{fot}} = 2.44483 \times 10^{-19}$, $\alpha = 1.85575$
Punto 2 (pendiente secundaria)	$E_{\text{fot}} = 2.68799 \times 10^{-19}$, $\alpha = 2.131099$
Ecuación de la recta para extrapolación	$1.132377 \times 10^{19} E_{\text{fot}} - \alpha - 0.912721 = 0$
Energía de activación óptica (en Julios)	$8.06221 \times 10^{-20} \text{ J}$
Energía de activación óptica (en eV)	0.503 eV

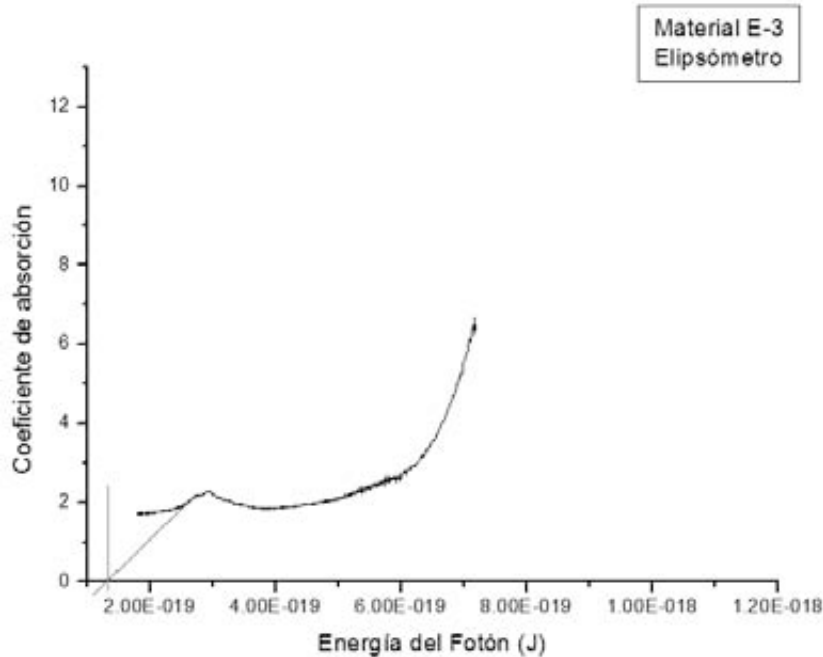


Figura 5.14 Gráfica de energía de transición electrónica para pendiente secundaria Material E-3 espesor elipsómetro

V.5.7 Análisis de resultados para energías de activación óptica de Materiales Moleculares

V.5.7.1 Familia Schiff-metal (II)

Dependiendo de las pendientes significativas presentes en las gráficas de energía del fotón contra el coeficiente de absorción correspondientes a cada material, se obtuvieron las energías de activación óptica y las energías de transición electrónica, cuando se presentaron valores de espesor de película diferentes entre el elipsómetro y el perfilómetro se obtuvieron las gráficas correspondientes a cada espesor. La tabla 5.4 muestra las diferentes energías de activación óptica (EAO) en eV para los materiales de la familia *Schiff-metal (II)*.

Energías de activación óptica (EAO) y de transición electrónica (ETE) para materiales familia <i>Schiff-metal (II)</i>					
Material	Espesor	EAO (eV) Pendiente 1	ETE (eV) Pendiente 2	ETE (eV) Pendiente 3	ETE (eV) Pendiente 4
A-1	Perfilómetro	3.291	-	-	-
A-1	Elipsómetro	3.142	-	-	-
A-2	Perfilómetro	3.624	-	-	-
A-2	Elipsómetro	3.624	-	-	-
B-1	Perfilómetro	3.202	-	-	-
B-1	Elipsómetro	3.202	-	-	-

Tabla 5.4 Energías de activación óptica (EAO) y de transición electrónica (ETE) para materiales de la familia *Schiff-metal (II)*

De la tabla 5.4 es posible observar que el material A-1 es el único en el cual se hicieron dos cálculos debido que no hubo coincidencia en las mediciones de espesor entre perfilómetro y elipsómetro; también se observa que para ningún material se presentó mas de una pendiente significativa, lo que genera solo la EAO.

Por otra parte si se considera que los rangos de EAO para semiconductores oscilan entre 1 a 3 eV [1], se tiene entonces que los materiales de la familia *Schiff-metal (II)* presentan un comportamiento muy cercano al semiconductor ya que sus energías de activación óptica están apenas por encima de los 3 eV

Haciendo un análisis comparativo entre los materiales de esta familia, se puede observar que el material A-1 es el que tiene una brecha prohibida más pequeña, se puede decir que es el que presenta una mayor conducción de los tres, en segundo lugar se encuentra el material B-1 y por ultimo el material A-2. Se puede entonces hacer una jerarquización de que factores que afectan más en el tamaño de la banda prohibida. El donador número 1 (1-trifluorometansulfonil-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno) es el donador orgánico que propicia una menor banda de energía prohibida así como el aceptor A (Nitrato de [tetrabenzo(b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II) es el aceptor inorgánico que propicia que la banda de energía prohibida sea menor. Usando el aceptor B ([Tetrabenzo [b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclo hexadecino] perclorato de níquel II) el

tamaño de la brecha prohibida comienza a aumentar, pero no tan significativamente como aumenta con la utilización del donador 2 (1-trifluorometansulfonil-3-[4'-(1'-trifluorometanesulfonil)-1',4' dihidropiridinil]-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno), que es el factor de mayor influencia en el crecimiento de la banda prohibida. La tabla 5.5 muestra la jerarquización de materias primas que afectan mayormente en el crecimiento de la energía de la banda prohibida para la familia *Schiff-metal (II)*.


Jerarquización de materias primas de la familia <i>Schiff-metal (II)</i>	
Materia prima que más afecta en el crecimiento de la brecha prohibida	
	Donador orgánico No. 2
	Aceptor Inorgánico B
	Donador orgánico No.1
	Aceptor Inorgánico A
Materia prima que menos afecta en el crecimiento de la brecha prohibida	

Tabla 5.5 Jerarquización de materias primas en el crecimiento de la brecha prohibida en la familia *Schiff-metal (II)*

Los materiales con el aceptor inorgánico B (aquellos con el átomo central de Ni) son los que presentaron un tamaño mayor de brecha prohibida, a diferencia de los que usan el aceptor inorgánico A (con átomo central de Cu); en ambos aceptores los iones metálicos centrales tienen una valencia 2+ y se encuentran en el periodo 4 de tabla periódica. Si se relaciona el comportamiento de la brecha prohibida con el átomo central de cada macromolécula, se observa que la configuración electrónica de Ni (2+) es: $[Ar]3d^84s^0$ mientras que para Cu es: $[Ar]3d^84s^1$. Este electrón extra con el que cuenta el Cu, confiere al material sintetizado una brecha óptica menor con respecto a aquellos materiales usando el aceptor inorgánico B y ión central Ni.

V.5.7.2 Familia Ftalocianinas

Se llevó a cabo el mismo proceso comparativo para la familia *Ftalocianinas*; la tabla 5.6 muestra las diferentes energías de activación óptica (EAO) y energías de transición electrónica (ETE) en eV para los materiales de la familia *Ftalocianinas*.

Energías de activación óptica (EAO) y de transición electrónica (ETE) para materiales <i>Ftalocianinas</i>					
Material	Espesor	EAO (eV)	ETE (eV)	ETE (eV)	ETE (eV)
		Pendiente 1	Pendiente 2	Pendiente 3	Pendiente 4
C-3	Perfilómetro	3.415	0.751	-	-
C-3	Elipsómetro	3.415	0.751	-	-
D-3	Perfilómetro	3.345	2.445	1.978	1.378
D-3	Elipsómetro	3.894	2.580	1.982	1.393
E-3	Perfilómetro	3.501	0.441	-	-
E-3	Elipsómetro	3.501	0.503	-	-

Tabla 5.6 Energías de activación óptica (EAO) y de transición electrónica (ETE) para materiales de la familia *Ftalocianinas*

A partir de la tabla 5.6 se observa que C-3 fue el único material en donde medidas de espesor arrojadas por perfilómetro y elipsómetro coinciden; se aprecia también que todos los materiales tuvieron cuando menos dos pendientes representativas que por lo tanto corresponden a la energía de activación óptica, y una o mas energía de transición electrónicas del material.

Nuevamente considerando que los rangos de EAO para semiconductores oscilan entre 1 a 3 eV, se tiene entonces que los materiales de la familia *Ftalocianinas* en sus pendientes principales (EAO) presentan un comportamiento muy cercano al semiconductor ya que se encuentran solo por encima de los 3 eV.

Al llevarse a cabo el análisis comparativo al interior de la familia *Ftalocianinas* se puede ver que el material D-3 es el de menor brecha prohibida seguido por C-3 y en último E-3 con la brecha prohibida más grande. Debido a que en esta familia se uso un donador orgánico en común, lo único que varía y que por lo tanto afecta el tamaño de la banda prohibida, es el aceptor inorgánico, que en este caso son las *Ftalocianinas* en las cuales esta cambiando el átomo central. La tabla 5.7 muestra la jerarquización de materias primas que afectan mayormente en el crecimiento de la energía de la banda prohibida de la familia *Ftalocianinas*.

Jerarquización de materias primas de la familia <i>Ftalocianinas</i>	
Materia prima que más afecta en el crecimiento de la brecha prohibida	
↑	Ftalocianina de hierro (II)
	Ftalocianina de cobalto (II)
	Ftalocianina de plomo (II)
	↓
Materia prima que menos afecta en el crecimiento de la brecha prohibida	

Tabla 5.7 Jerarquización de materias primas en el crecimiento de la brecha prohibida en la familia *Ftalocianinas*

Nuevamente, el átomo central de la esfera de coordinación es el causante principal de la diferencia en la energía de activación óptica. Los tres iones metálicos tienen una configuración (2+), el hierro y el cobalto se encuentran ambos en el periodo 4 de la tabla y su configuración electrónica es: $[\text{Ar}]3d^64s^0$ y $[\text{Ar}]3d^74s^0$ respectivamente; presumiblemente el menor número de electrones presentes en el ión de hierro es el responsable de una mayor brecha óptica, tal como pasó en la familia Schiff-metal (II). Por otro lado la configuración electrónica del plomo (2+) ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$) muestra un átomo muy grande en donde los electrones de capas externas no sienten una gran fuerza de atracción hacia el núcleo y por lo tanto existe una mayor movilidad electrónica, que redundará en una menor brecha prohibida.

V.6 Propiedades eléctricas de Materiales Moleculares

En los compuestos sintetizados, se llevó a cabo la evaluación de la variación de la corriente eléctrica en función de la temperatura aplicando una rampa de voltaje de 0 a 100V. Con los datos obtenidos se calculó la resistencia eléctrica, que junto con las dimensiones de las películas delgadas se usó para determinar la conductividad de los compuestos.

La resistividad característica presente en cada material, se encuentra relacionada con la concentración de los portadores de carga y la movilidad de éstos; la interpretación de lo anterior es resumida de una manera simple, diciendo que la resistividad de un material está interrelacionada con la forma de la superficie por donde circula la corriente (si es que no hay penetración volumétrica) o bien por el volumen (si es que hay penetración de la

corriente a través de todo el volumen). Por lo tanto es claro que, para un material dado, la resistividad cambia en función del volumen por el cual pase la corriente y por lo tanto son necesarias las medidas de volumen de la muestra.

Como se mencionó en el apartado 1.5.2.6, la técnica usada para la medida de resistividad en este trabajo fue la prueba lineal de dos puntos, técnica ampliamente usada en la industria de los semiconductores [1]. Al realizar la prueba se verificó que las siguientes condiciones fueran escrupulosamente cumplidas: A) La prueba se realiza en una línea sobre el material B) La distancia entre los puntos de prueba tiene que ser igual C) La corriente pasando a través del material debe ser lo suficientemente baja para prevenir el calentamiento de la muestra.

La prueba se realizó en una cámara con un vacío de 10^{-3} Torr, las temperaturas iniciales y finales aplicadas en cada material variaron debido a que el equipo en donde se llevaron a cabo las mediciones eléctricas sufrió una descompostura al final de las mediciones de los materiales A-1 y A-2; solo estos dos materiales fueron sometidos a temperaturas mayores a 500 °K, después de que fue reparado, el equipo solo permitió mediciones hasta 465 °K, el aumento de temperatura era en pasos de entre 10 y 20 °K dependiendo de la respuesta del material. Esto otorgó una grafica de corriente contra una rampa de voltaje de 0 a 100 V a una determinada temperatura. Posteriormente mediante las ecuaciones 5.6 y 5.7 se evaluó la resistencia del material y los valores de conductividad respectivamente.

$$R = \frac{v}{i} \dots\dots\dots (5.6)$$

En donde:

- R: resistencia eléctrica del material (Ω)
- v: voltaje (V)
- i: corriente eléctrica (A)

$$\sigma = \frac{w}{RtL} \dots\dots\dots (5.7)$$

En donde:

- σ : conductividad ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
- t: espesor (cm)
- L: longitud de los electrodos (cm)
- w: distancia entre los electrodos (cm)
- R: resistencia eléctrica del material (Ω)

Después del cálculo de los valores de conductividad, estos se grafican contra la temperatura para observar el comportamiento conductivo de cada material con respecto al cambio de temperatura.

En los apartados V.6.1 a V.6.6 se encuentran los resultados de las mediciones de voltaje contra corriente a diversas temperaturas así como las gráficas de conductividad contra temperatura.

V.6.1 Material A-1

En la figura 5.15 se presentan las curvas de voltaje contra corriente a diversas temperaturas obtenidas para el compuesto A-1. A temperaturas inferiores a 475 °K no se aprecia algún cambio significativo en las pendientes de voltaje contra corriente, suceso que comienza a ser evidente al dar el salto de 475 a 500 °K en donde la corriente que el material permite circular es mayor. El evento de un incremento en la corriente eléctrica permitida por el material debido al aumento de la temperatura esta presente hasta los 565 °K, después de esta temperatura la corriente se estabiliza y no se aprecia un aumento de la misma debido al incremento de la temperatura.

Por otra parte, en la figura 5.16 se muestra la gráfica de conductividad contra temperatura para el material A-1. El aumento de la conductividad está relacionado al aumento de temperatura y es congruente con las curvas de la figura 5.15. El material A-1 presenta un comportamiento eléctrico semiconductor, el incremento de conductividad se presenta desde

los 475 °K hasta los 565 °K en donde la conductividad se estabiliza y ya no se registra un incremento de ésta debido a la temperatura.

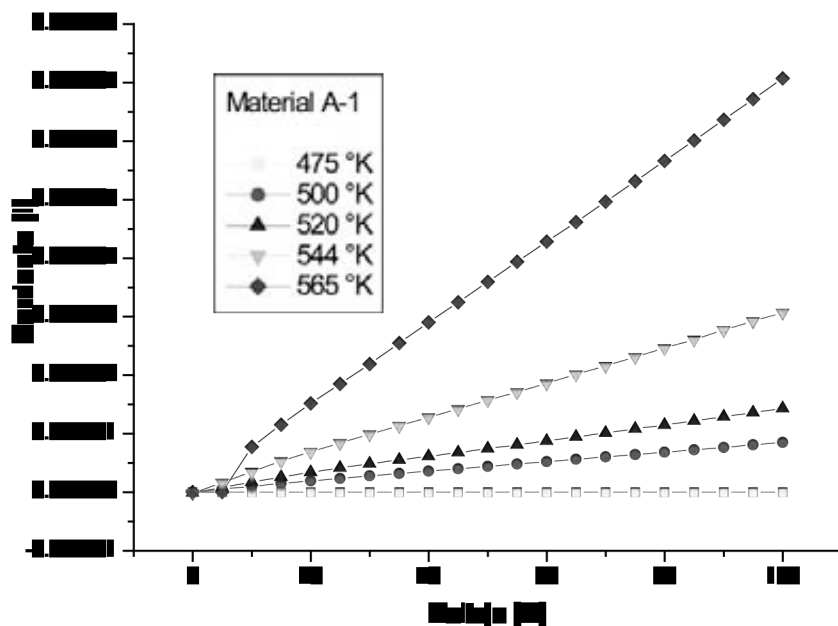


Figura 5.15 Gráficas voltaje-corriente a diversas temperaturas para Material A-1

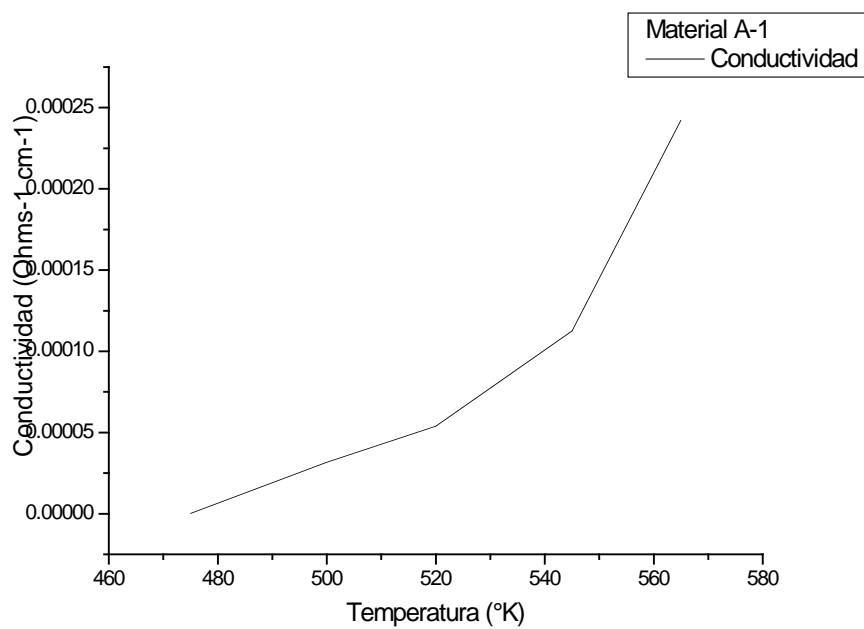


Figura 5.16 Gráfica conductividad-temperatura Material A-1

V.6.2 Material A-2

La figura 5.17 se encuentran las gráficas de voltaje contra corriente a diversas temperaturas obtenidas para el material A-2. Se aprecia que la corriente circulante por el material a las temperaturas 425, 440 y 455 °K es exactamente la misma, cuando se da el paso de 455 a 470 °K, se observa un incremento en la corriente al aplicar la rampa de voltaje; este incremento se vuelve a dar al aumentar la temperatura a 480 °K, posteriormente la corriente se estabiliza y no se aprecia ningún incremento.

