



WPKGTUFCF'PCEKQPCN'CW~ PQOC

FG'O: ZKEQ

HCEWNVCF'F'G'EKPEKCU

HQTO CEK P'['ECTCEVGTK CEK P'F'G'RGN'EWNCU
FGNI CFCUQTI CPQO GVf NKECU

VGURPC

S WG'RCTC"QDVGPGT"GN"V~VWNQ"FG<

HUEEC

R''''''T''''''G''''''U''''''G''''''P''''''V''''''C <

Vepk'Gik edgyj Crwej g'I qpl cngl



FKTGEVQT'F'G'VGUR<

FTC00 CTI CTK/C'TK>C'J GTPf PFG\

O: ZKEQ.'F(H00 C[Q 4235



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

Alpuche

González

Tania

Elizabeth

55329885

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

3-0413090-4

2. Datos del tutor

Dra.

Margarita

Rivera

Hernández

3. Sinodal 1

Dra.

María del Pilar

Carreón

Castro

4. Datos de Sinodal 2

Dr.

Jesús Ángel

Arenas

Alatorre

5. Datos de Sinodal 3

Dr.

Mathieu

Hautefeuille

6. Datos de Sinodal 4

Dra.

Betsabeé Marel

Monroy

Peláez

7. Datos del trabajo escrito

Formación y caracterización de películas delgadas organometálicas

62 p

2013

A Dios

Por poner en mí camino a grandes personas y grandes oportunidades

A mis padres

Quienes siempre me apoyaron en mis estudios, con su amor, consejos y motivación.

A mis hermanos

Quienes me enseñaron a ser perseverante y constante en cualquier tipo de estudio que realizara y a siempre tener la curiosidad por aprender nuevas cosas.

A mis amigos

Quienes siempre me apoyaron con paciencia durante los momentos de estrés y con su sincera amistad.

Y a la Dra. Margarita Rivera Hernández

Por su gran apoyo y motivación para la culminación de mis estudios profesionales y para la elaboración de esta tesis

Se agradece a la Dra. María Elena Sánchez Vergara, investigadora de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Anáhuac, por la síntesis de los compuestos de ftalocianina que se emplearon en este trabajo.

Se agradece al Laboratorio Central de Microscopia (LCM) del IFUNAM por el uso de los microscopios empleados en la caracterización de las películas.

Se agradece al I. Q. Mario Monroy Escamilla, técnico académico del LCM-IFUNAM, por su apoyo en la adquisición de imágenes mediante las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido y Microscopia de Fuerza Atómica.

RESUMEN

En el presente trabajo se examinaron películas delgadas de ftalocianina acopladas a tres diferentes núcleos metálicos (cobalto, hierro y plomo) obtenidas por 3 técnicas distintas de formación, las cuales fueron elegidas por su uso frecuente en el área de crecimiento de películas delgadas y por tener procesos de crecimiento distintos entre ellas. Como técnicas de caracterización se emplearon métodos de microscopía óptica, electrónica de barrido y de fuerza atómica. Se compararon las diversas películas obtenidas para determinar la influencia del ion metálico, así como el método de preparación, en la obtención de superficies más regulares y homogéneas. Esta información es relevante para la formación de películas organometálicas delgadas, ya que la morfología de la superficie influye directamente en varias propiedades físicas (conductividad eléctrica, propiedades ópticas, etc.) que son determinantes para su posible implementación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

ÍNDICE

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN.....	8
1.1 Planteamiento.....	8
1.2 Objetivo.....	8

Capítulo 2

ANTECEDENTES.....	9
2.1 Compuestos organometálicos.....	9
2.2 Ftalocianinas.....	10
2.3 Características electrónicas y ópticas de las ftalocianinas.....	12

Capítulo 3

MÉTODOS DE FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.....	13
3.1 Formación de películas por la técnica de inmersión vía adsorción.....	13
3.2 Formación de películas por electrodeposición.....	15
3.2.1 Modo de operación.....	16
3.3 Formación de películas por deposición física en fase vapor.....	18
3.3.1 Evaporación Térmica.....	18

Capítulo 4

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.....	22
4.1 Microscopía óptica.....	22
4.2