Por su parte en la figura 5.18 se encuentra la gráfica de conductividad contra temperatura para del material A-2. Se observa que el aumento de la conductividad esta relacionado al aumento de temperatura y por lo tanto el material A-2 presenta un comportamiento eléctrico semiconductor; este incremento de conductividad se presenta entre 455 °K y hasta los 565 °K temperatura en la cual la conductividad ya no vuelve a aumentar debido al aumento de la temperatura.

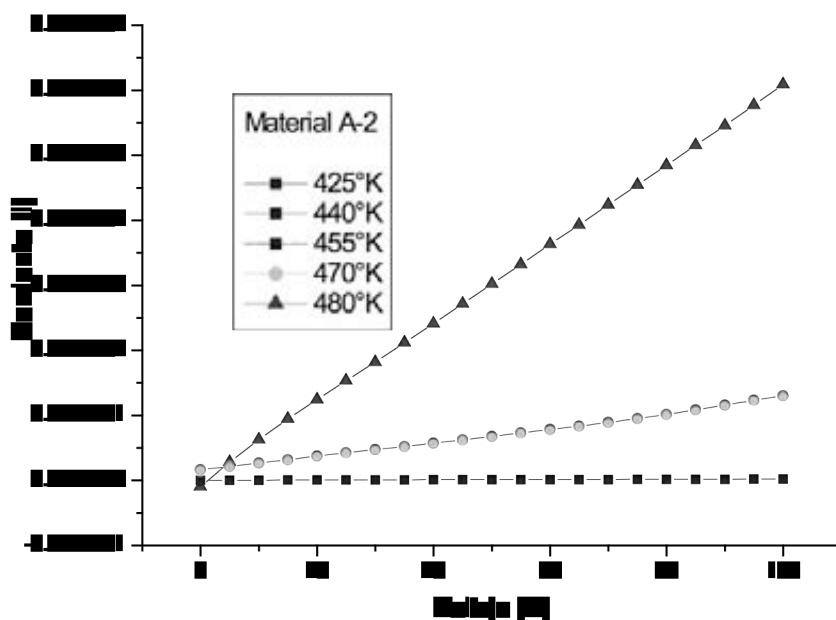


Figura 5.17 Gráficas voltaje-corriente a diversas temperaturas para Material A-2

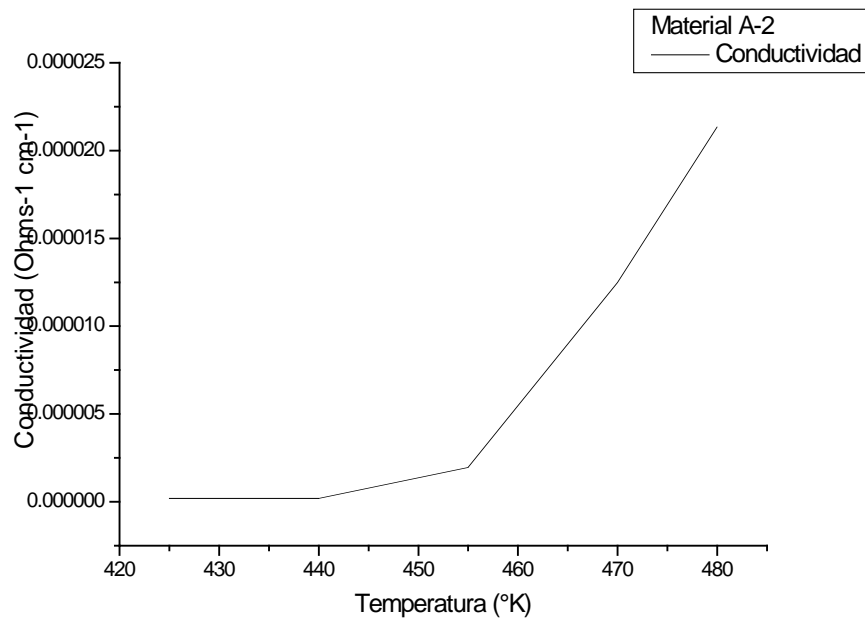


Figura 5.18 Gráfica conductividad-temperatura Material A-2

V.6.3 Material B-1

Se muestran en la figura 5.19 las gráficas de voltaje contra corriente a diferentes temperaturas del material B-1. El primer aumento significativo de corriente aparece en el cambio de 345 a 355 °K, esta tendencia continua hasta alcanzar los 365 °K en donde la película dejó de conducir aparentemente por alguna ruptura física en la misma o por alguna falla en los electrodos. En temperaturas inferiores a 325 °K la corriente permitida por el material al aplicar la rampa de voltaje era la misma.

En la figura 5.20 se observa la gráfica de conductividad contra temperatura del material B-1. Se identifica claramente que el aumento de la conductividad se da conforme al aumento de temperatura. El material B-1 presenta un comportamiento semiconductor y su incremento de conductividad debido a la temperatura se presenta entre 345 °K y hasta los 365 °K, sin embargo no se puede asegurar que la conductividad del material no siga incrementando en temperaturas posteriores debido a que la película falló durante la prueba y no se pudo continuar aumentando la temperatura.

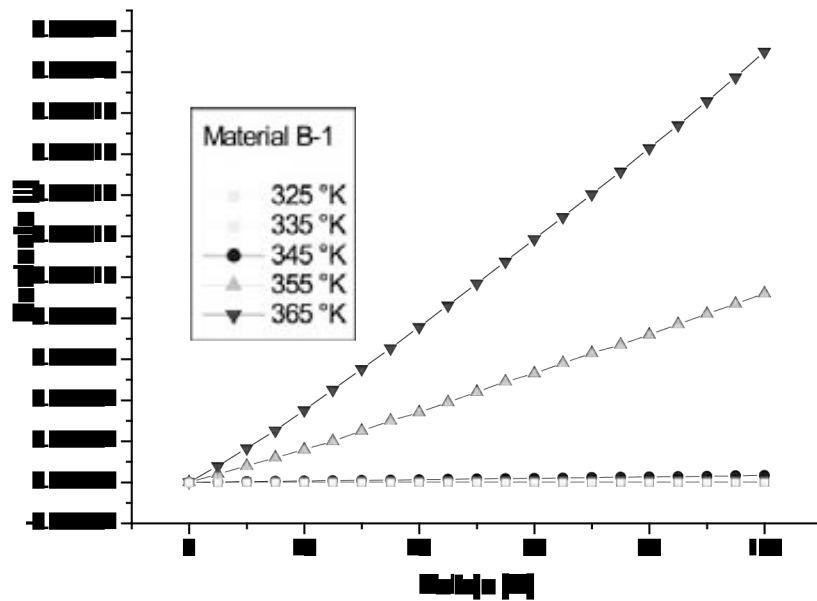


Figura 5.19 Gráficas voltaje-corriente a diversas temperaturas para Material B-1

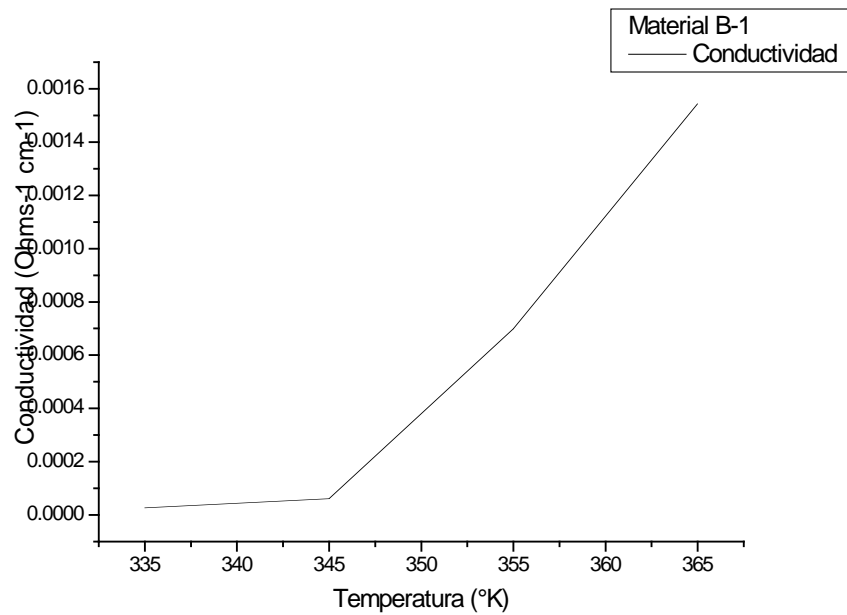


Figura 5.20 Gráfica conductividad-temperatura Material B-1

V.6.4 Material C-3

Se muestran en la figura 5.21 las gráficas de voltaje contra corriente a diferentes temperaturas para el material C-3. Existe un comportamiento errático en el material, este no presentó ningún aumento considerable de la corriente permitida debido al incremento de temperatura.

La figura 5.22 se observa la gráfica de conductividad contra temperatura del material C-3. En ésta, hay congruencia con respecto a las gráficas de voltaje contra corriente ya que se ve un comportamiento errático, en algunas secciones de la gráfica se observa que la conductividad aumenta con la temperatura y en otras secciones se aprecia que ésta decrece. En el rango de medidas efectuadas para este material, se aprecia que la conductividad decayó en la última temperatura de medición (415 °K) con respecto a los 365 °K de la temperatura inicial. Esto de ninguna manera indica que exista un comportamiento metálico en el compuesto, ya que debido a las graficas presentadas en la figura 5.21 se puede ver que el comportamiento conductivo del material en este rango de temperaturas no es predecible y existe la posibilidad de que a una mayor temperatura la conductividad volviera aumentar, tal como se ve en paso de 375 a 385 °K.

Cabe destacar que el tanto la evaporación, colocación de electrodos y las mediciones fueron llevadas a cabo con el mismo procedimiento que en materiales anteriores, hecho que permite garantizar que las pruebas fueron bien llevadas a cabo y que el comportamiento anormal resultante es totalmente imputable al material.

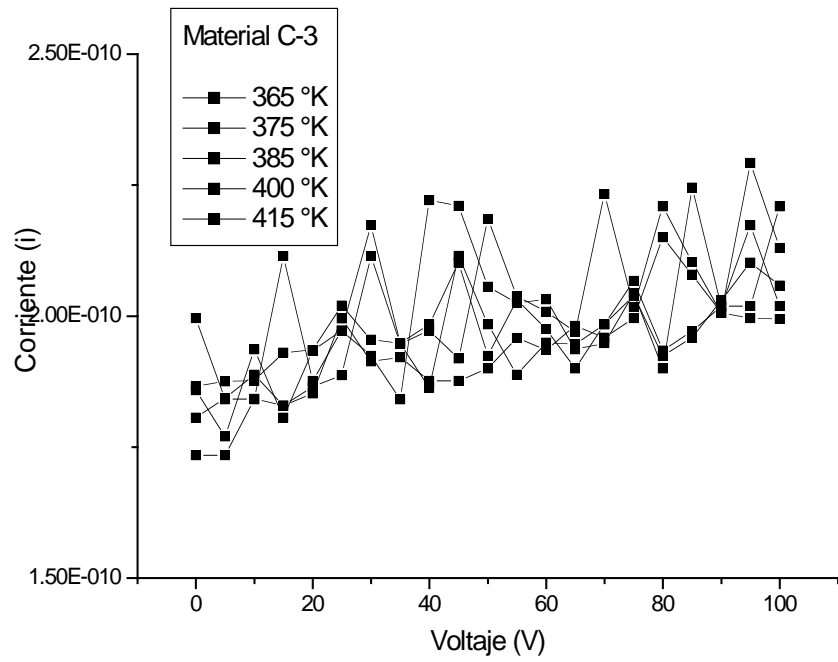


Figura 5.21 Gráficas voltaje-corriente a diversas temperaturas para Material C-3

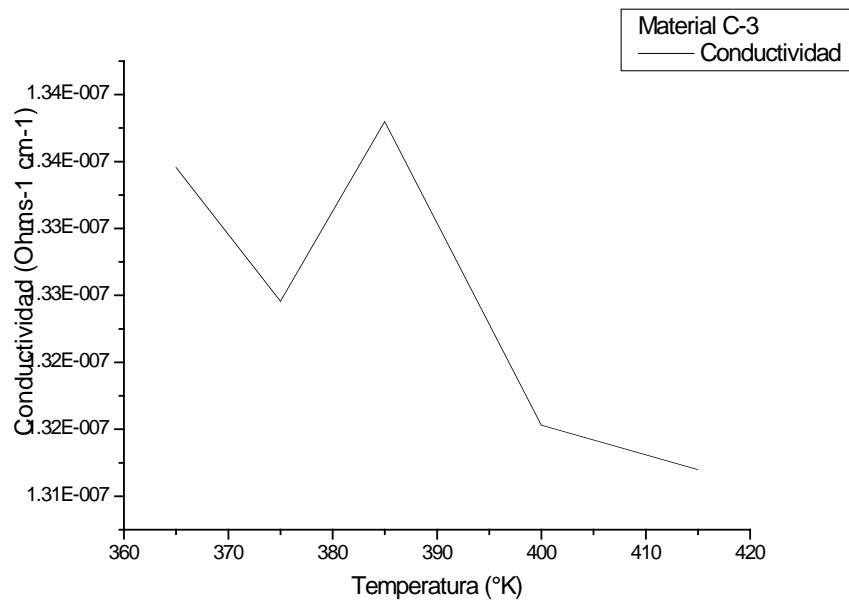


Figura 5.22 Gráfica conductividad-temperatura Material C-3

V.6.5 Material D-3

En la figura 5.23 se presentan las curvas de voltaje contra corriente a diversas temperaturas obtenidas para el compuesto D-3. A temperaturas inferiores a 365 °K no se aprecia algún cambio significativo en las pendientes de voltaje contra corriente, este cambio empieza a ser ligeramente evidente en los cambios de temperatura de 385 a 400 °K y de 400 a 415 °K en donde la corriente que el material permite es menor conforme la temperatura va aumentando. Después de superada la temperatura de 415 °K ya no fueron posibles las mediciones debido a que la temperatura en la cámara de vacío adelgazó la película hasta perder contacto con los electrodos.

Por su parte la figura 5.24 muestra la gráfica de conductividad contra temperatura para el material D-3. En esta gráfica es posible confirmar lo sucedido en las curvas de voltaje contra corriente, y se puede ver que la conductividad del material está disminuyendo conforme aumenta la temperatura en los rangos de 385 a 415 °K, por lo que presenta un comportamiento eléctrico metálico.

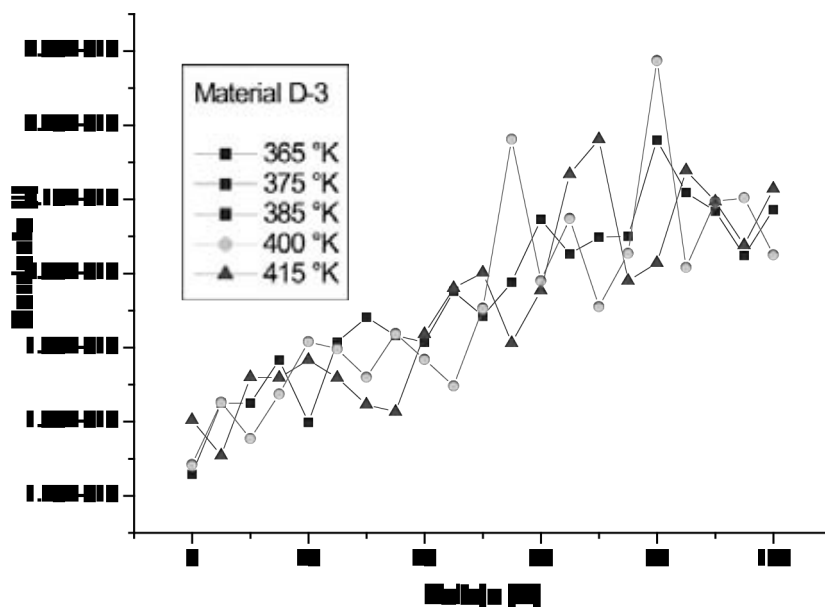


Figura 5.23 Gráficas voltaje-corriente a diversas temperaturas para Material D-3

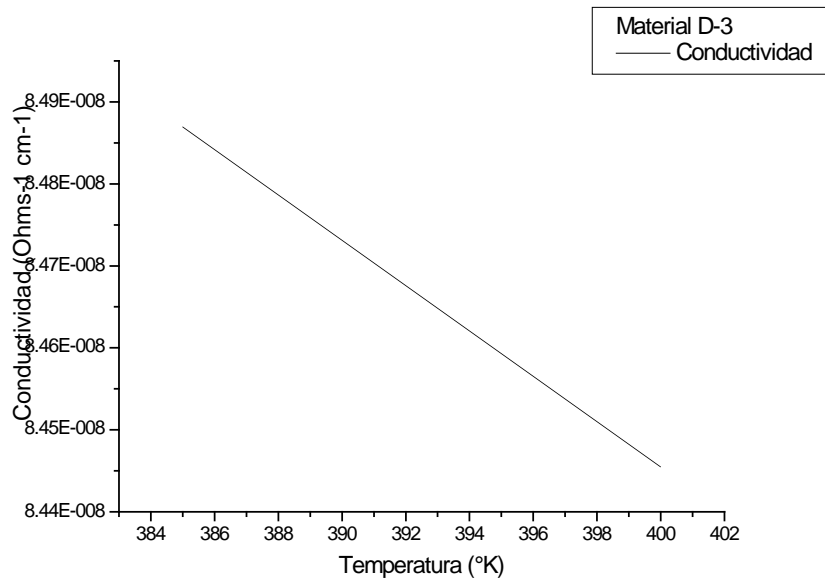


Figura 5.24 Gráfica conductividad-temperatura Material D-3

V.6.6 Material E-3

En la figura 5.25 se encuentran las gráficas de voltaje contra corriente a diversas temperaturas obtenidas para el material E-3. A partir de los 425 y hasta los 465 °K, (en donde el equipo permitió la última medición) se identifica un incremento en la corriente al aplicar la rampa de voltaje; después de los 465 °K la configuración propia del equipo de medición no permitió hacer una siguiente prueba.

La figura 5.26 muestra la gráfica de conductividad contra temperatura para del material E-3. Se identifica que el aumento de la conductividad esta relacionado al aumento de temperatura, e indica que el compuesto E-3 presenta un comportamiento eléctrico semiconductor; el incremento de conductividad se presenta entre 425 °K y hasta los 465 °K, pero debido a cuestiones técnicas en el equipo de medición, no se pudieron hacer pruebas a temperaturas mayores, que permitieran indagar hasta que punto la conductividad sigue aumentando debido al aumento en la temperatura.

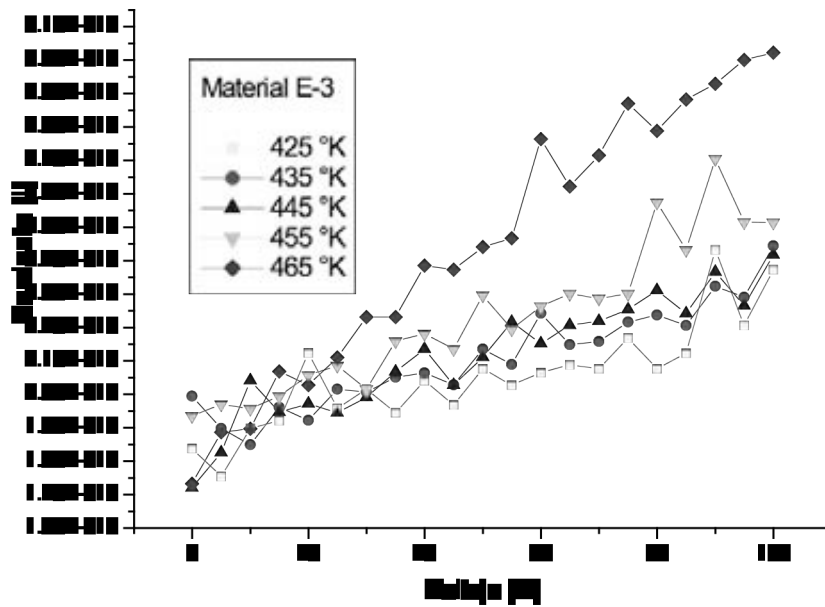


Figura 5.25 Gráficas voltaje-corriente a diversas temperaturas para Material E-3

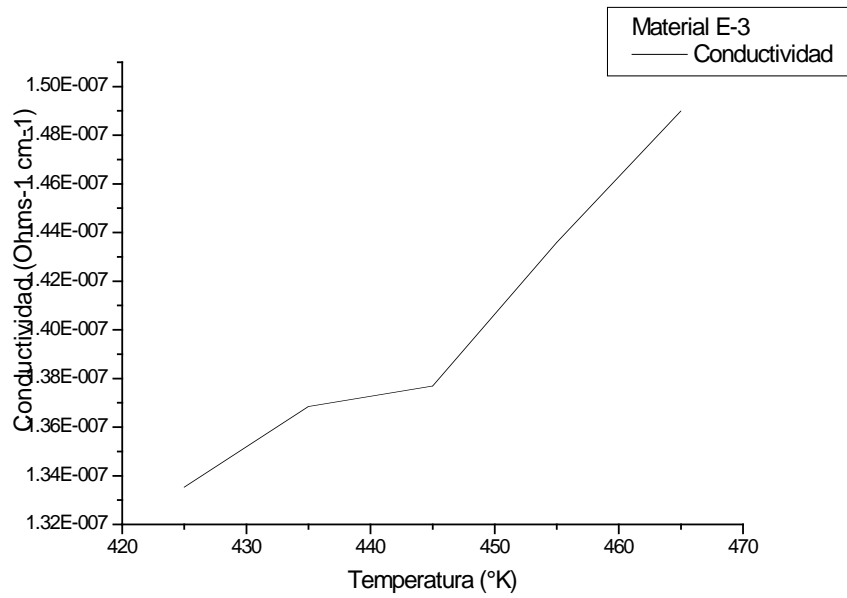


Figura 5.26 Gráfica conductividad-temperatura Material E-3

V.6.7 Análisis de resultados de propiedades eléctricas de Materiales Moleculares

V.6.7.1 Familia Schiff-metal (II)

Las conductividades eléctricas calculadas para todos los materiales de la familia Schiff-metal (II) presentan un valor dentro del intervalo de los reportados en la literatura para los Materiales Moleculares semiconductores [43] (10^{-6} a $10^1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). La tabla 5.8 contiene las medidas de las películas delgadas así como el valor de conductividad más alto alcanzado y el valor de conductividad a temperatura ambiente de 295 °K para cada uno de los materiales de la Familia Schiff-metal (II).

Conductividad más alta registrada y conductividad 295 °K para materiales Schiff-metal (II)					
Material	Espesor (t)	Longitud de electrodos (L)	Distancia entre electrodos (w)	Conductividad temperatura ambiente (295 °K)	Conductividad más alta alcanzada por el material (σ)
A-1	2.367×10^{-5} cm	1.2 cm	0.1 cm	$2.32147 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$2.42163 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ @ 565 °K
A-2	7.65×10^{-6} cm	1.2 cm	0.07 cm	$2.45601 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$2.13451 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ @ 480 °K
B-1	2.096×10^{-5} cm	1.3 cm	0.22 cm	$6.18436 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$1.54335 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ @ 365 °K

Tabla 5.8 Conductividad más alta registrada y conductividad 295 °K para materiales Schiff-metal (II)

De la tabla 5.8 se puede observar que las conductividades a temperatura ambiente de los materiales A-1 y A-2 son prácticamente iguales, la variación que existe entre ellas es debida a que el método por el cual se está calculando la conductividad es el promedio de las conductividades que presenta el material al aplicarle la rampa de voltaje. Por otro lado se observa que el material B-1 sí presenta una conductividad considerablemente mayor que los materiales A-1 y A-2, esto debido al átomo central de níquel presente en aceptor inorgánico B.

A partir de las gráficas de conductividad contra temperatura mostradas en las figuras 5.16, 5.18 y 5.20 se construye una gráfica con las tres conductividades superpuestas, que permite el análisis del comportamiento conductivo en material. La figura 5.27 muestra la grafica de las conductividades superpuestas para los materiales de la familia Schiff-metal (II).

Se observa que la curva representando al material B-1 (cuyo ión central en la esfera de coordinación, es el níquel) es aquella que comienza a presentar el comportamiento semiconductor a temperaturas más bajas (entre 340 y 360 kelvin); también se observa que las conductividades presentes en este material (del orden de $1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) son mucho mayores que la conductividades mostradas por los materiales A-1 y A-2 (del orden de $1 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Por otra parte se encuentran los materiales con el aceptor inorgánico A (con átomo central cobre), estos presentan conductividades similares en rangos de temperaturas similares (entre 420 y 560 kelvin).

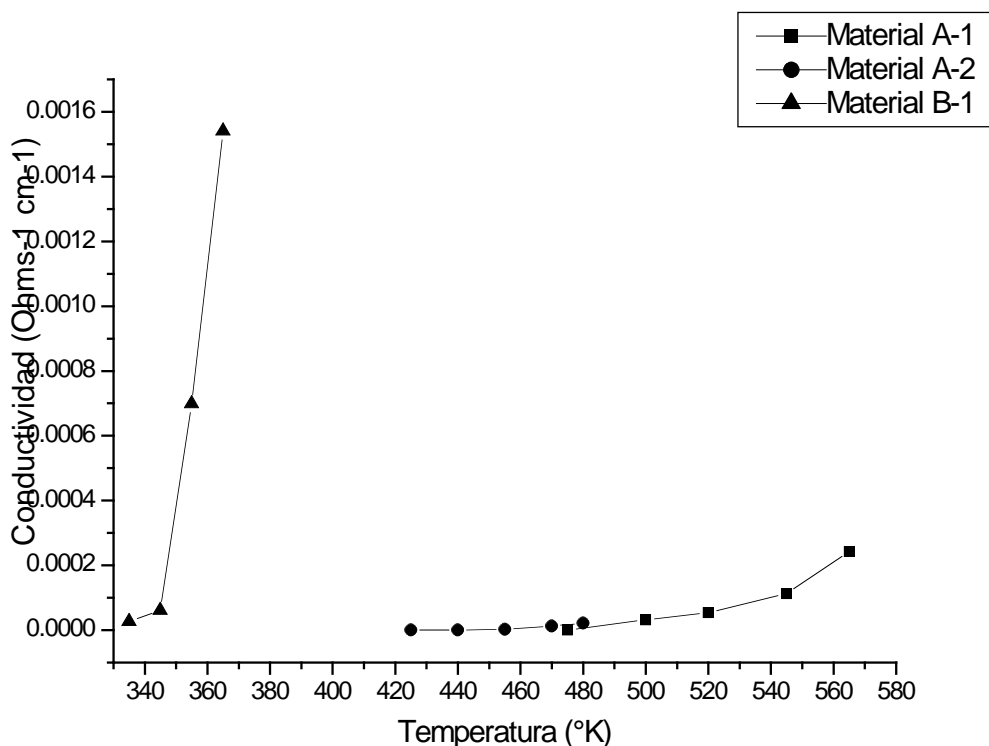


Figura 5.27 Gráfica conductividad-temperatura materiales A-1, A-2 y B-1

Por lo tanto de la gráfica mostrada en la figura 5.27 se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. El principal factor para obtener una mejor conductividad en los materiales de la familia Schiff-Metal (II) está dado por el átomo metálico central.
2. El mecanismo de conducción en esta familia se puede decir que es a través de los centros metálicos, ya que las conductividades cambiaron radicalmente cuando cambió el ión metálico.
3. Se puede, clasificar los materiales sintetizados; así, si se desea un semiconductor operante desde los 340 y hasta los 380 kelvin con conductividades del orden de $1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ el material indicado es el B-1, cuando los requerimientos de temperatura oscilen entre 420 y 480 kelvin, entonces el material A-2 es el de mayor conveniencia, por último cuando la temperatura se eleve desde los 500 y hasta 580 kelvin el material A-1 presenta una buena opción; cabe destacar que estos dos últimos materiales tienen conductividades del orden de $1 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
4. Finalmente con los datos recabados se construye una tabla que indica los factores que propician una mayor conductividad en los materiales de la familia Schiff-metal (II) (Tabla 5.9)

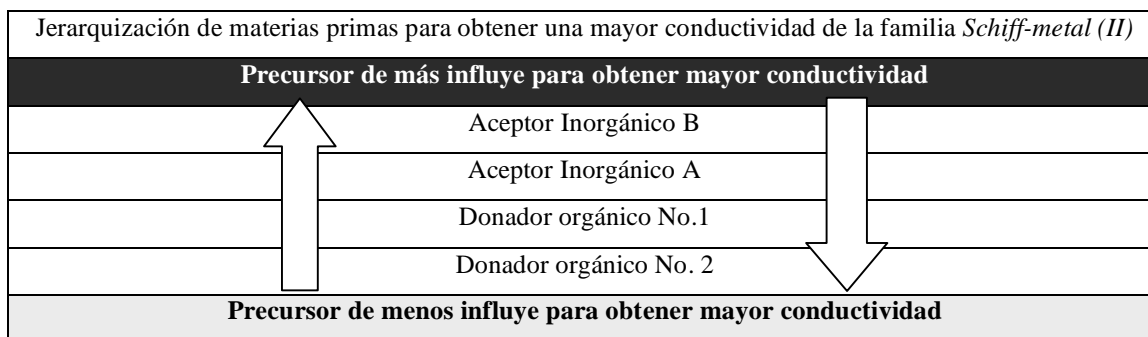


Tabla 5.9 Jerarquización de materias primas para la obtención de una mayor conductividad en la familia Schiff-metal (II)

Si se hace un análisis de los átomos metálicos centrales, se puede deducir la razón de que el ión de níquel propicie una mayor conductividad. Nuevamente se recurre a la configuración electrónica de ambos iones; para el Ni (2+) es: $[\text{Ar}]3d^84s^0$ mientras que para Cu (2+) es: $[\text{Ar}]3d^84s^1$. Se nota la ausencia de un electrón en los compuestos sintetizados con el aceptor de átomo central níquel, es muy probable que la ausencia de éste electrón genere un polarón

de carga positiva, y por lo tanto el mayor numero de huecos actuando como portadores de carga sean responsables del incremento en la conductividad en los materiales sintetizados con el aceptor inorgánico B.

Por lo tanto, el aceptor inorgánico B es el precursor que muestra tener una mejor conductividad tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas. El segundo factor de importancia para la obtención de una mayor conductividad recae sobre el aceptor inorgánico A. Finalmente de los dos donadores orgánicos utilizados para la síntesis de los materiales de la familia Schiff-metal (II), el donador orgánico 1 es el que muestra propiciar una mayor conductividad en el material.

V.6.7.2 Familia Ftalocianinas

La tabla 5.10 tiene las medidas de las películas delgadas así como el valor de conductividad más alto alcanzado y el valor de conductividad a temperatura ambiente (295 °K) para cada uno de los materiales de la Familia Ftalocianinas. Por otra lado la figura 5.28 muestra la gráficas de conductividad para los materiales C-3, D-3 y E-3 que permite hacer un análisis comparativo entre sus comportamientos semiconductivos.

Conductividad más alta registrada y conductividad 295 °K para materiales Ftalocianinas					
Material	Espesor (t)	Longitud de electrodos (L)	Distancia entre electrodos (w)	Conductividad temperatura ambiente (295 °K)	Conductividad más alta alcanzada por el material (σ)
C-3	8.00×10^{-6} cm	1.3 cm	0.2 cm	$1.33019 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$1.33798 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ @ 385 °K
D-3	1.158×10^{-5} cm	1.25 cm	0.18 cm	$9.17401 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$9.17401 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ @ 295 °K
E-3	8.06×10^{-6} cm	1.3 cm	0.2 cm	$1.30314 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$1.48999 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ @ 465 °K

Tabla 5.10 Conductividad más alta registrada y conductividad 295 °K para materiales Ftalocianinas

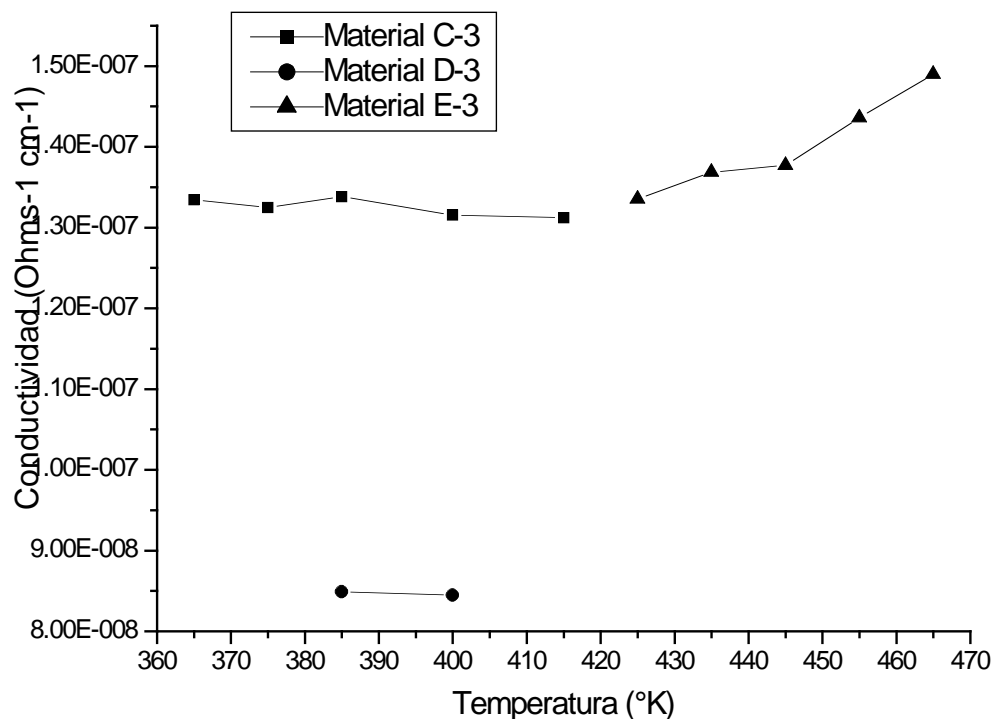


Figura 5.28 Gráfica conductividad-temperatura materiales C-3, D-3 y E-3

Se identificó que las conductividades eléctricas calculadas para todos los materiales de la familia Ftalocianinas tienen un valor menor al del intervalo de los reportados en la literatura para los Materiales Moleculares semiconductores [43] (10^{-6} a $10^1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Como pudo ser visto en el apartado V.6.4 el material C-3 siempre mostró un comportamiento errático e impredecible cuando se aplicaba la rampa de voltaje y se aumentaba la temperatura; esto pudo deberse a que nunca se alcanzó la temperatura suficiente para que el material mostrara el comportamiento típico de semiconductor en donde al aumentar la temperatura se incrementa la conductividad. Por otra parte, al comparar sus conductividades a temperatura ambiente y la mayor alcanzada, se puede ver que la variación de la conductividad es tan ínfima que puede despreciarse y se concluye que el transporte de cargas del material no se vio afectado por los cambios de temperatura a los que fue sometido, este fenómeno pudo deberse a que probablemente la temperatura de activación del material se encontraba muy por debajo de los rango en los que se comenzó a medir.

Para el material D-3 siempre se encontró un comportamiento metálico, ya que su mayor conductividad registrada se encontró a 295 °K y ésta siempre fue disminuyendo conforme la temperatura se aumentaba; este comportamiento aparentemente atípico es totalmente atribuible a las temperaturas de operación de la película, en la figura 5.28 se puede apreciar que la curva de conductividad contra temperatura para el material D-3 se encuentra muy por debajo en comparación a las de los otros dos materiales de su misma familia y se intuye que a esa temperatura no se tienen portadores de carga disponibles para hacer que exista el comportamiento semiconductor típico ya sea bien porque no se ha alcanzado la temperatura para excitarlos o porque se sobrepasó la temperatura y se acabaron los portadores. En el material E-3 el comportamiento es totalmente semiconductor (entre los 420 y 465 kelvin) ya que siempre se encuentra que la conductividad aumenta conforme la temperatura incrementa, aunque el cambio entre la conductividad más alta alcanzada y la registrada a temperatura ambiente, no es muy drástico.

Para los materiales de la familia Ftalocianina se encontró un comportamiento diferente en cada uno de ellos, por los valores de conductividad registrados se puede decir que el material C-3 tiene un comportamiento semiconductor, pero que debido a los rangos de temperatura en donde se comenzaron a llevar a cabo las pruebas no se logró identificar cuál es la temperatura de activación; esta conclusión se sustenta también en la comparación de los valores de conductividad entre los materiales C-3 y E-3 que son muy cercanos siendo los de E-3 mayores, y evidentemente basado en el comportamiento totalmente semiconductor del material E-3. Finalmente el material D-3 es el único que presenta un comportamiento metálico y trae consigo también la menor conductividad de los tres.

A pesar de que los materiales tienen comportamientos diversos, si se toma únicamente la mayor conductividad registrada por cada uno, es posible la construcción de la tabla 5.11 que indica que ftalocianina afecta más para obtener una mejor conductividad en los materiales de esta familia.

Jerarquización de materias primas para obtener una mayor conductividad de la familia <i>Ftalocianinas</i>	
Ftalocianina de más influye para obtener mayor conductividad	
↑	Ftalocianina de fierro (II)
	Ftalocianina de cobalto (II)
	Ftalocianina de plomo (II)
	↓
Ftalocianina de menos influye para obtener mayor conductividad	

Tabla 5.11 Jerarquización de materias primas para obtener una mayor conductividad de la familia *Ftalocianinas*

Por último, se identifica entonces que la Ftalocianina con el átomo central de fierro tiene una mejor conducción, seguida por la de cobalto y por último aquella con el átomo de plomo. Si se sigue el mismo esquema de análisis mediante los centros metálicos, se tiene que los tres iones metálicos tienen una configuración (2+), el hierro y el cobalto se encuentran en el periodo 4 y su configuración electrónica es: $[\text{Ar}]3d^64s^0$ y $[\text{Ar}]3d^74s^0$ respectivamente; en primera evidencia, el menor número de electrones presentes en el ión de hierro es el responsable de una mayor movilidad en los portadores de carga (en este caso huecos), lo que le confiere al compuesto sintetizado con Ftalocianina de fierro (II) una mayor conductividad a temperatura ambiente. Por otra parte la configuración electrónica del plomo (2+) ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$) muestra que el orbital 6s se encuentra lleno, pero que al cubrir el requerimiento energético para que estos tengan movilidad hasta el nivel 6p entonces se vuelve a tener una buena movilidad en portadores de carga, lo que resulta en que el compuesto con Ftalocianina de Pb tenga una mejor conductividad a temperaturas mayores.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Los objetivos principales del presente trabajo fueron, la síntesis, caracterización y evaluación de propiedades ópticas y eléctricas de Materiales Moleculares que fueron divididos en dos familias, denominadas: familia Schiff-metal (II) y familia Ftalocianina. Basándose en los resultados obtenidos en este estudio, en su análisis y discusión se pueden establecer las siguientes conclusiones:

Familia Schiff-metal (II)

- A) Después de la síntesis de la familia Schiff-metal (II) y durante las caracterizaciones por espectroscopía IR, MEB, EDD y espectrometría de masas; se encontró que existía un enlace entre el aceptor inorgánico (Cu (TAAB)(NO₃)₂ o Ni (TAAB)(ClO₄)₂) y el donador orgánico (C₉H₁₁N₂SO₂F₃ o C₁₆H₂₀N₂S₂O₄F₆), mediante la coordinación de los donadores al átomo metálico del aceptor, con los resultados obtenidos, no se pudo establecer con precisión absoluta una fórmula química para los nuevos materiales.
- B) Las energías de activación óptica para la familia Schiff-metal (II) oscilaron entre los 3.14 y 3.62 eV lo que los ubica en la clasificación de semiconductores de banda ancha. Por otra parte, las conductividades a temperatura ambiente se encontraron entre $2.32 \cdot 10^{-8}$ y $6.18 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ mismas que registraron un aumento conforme existía un incremento en la temperatura desde 325 hasta 540 K. Todos ellos presentaron un comportamiento semiconductor. La conducción en esta familia se debe principalmente a la planaridad de las moléculas, a una gran cantidad de electrones π deslocalizados y a la presencia del ión metálico del aceptor, en esta familia los centros metálicos son los mayores responsables en el transporte de cargas ya que pueden modificar la geometría de la molécula, al cambiar; varía el polarón que propicia la conductividad en la molécula.

C) Las variaciones en las conductividades de los materiales de la familia Schiff-metal (II) están determinadas principalmente por dos factores: i) El átomo metálico central presente en cada aceptor ii) La interacción existente entre el donador orgánico y el aceptor inorgánico. La forma de enlace entre los compuestos orgánicos y los complejos TAAB siempre fue muy similar, por lo que el mayor peso en influencia de conductividad recae en los iones metálicos, siendo el níquel aquel que propicia una mayor conductividad en el material debido a la formación de un polarón positivo con un mayor número de portadores de carga.

Familia de Ftalocianinas

D) Posterior a la síntesis y a la respectiva caracterización de la familia Ftalocianinas se identificó que el compuesto orgánico 1,4 Fenilendiamina siempre se coordinaba al átomo metálico central de las Ftalocianinas, Aunque estos resultados no hayan permitido una certeza total en la fórmula del nuevo compuesto, la gran cantidad de información en la literatura acerca de compuestos con Ftalocianinas metálicas permitió emitir una fórmula condensada con un alto nivel de confiabilidad.

E) Las energías de activación óptica para la familia de materiales moleculares sintetizados a partir de Ftalocianinas se encontraron entre los 3.34 y 3.89 eV, mientras que las conductividades a temperatura ambiente oscilaron entre $9.17 \cdot 10^{-8}$ y $1.3 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. El comportamiento al elevar la temperatura se mostró muy diverso; el material D-3 presentó un comportamiento metálico, disminuyendo su conductividad al incremento de temperatura comportamiento atribuido a la temperatura de operación; el compuesto C-3 no registró cambios en conductividad al variar su temperatura; y el compuesto E-3 mostraba un comportamiento semiconductor en los rangos de 425 a 465 °K. La transferencia de cargas en estos compuestos se da principalmente vía los anillos de Ftalocianina que se apilan, y generan una interacción π - π directa entre las moléculas adyacentes en la pila, pero interacciones muy débiles entre las moléculas apiladas.

F) Las variaciones encontradas en los comportamientos eléctricos de la familia Ftalocianinas, están debidas principalmente a tres factores: i) Restricciones en la temperatura de medición del equipo utilizado, ya que se reporta en la literatura que las Ftalocianinas comienzan su comportamiento semiconductor a temperaturas superiores a las estudiadas en este trabajo (475 °K) [1], ii) El material molecular sintetizado a partir de la Ftalocianina de cobalto es el que presenta una mayor conductividad seguido por el fierro y en último lugar el plomo. iii) La interacción de las Ftalocianinas con el donador orgánico 1,4 Fenilendiamina; al tener el anillo bencénico de la amina existe una mayor cantidad de electrones deslocalizados disponibles cerca del átomo metálico central. En general la interacción entre amina y Ftalocianina fue muy similar para cobalto, fierro y plomo, por lo que la conductividad en esta familia de materiales está determinada por el ión metálico central utilizado en el aceptor inorgánico.

Finalmente, el análisis y la comparación de resultados entre familias condujeron a las siguientes conclusiones:

- I. A temperatura ambiente la familia de materiales moleculares sintetizados a partir de las Ftalocianinas muestra mayores conductividades que la familia de materiales moleculares sintetizados con el complejo Schiff-Metal (II), debido a una mayor disponibilidad de electrones π deslocalizados, provistos por el donador orgánico desde bajas temperaturas. A altas temperaturas (superiores a 400 K) las mayores conductividades alcanzadas son registradas en la familia Schiff-Metal (II).
- II. Los comportamientos eléctricos de la familia Schiff-metal (II) son siempre más predecibles que los de la familia de las Ftalocianina, debido a los mecanismos de interacción entre donador-aceptor presentes en la síntesis de los compuestos de ambas familias. Por lo tanto, al realizar la síntesis química por el método de reflujo, la familia de macrociclos metálicos Schiff-metal (II) presenta un comportamiento eléctrico predecible (siempre semiconductor), niveles de conductividad más altos y mayor estabilidad química.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sánchez Vergara, M. E., Estudio Sobre las propiedades conductoras de complejos metálicos macrociclos, síntesis química y caracterización estructural mediciones en películas delgadas y en pastilla. Tesis de Doctorado. (1999).
- [2] Izaff, R., Pawalk, k., Bradshaw, J. Thermodynamic and Kinetic Data For Macrocycle Interaction With Cations and Anions. Chem. Rev., 91, 1721-2085, (1991).
- [3] Hünig, N. N´ - Dicyanoquinone Diimines (DCNOTs): Unique acceptors for conducting materials. J. Mater. Chem., 5, 1469-1479 (1995)
- [4] Simon, J., Tournillac F. Molecular Material II. Towards Electronics Finalities. New Journal of chemistry, 11, 383-399, (1997).
- [5] Bryce, M. R. Current Trends in Tetrathio fulvalene chemistry: towards increased dimensionality. J.Mater. Chem., 5, 1481 -1496, (1995),.
- [6] Terje A. Skotheim, Ronald L. Elsenbaumer, John R. Reynolds. "Handbook of conducting polymers" New York : M. Dekker, (1998).
- [7] Curtis, N.F., Macrocyclic Coordination Compounds Formed By Condensation Of Metals. Amine Complex with Aliphatic Carbonyl Compounds coord. Chem. Rev., 3, 3-47, (1968)
- [8] Huheey, J. E., Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad, 2a. ed., Ed. Harla, (1981).
- [9] Boucher, L. J., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds; M-Ison, G.A., Ed.; Plenum Press, New York , capítulo 7 (1979).
- [10] G.A. Kumar, Gin Jose, Vinoy Thomas, et al, NIR to UV absorption spectra and the optical constants of phthalocyanines in glassy medium. Spectrochimica Acta Part A 59, 1-11, (2003).
- [11] E. Holger, D.W. Bruce, D. Wöhrle, Amphitropic Mesomorphic Phthalocyanines- A New Approach to Highly Ordered Layers. Advanced Materials 10, No. 5 (1998).
- [12] Padilla Noriega, J., Síntesis y caracterización de ftalocianinas de rutenio y tungsteno. Tesis de Maestría. (1984).
- [13] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, Phthalocyanines: Properties and Applications, 4 volumes set Ed. Wiley (1997).

- [14] A. Arrieta, M.L. Rodríguez, J.A. de Saja, Langmuir-Blodgett film and carbon paste electrodes based on phthalocyanines as sensing units for taste. Sensors and Actuators B 95, 357-365, (2003).
- [15] Hawkinson, S. Fleischer, E. B., The Crystal Structures of High and Low-Spin Nickel (II) Complexes Containing The Macrocycle Ligand Tatrabenzo [b.f.j.n][1.5.9.13] Tetrazacyclohexadecine. Inorganic Chemistry, 8, 2402- 2410 (1969).
- [16] Sheng-Wen L., Ming-Xing L., Min S., Hong-Jiang L., Cyano-bridged bimetallic complexes based on nitroprusside [Fe(CN)5(NO)]²⁻ and [Cu(TAAB-macrocycle)]²⁺: Synthesis, structure and thermal stability. Journal of Molecular Structure, 841 73–77, (2007).
- [17] F, Quintus, W. Kenneth, B. Michiko, I. Motomichi, Tetracyanoquinodimethan Salts of a Copper Chelate with Tetrabenzo[b,f,j,n][1,5,9,13]tetraazacyclohexadecine: Electrical Properties and Mixed-Valence States. J. Phys. Chem. 91, 357-365 (1987).
- [18] M. Rivera, C. Alvarez, A. Moreno, J. D. Sepulveda, T. Hernandez, M.E. Sánchez, Electrochemical and Atomic Force Microscopy Investigations of New Materials from N-Trifluoromethanesulfonyl-1azahepta-1,3,5-trienes Derivatives. J. Braz. Chem. Soc. Vol. 16 No. 3A 316-321 (2005).
- [19] O.G. Morales, M.E. Sanchez, A. Ortiz Rebollo, R. Ortega, Electrical and optical properties of Jäger-nickel (II)-based molecular-material thin films prepared by the vacuum thermal evaporation technique. Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 1571–1582, (2007).
- [20] T. Del Caño, V. Parra, M.L. Rodríguez, R.F. Aroca, J.A. De Saja, Characterization of evaporated trivalent and tetravalent phthalocyanines thin films: different degree of organization. Applied Surface Science 246 327–333, (2005).
- [21] T.V. Basova, A.G. Gürek, V. Ahsen, Investigation of liquid-crystalline behavior of nickel octakis(alkylthiophthalocyanines) and orientation of their films. Material Science and Engineering C 22, 99–104, (2002).
- [22] Kittel, C., Introducción a la Física del estado sólido, 3a. ed., Ed. Reverté, (1993).
- [23] Simon J. Andre J.J., Molecular Semiconductors. Photoelectrical Properties and Solar Cells. Springer Verlag, 4-25, (1985).
- [24] Smart L. y Moore E.. Química del estado sólido una introducción, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, (1995).
- [25] Atkins, P. W. The elements of physical chemistry, Oxford university, (1992).

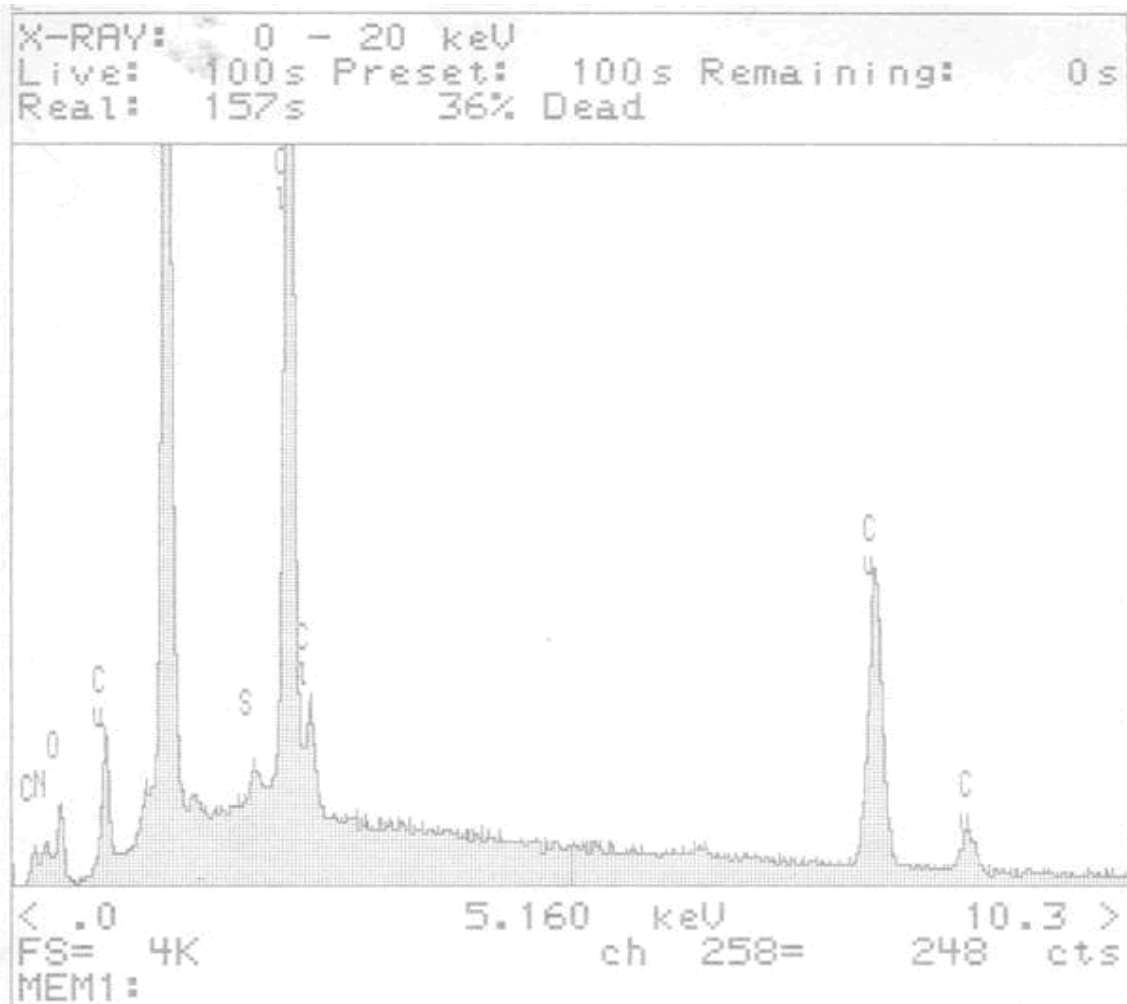
- [26] Silish, E.A. and Caper, V., Organic Molecular Crystals Interaction, Location and Transport Phenomena. American Institute of Physics press, (1994).
- [27] Hellmut Fritzsche, Michael Pollak, Hopping and related phenomena. Singapore: World Scientific, (1990).
- [28] Mott, N.F. and Davis, E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2a. ed., Ed. Oxford University Press, (1979).
- [29] Bizarro Sordo M., Propiedades de Aislamiento Eléctrico del Óxido Ternario ZrAlO Preparado por Rocío Pirolítico. Tesis de Doctorado. (2007).
- [30] P.B. Coleman, Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis, First edition, Ed. CRC Press, Inc. (1993).
- [31] B.C. Smith, Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, First edition, Ed. CRC Press, Inc. (1995).
- [32] R. González, R. Pareja, C. Ballesteros, Microscopía Electrónica, Ed. Ediciones de la Universidad Complutense, S. A. (1991).
- [33] F. Maurice, L. Meny and R. Tixier, Microanalysis and Scanning Electron Microscopy, Ed. Les Éditions de Physique (1978).
- [34] C.A. Schalley, Modern Mass Spectrometry, Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. (2003).
- [35] K.L. Busch, G.L. Glish and S.A. McLuckey, Mass Spectrometry Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry, Ed. VCH Publishers (1988).
- [36] S.H. Cohen, M.T. Bray and M.L. Lightbody, Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy, Ed. Plenum Press, New York (1994).
- [37] Albrecht, T.R. Grütter et al. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. Journal of Appl. Phys. 69 (2), 668-673 (1991).
- [38] D. Sinclair, Visible and Ultraviolet Spectroscopy, Ed. John Wiley and Sons, INC. (1991).
- [39] R.M.A Azzam and N.M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, Third impression, Ed. ELSEVIER SCIENCE B.V., (1996).
- [40] H.G. Tompkins and W. A. McGahan, Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: a user's guide, First edition, Ed. John Wiley and Sons, INC. (1999).
- [41] E. Lifshin , X-ray Characterization of Materials, Ed. Wiley-VCH (1999).

- [42] Moya Cabrera M.M., Síntesis de derivados N-Trifluorometansulfonil-1-azahexa-1,3,5-trienos a partir de la apertura nucleofílica de sales de piridonio. Tesis de Doctorado. (2001).
- [43] Simon, J Mise au point. Molecular Materials I. Generalities. New Journal of chemistry, 10, 295-311, (1986).
- [44] Rosenber, H.M. El estado sólido Alianza Universidad Textos 1ª edición, (1991).
- [45] M.E. Sánchez Vergara, M.A. Ruiz Farfán, J.R. Alvarez, A. Ponce Pedraza, A. Ortiz Rebollo, C. Álvarez Toledano, Electrical and optical properties of $C_{46}H_{22}N_8O_4KM$ (M=Co, Fe, Pb) molecular-material thin films prepared by the vacuum thermal evaporation technique. Spectrochimica Acta Part A 66 561–567, (2007).
- [46] Haiyu Wang, Su Lin, Neal W. Woodbury, Electronic Transitions of the Soret Band of Reaction Centers from Rhodobacter sphaeroides Studied by Femtosecond Transient Absorbance Spectroscopy. Journal of Physics and Chemistry B 110, 6956–6961, (2006).
- [47] M.E. Sánchez Vergara, I.F. Islas Bernal, M. Rivera, A. Ortiz Rebollo, J.R. Alvarez Bada, Formation and characterization of thin films from phthalocyanine complexes: An electrosynthesis study using the atomic-force microscope. Thin Solid Films 515 5374–5380, (2007).
- [48] M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, M.M. Makhlof. Optical absorption of tetraphenylporphyrin thin films in UV–vis–NIR region. Spectrochimica Acta Part A 62 11–15, (2005).
- [49] J. Rodriguez, C. Kirmaier, D. Holten. Optical Properties of Metalloporphyrin Excited States Journal. Am. Chem. SOC. 11 1, 6500-6506 (1989)
- [50] H. Donker, B. M. Koehorst, T. J. Schaafsma. Spectroscopy and Photophysics of Self-Organized Zinc Porphyrin Nanolayers. 1. Optical Spectroscopy of Excitonic Interactions Involving the Soret Band Journal of Physics and Chemistry B 109, 17031–17037, (2005).
- [51] C. Berríos, G. I. Cárdenas-Jirón, J. F. Marco, C. Gutiérrez, M. S. Ureta-Zañartu. Theoretical and Spectroscopic Study of Nickel(II) Porphyrin Derivatives Journal of Physics and Chemistry A 111, 2706-2714, (2007).

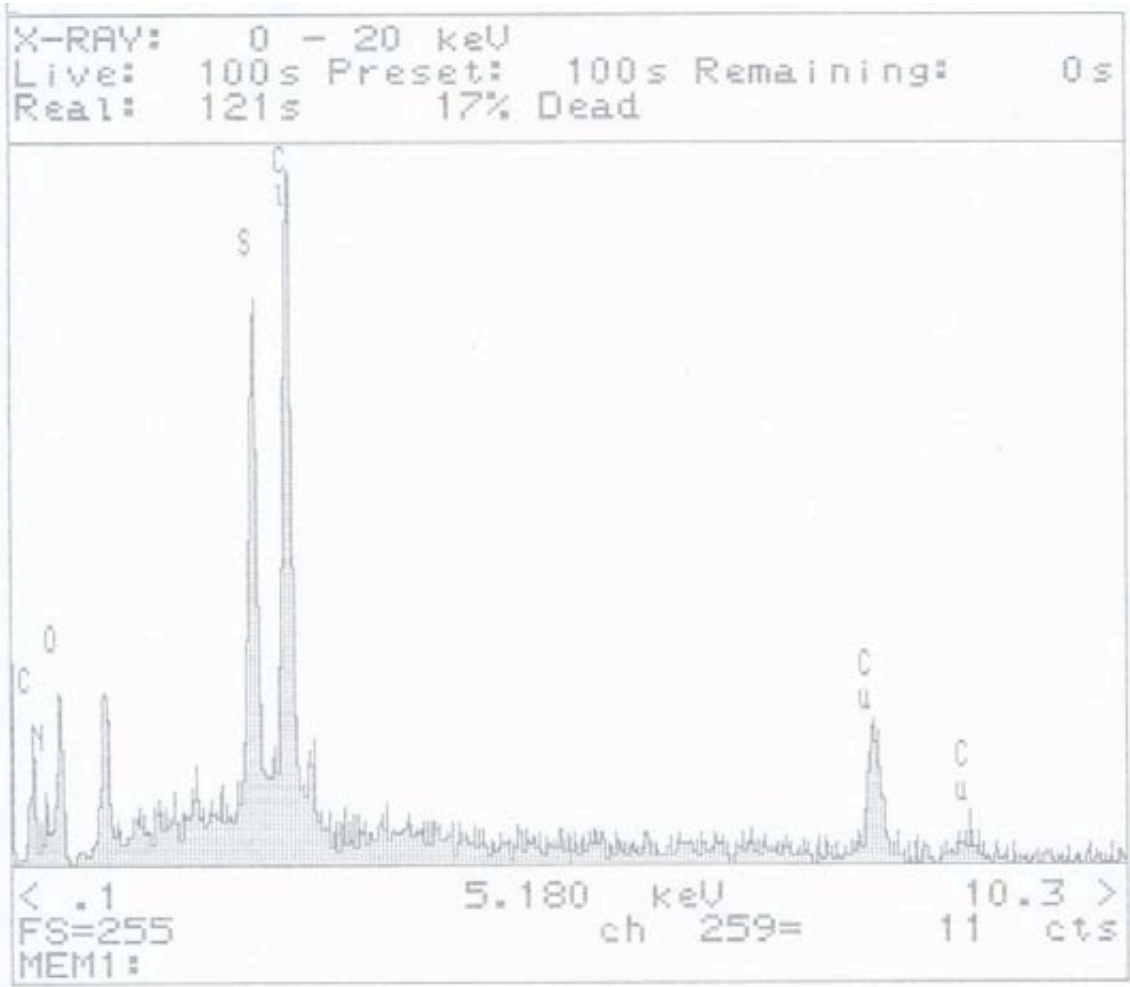
APÉNDICE A

ESPECTROGRAFÍAS EED

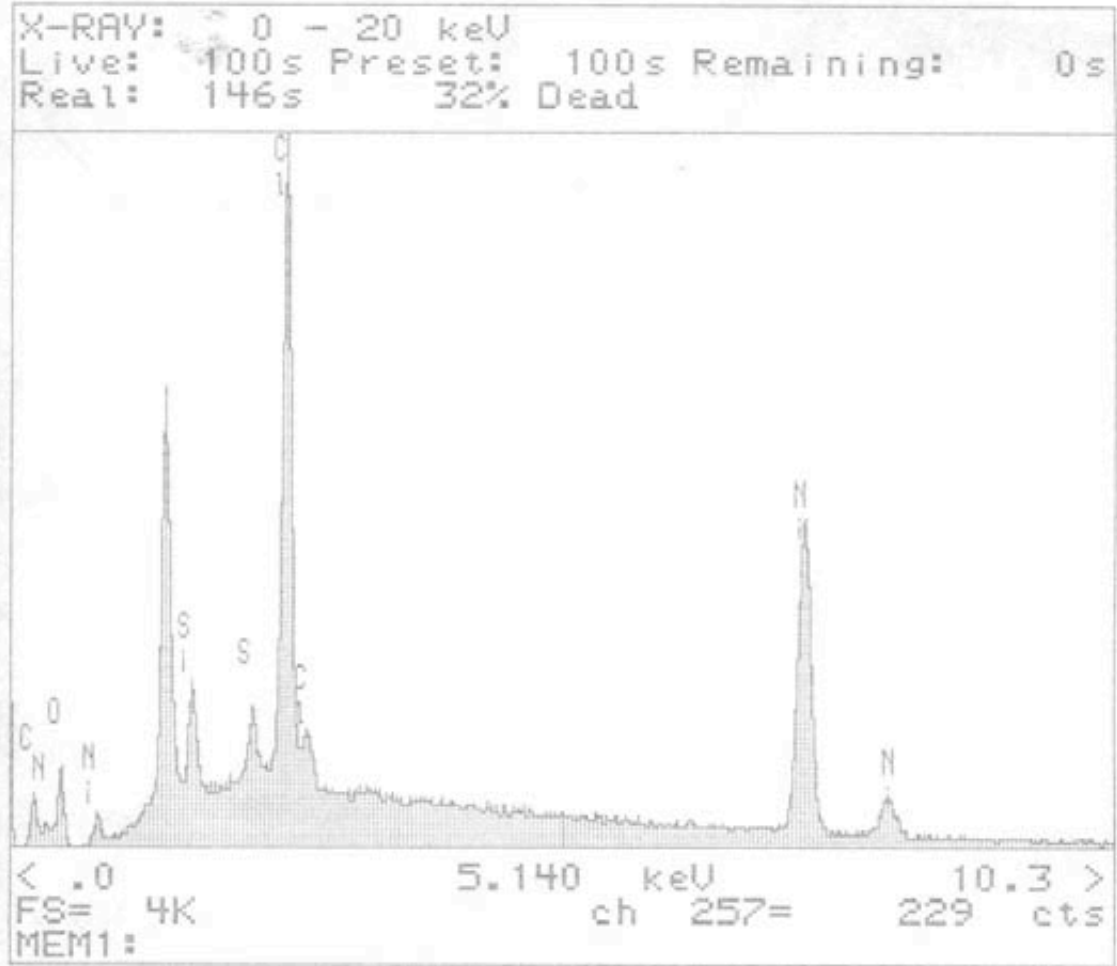
Apéndice A.1 Espectrografías EED



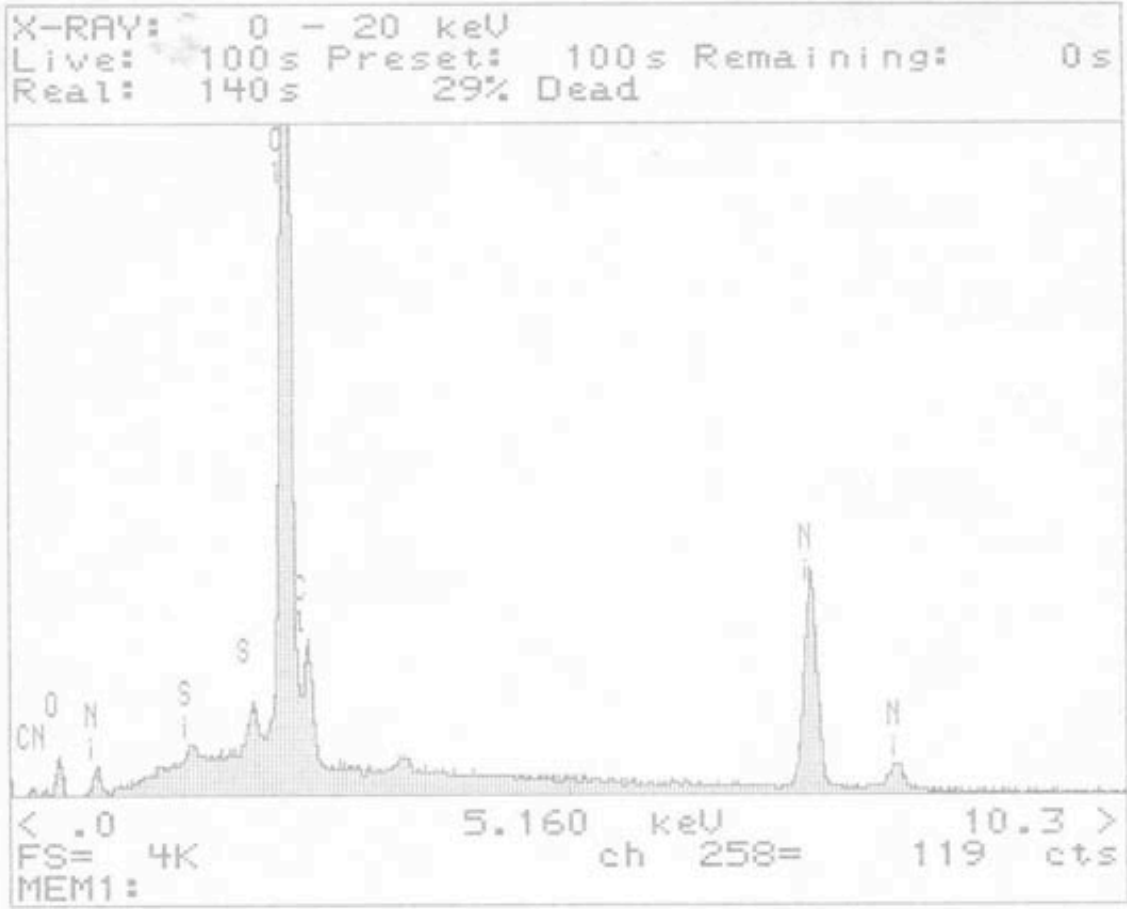
Espectrograma EED: *Material A-1*



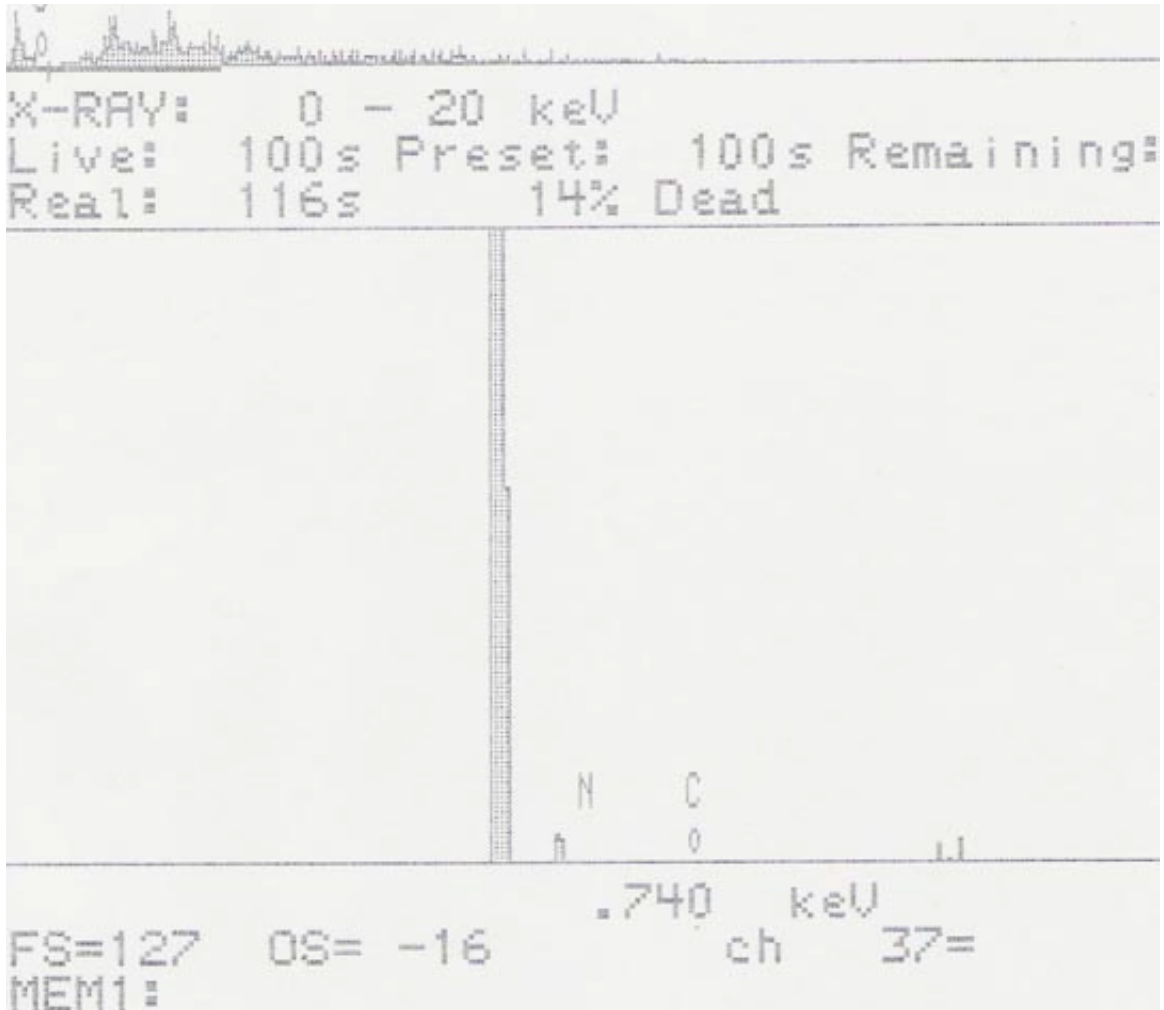
Espetrograma EED: *Material A-2*



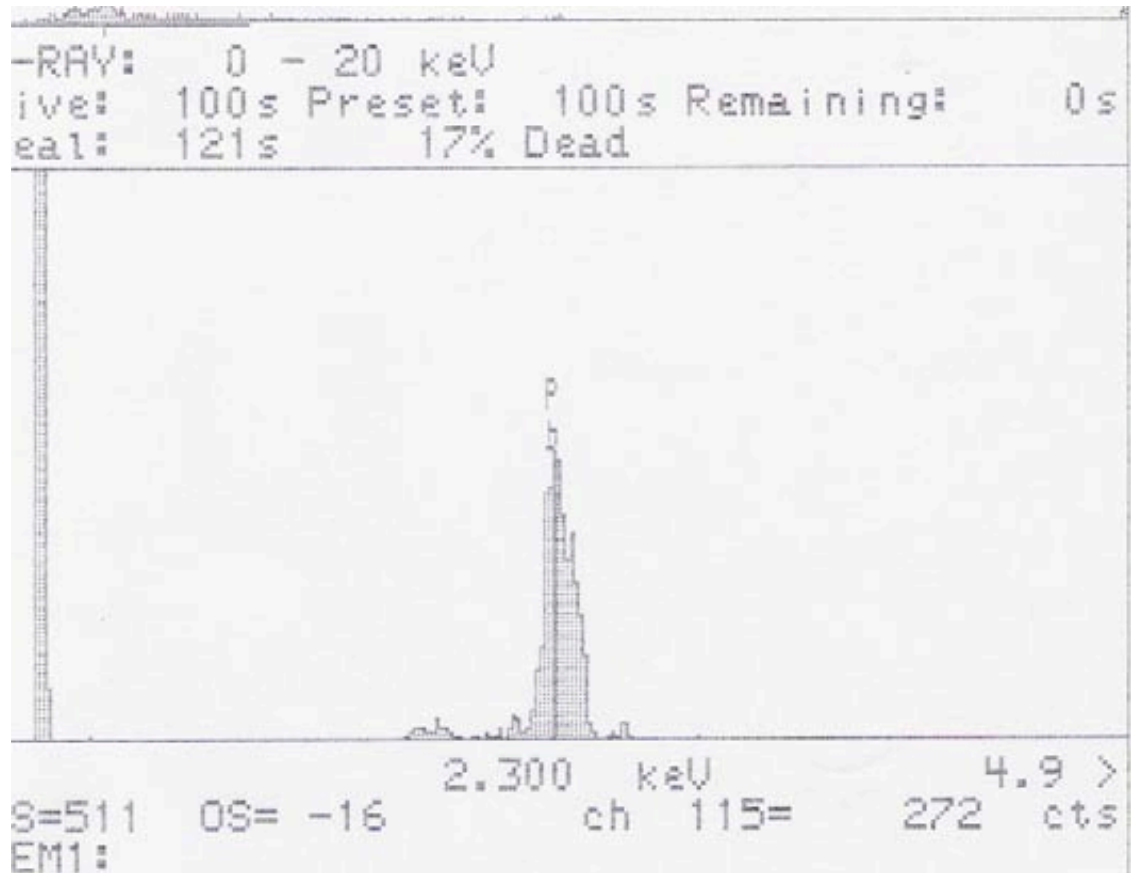
Espetrograma EED: *Material B-1*



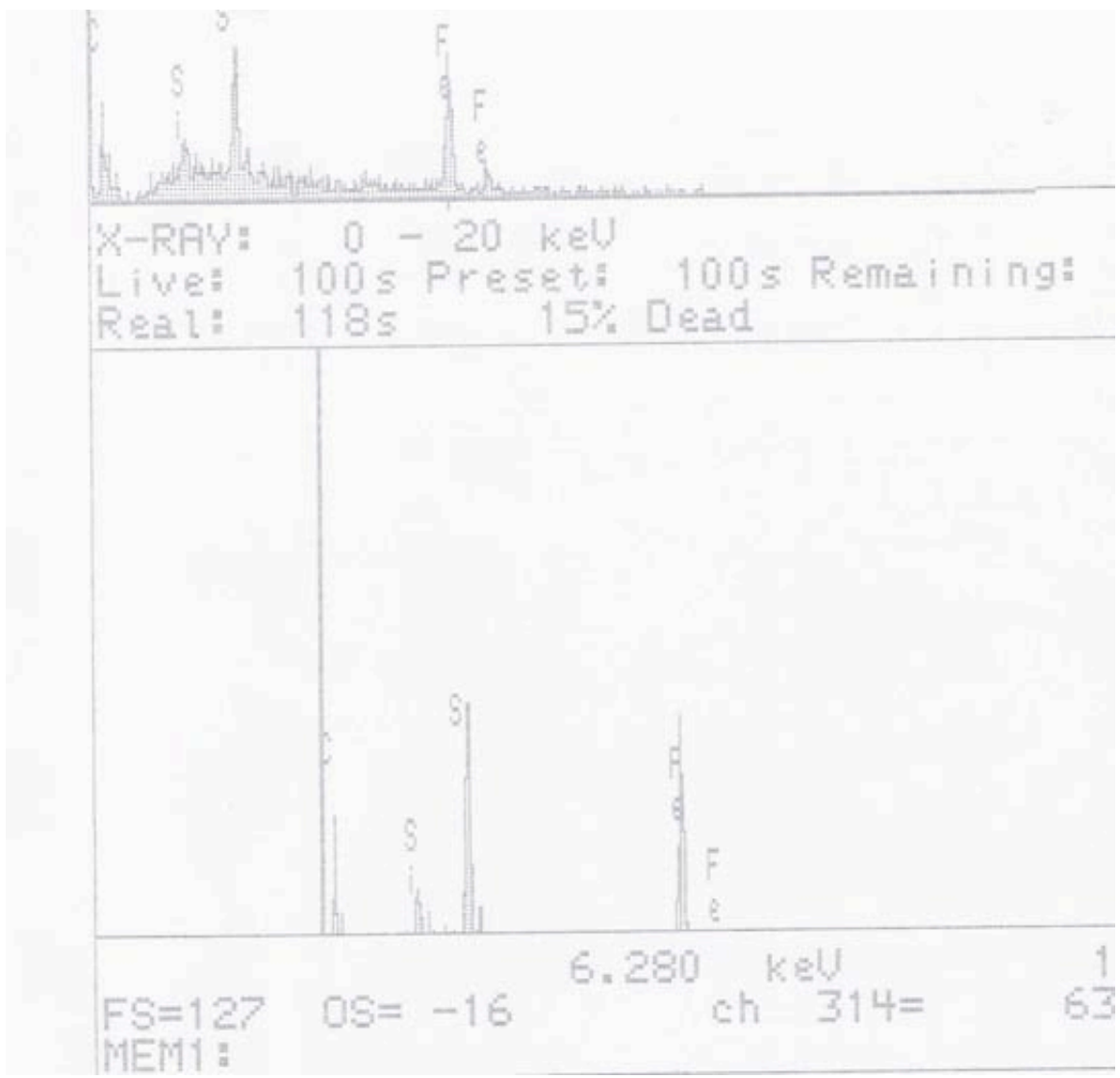
E spectrograma EED: *Material B-2*



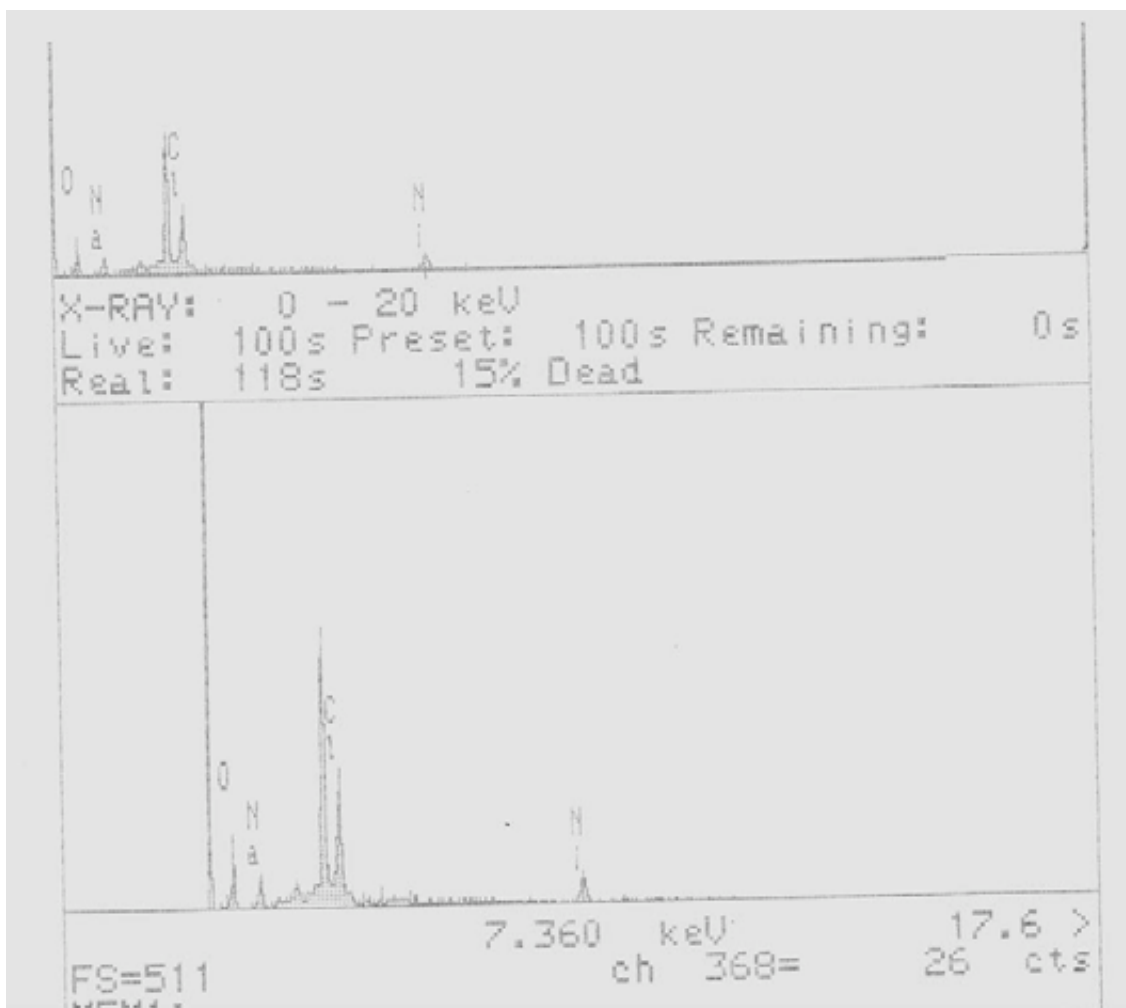
Espectrograma EED: Material C-3



Espectrograma EED: *Material D-3*



Espectrograma EED: Material E-3

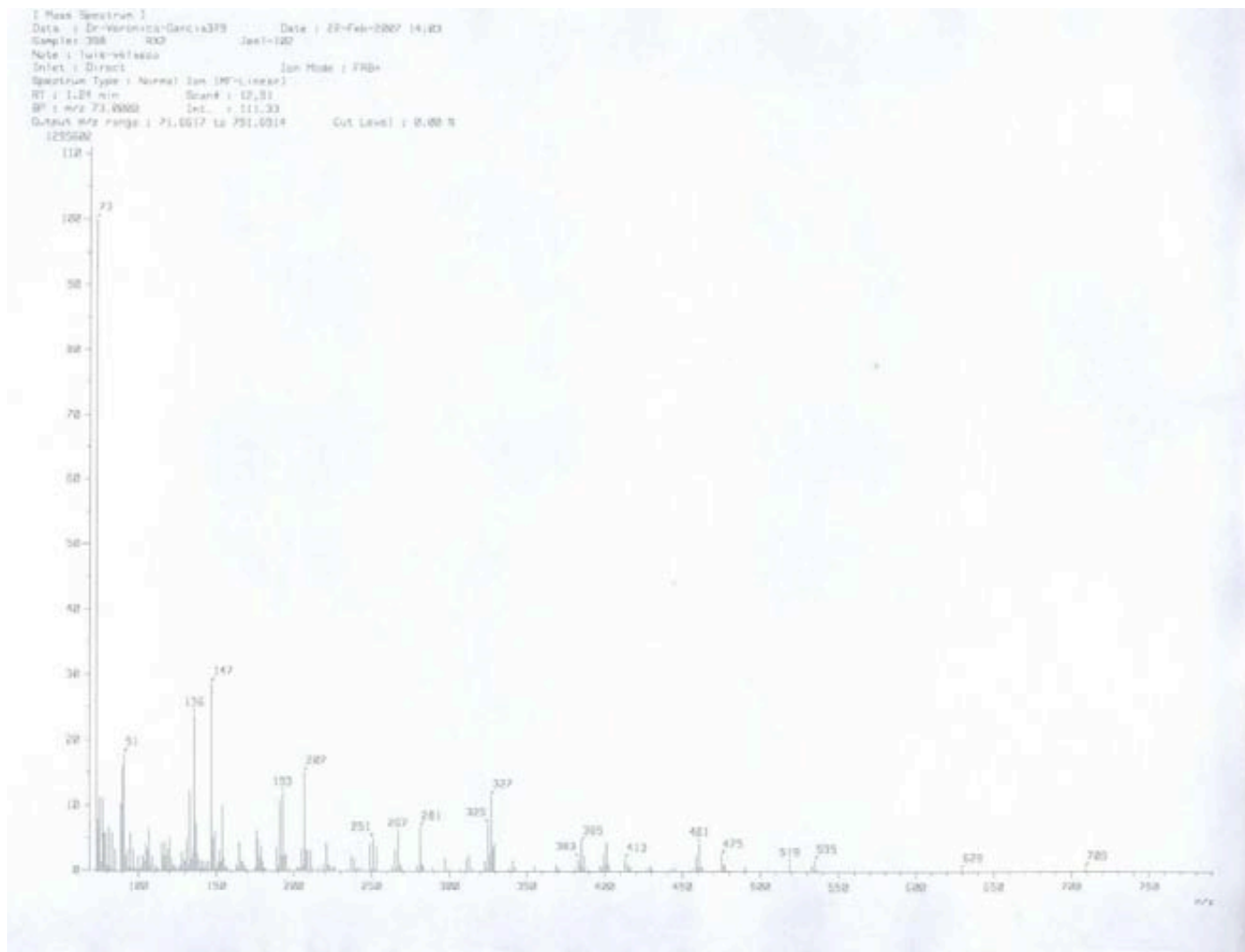


Espectrograma EED: Material F-3

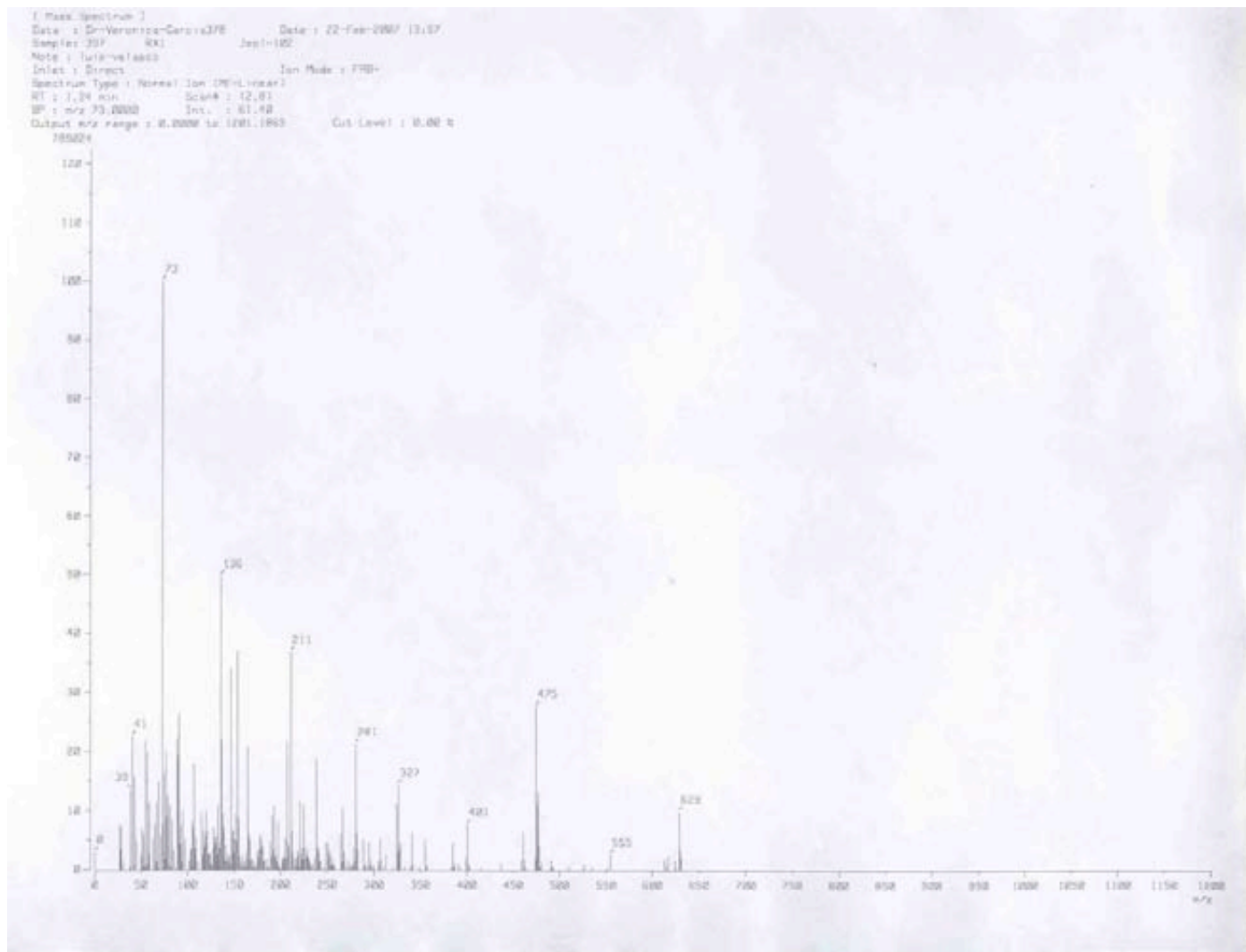
APÉNDICE B

ESPECTROGRAFÍAS DE MASAS

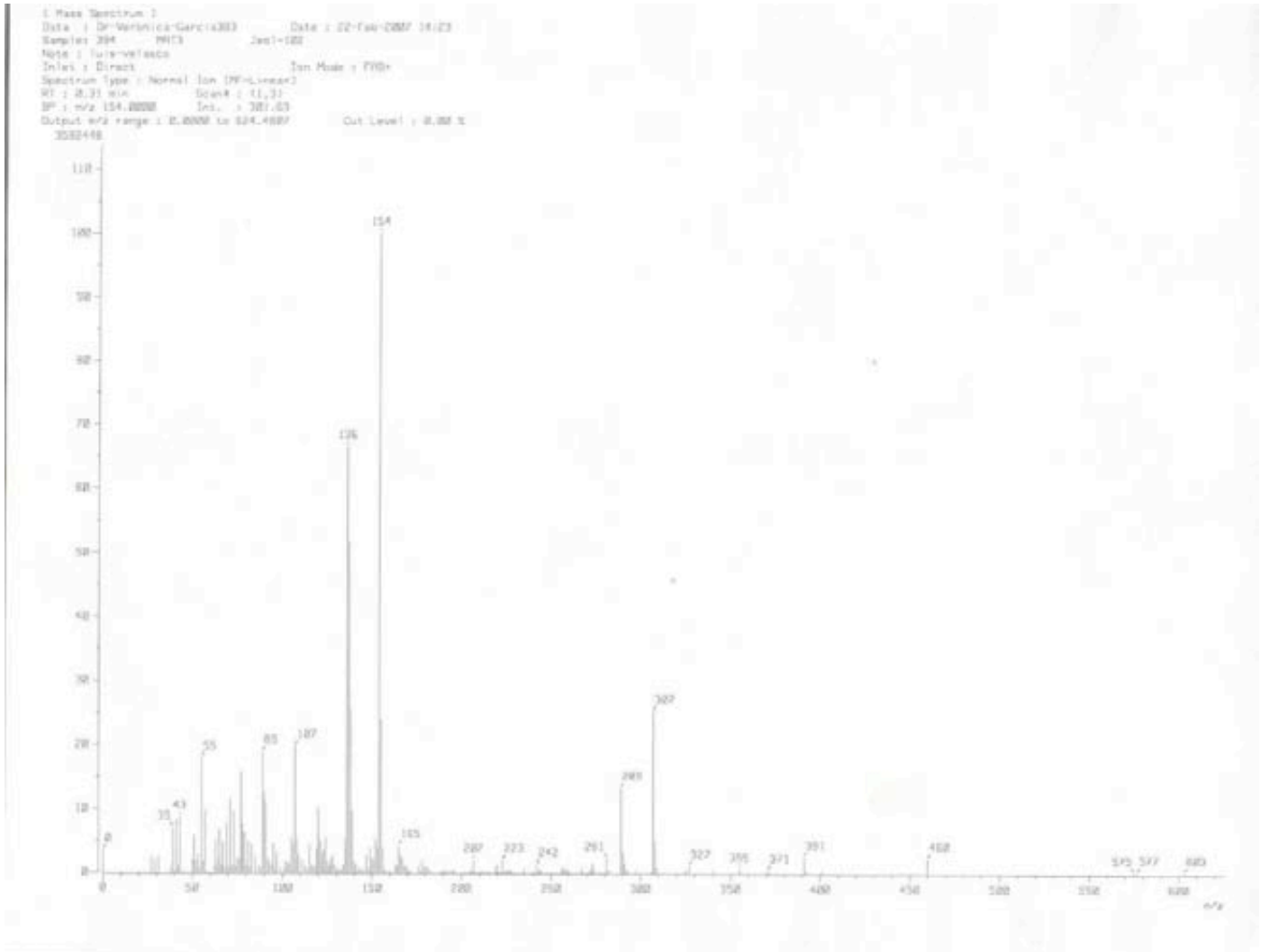
Apéndice B.1 Espectrografías de Masas Materiales Moleculares



Spectrografía de masas Material A-1

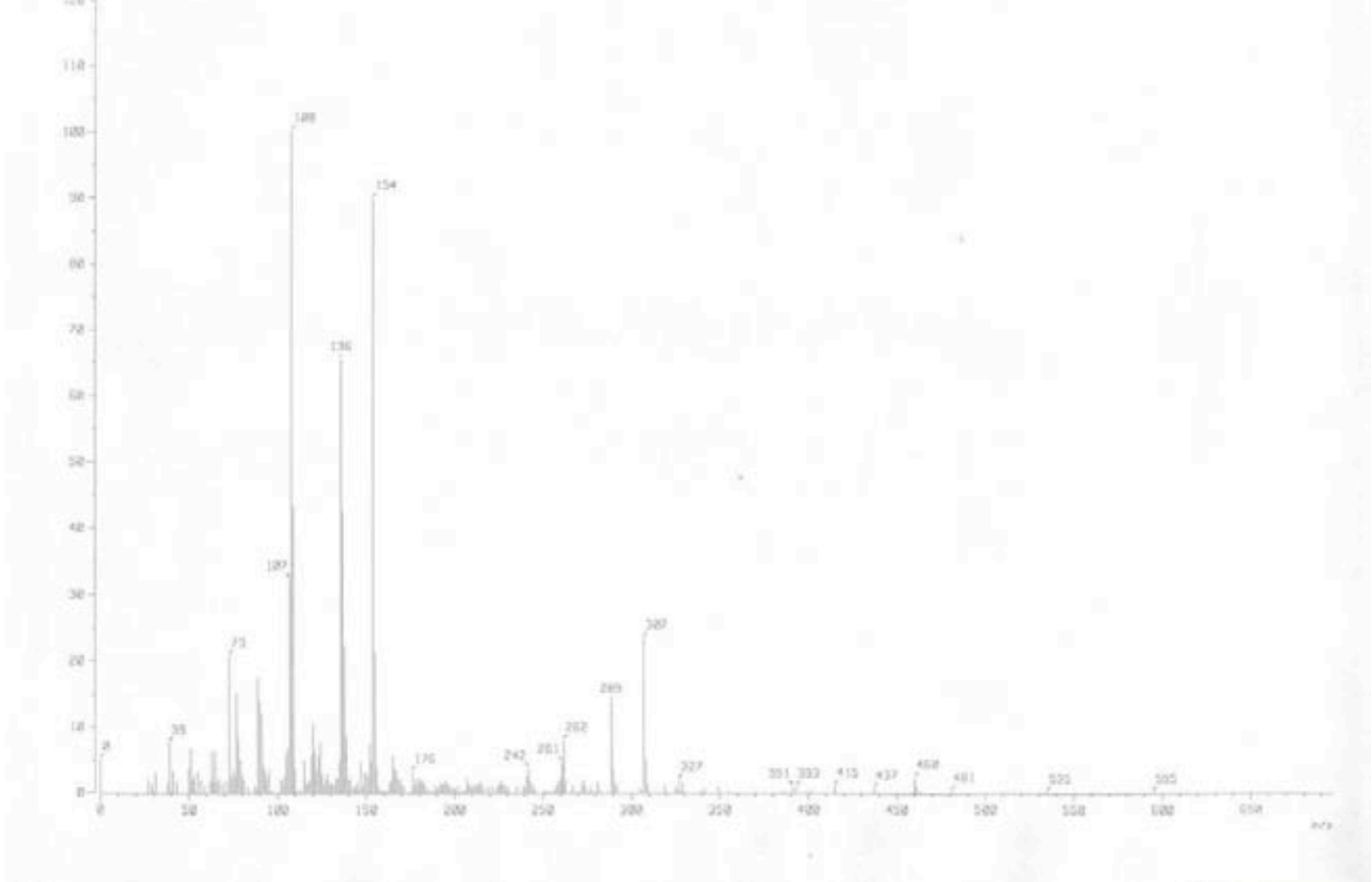


Espectrografía de masas Material A-2

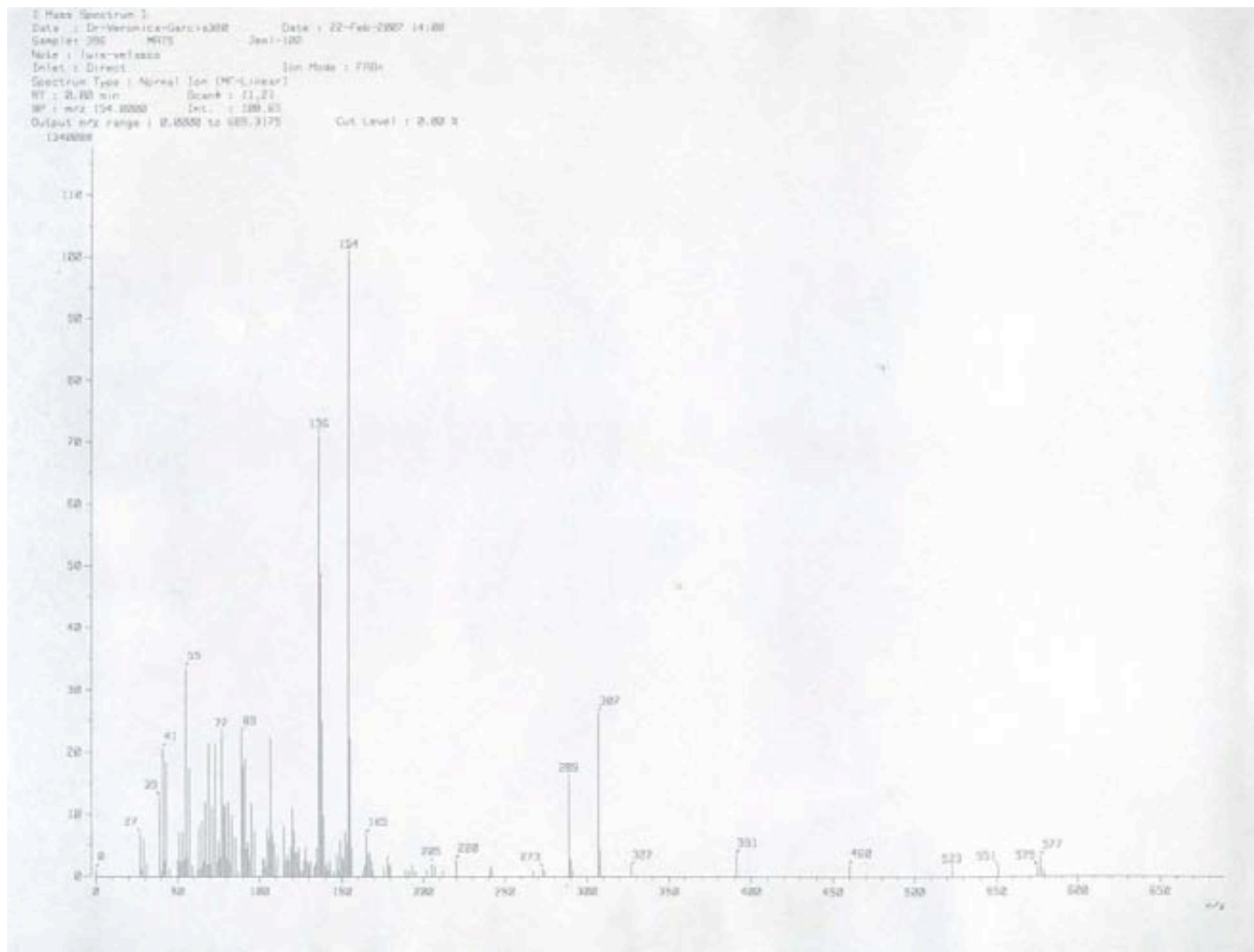


Espectrografía de masas Material C-3

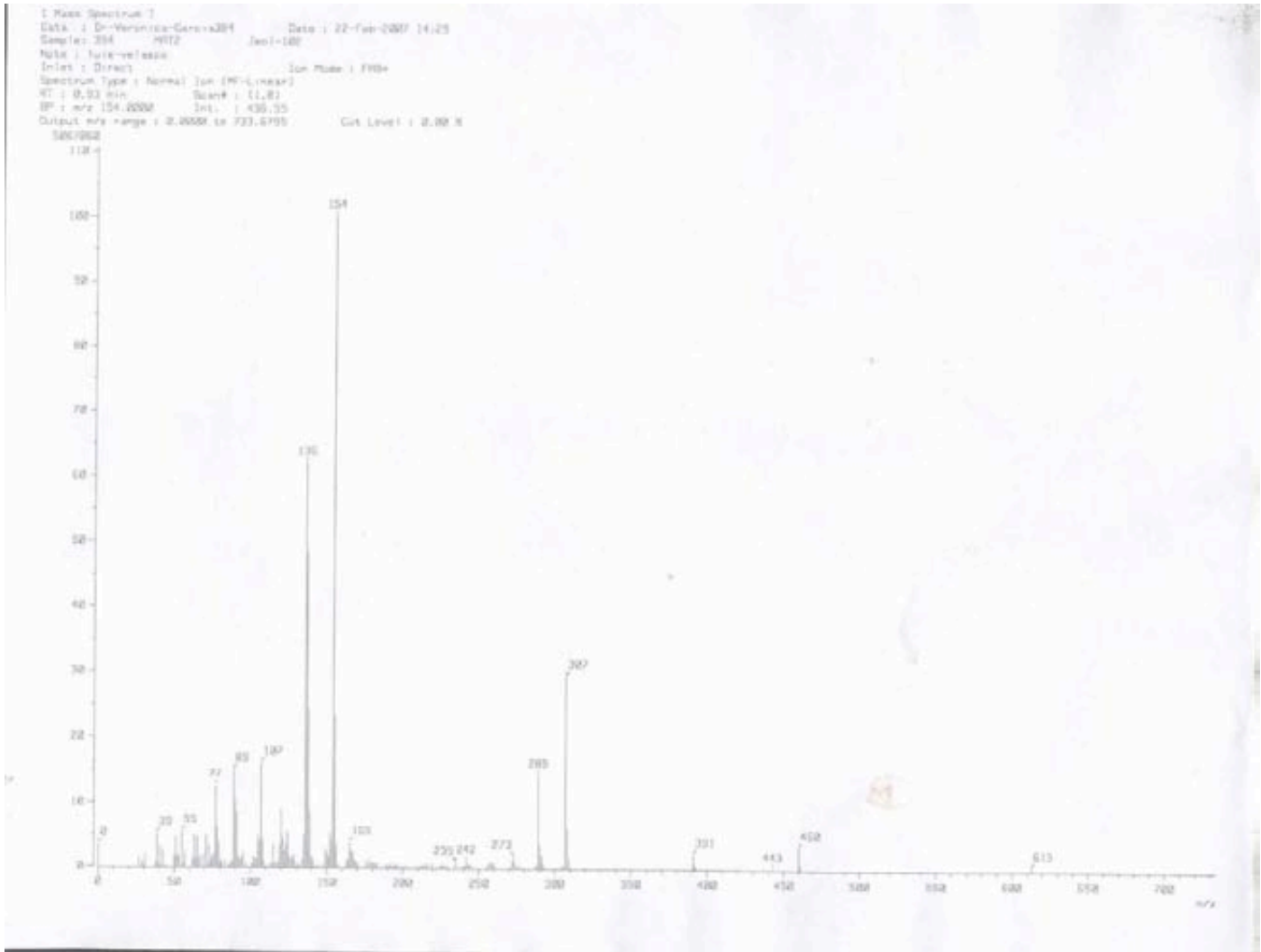
1 Mass Spectrum 3
 Date : De-Voronov-Cancin301 Date : 22-Feb-2007 14:13
 Sample: 395 9574 Jewel-102
 Note : Iurisvetasco
 Inlet : Direct Ion Mode : FID+
 Spectrum Type : Normal Ion DF-Linear1
 RT : 1.54 min Scan# : 13,181
 BP : m/z 100,0000 Ion. : 200,52
 Output m/z range : 0.0000 to 639.1424 Cut Level : 0.02 %
 2541407



Espectrografía de masas Material D-3



Espectrografía de masas Material E-3

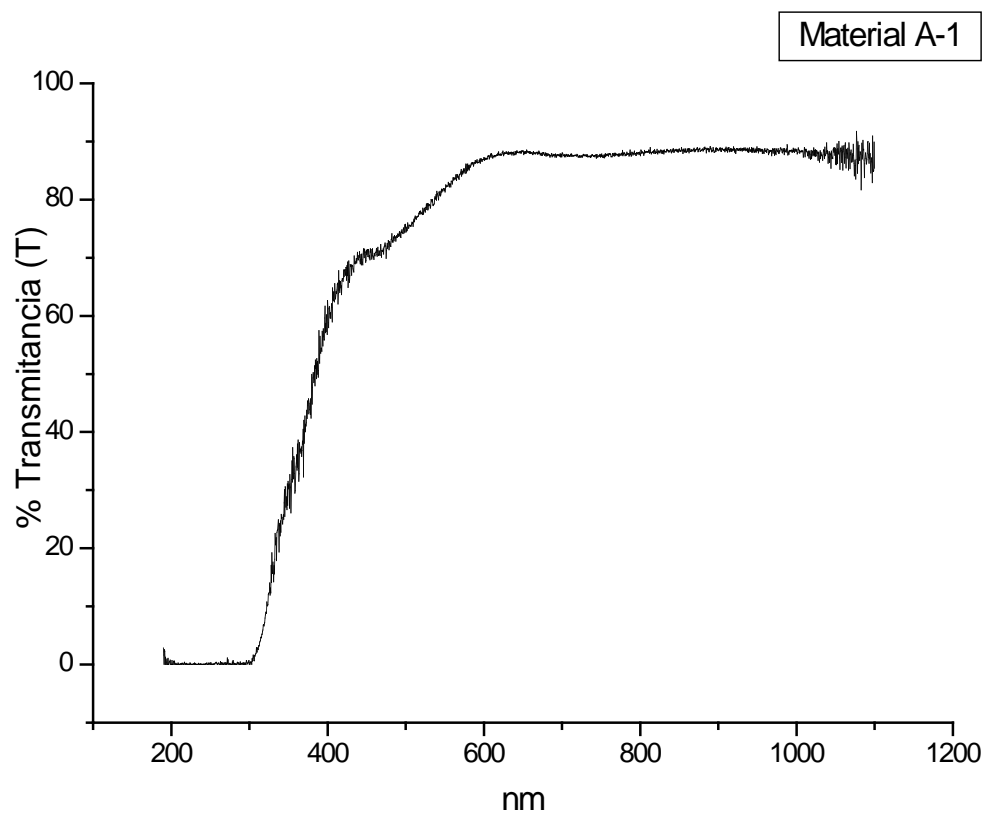


Espectrografía de masas Material F-3

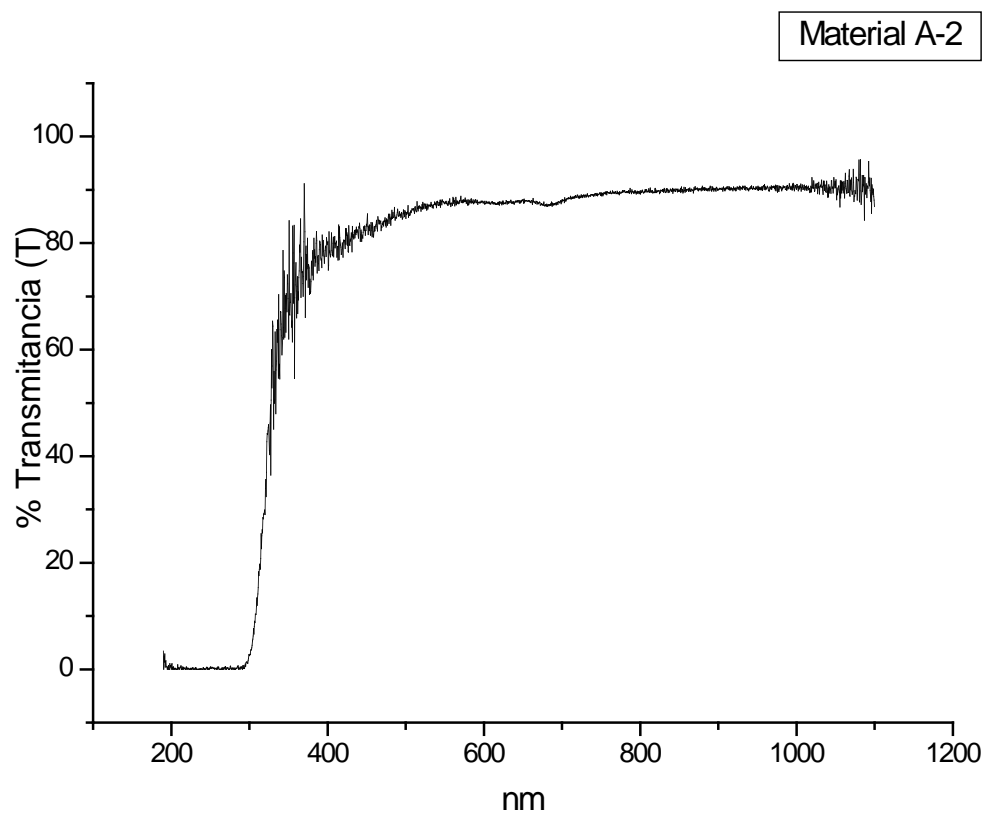
APÉNDICE C

ESPECTROGRAFÍAS DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE

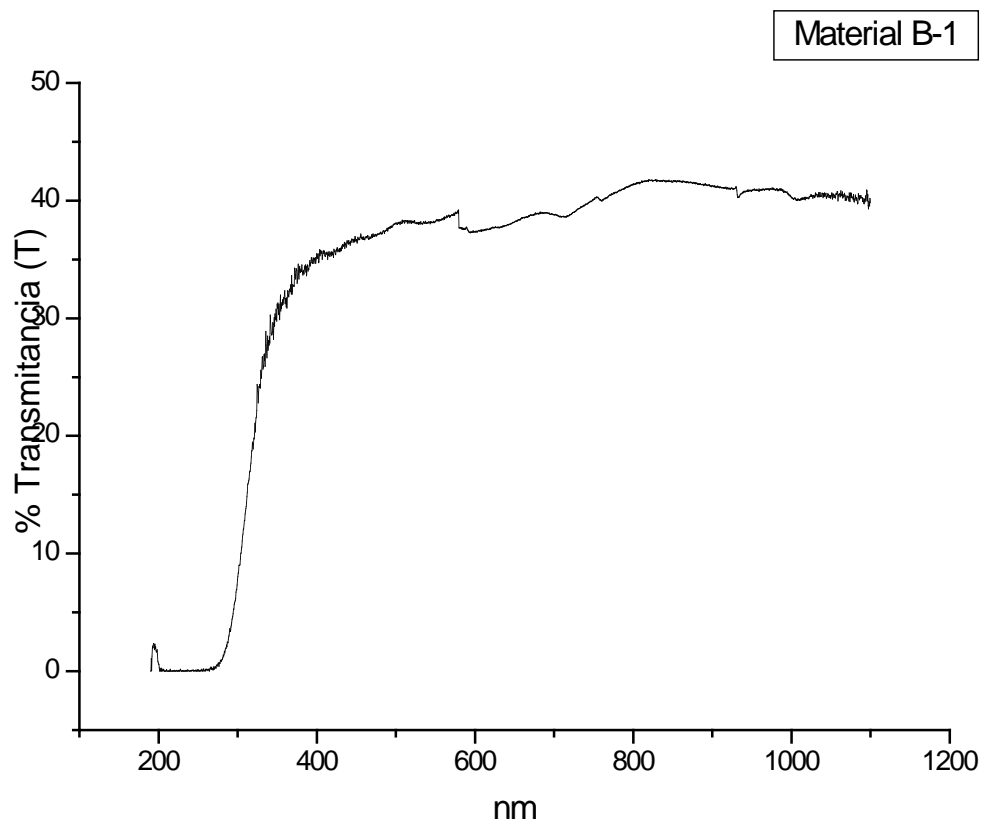
Apéndice C.1 Espectrografías de Ultravioleta-Visible de Materiales Moleculares



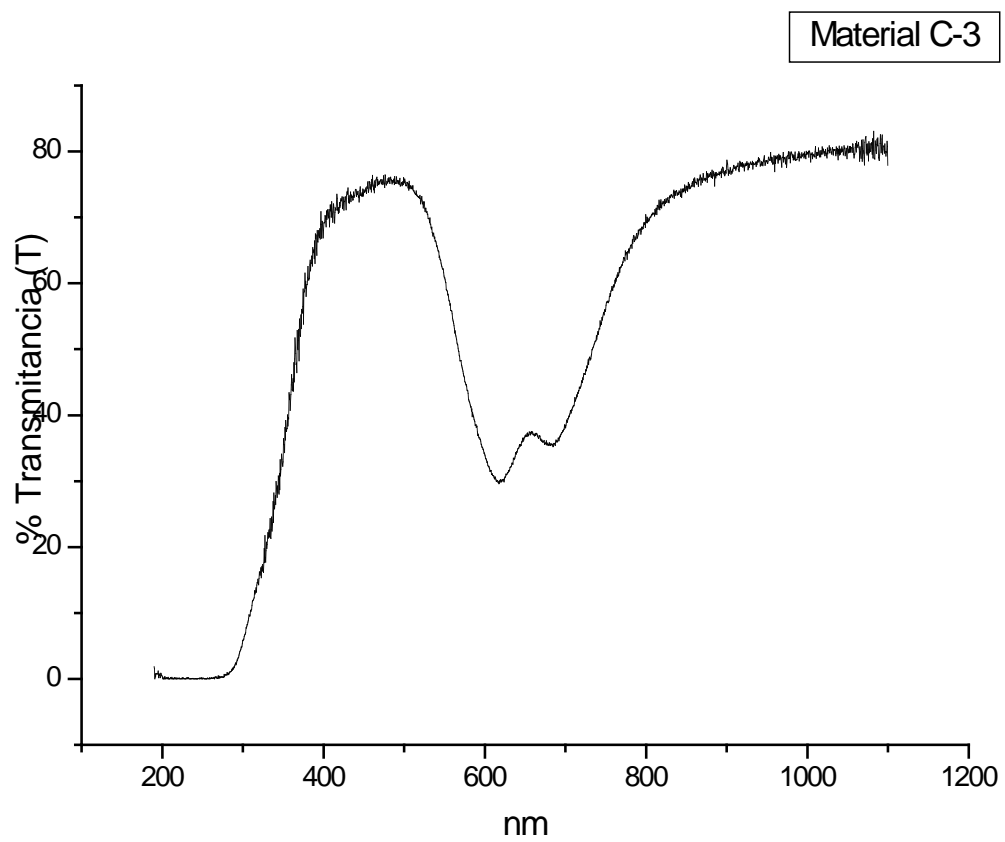
Espectrografía de Ultravioleta-Visible Material A-1



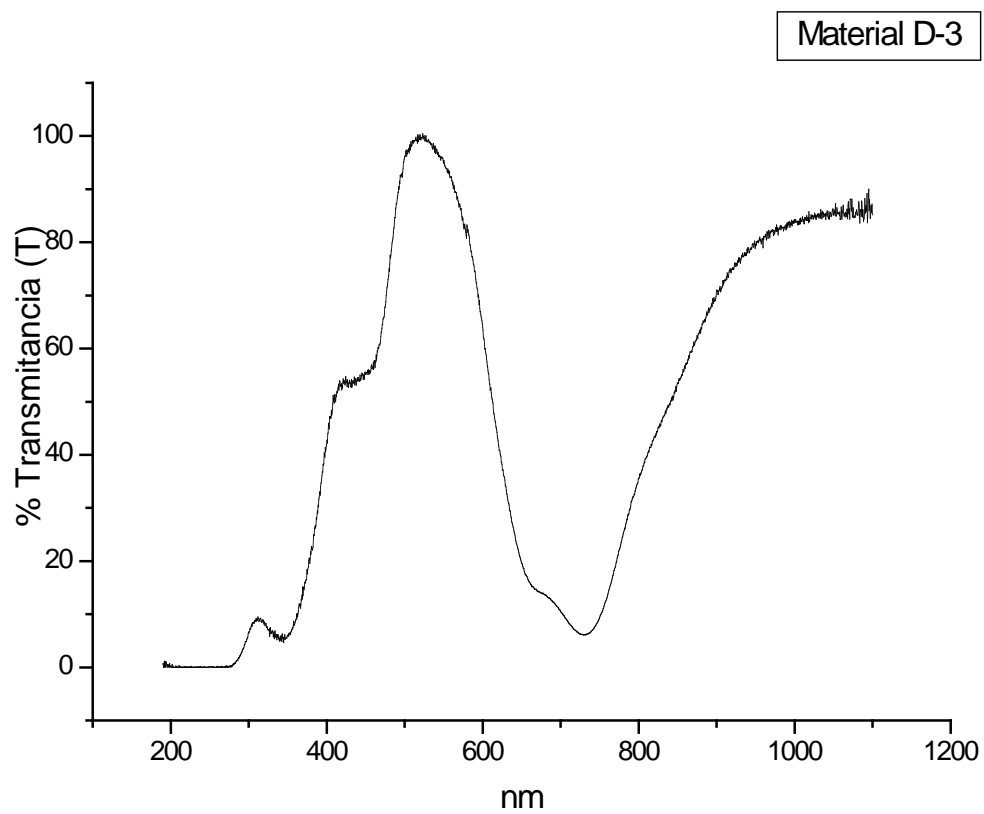
Espectrografía de Ultravioleta-Visible Material A-2



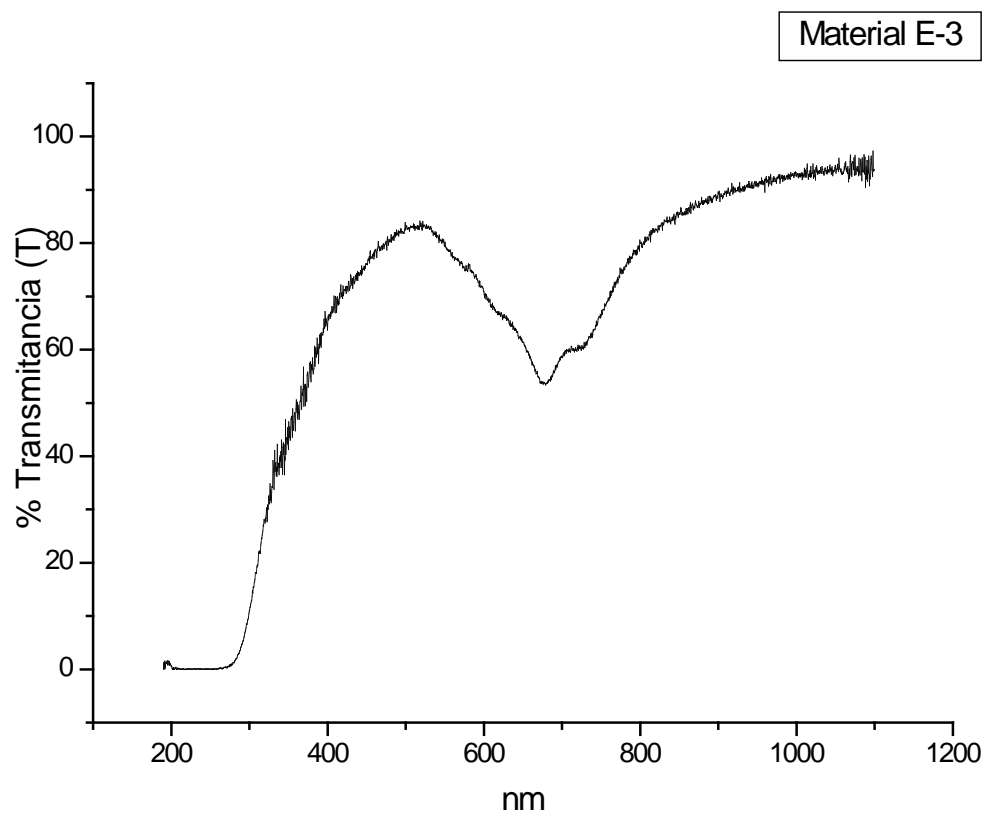
Espectrografía de Ultravioleta-Visible Material *B-1*



Espectrografía de Ultravioleta-Visible Material C-3



Espectrografía de Ultravioleta-Visible Material *D-3*



Espectrografía de Ultravioleta-Visible Material E-3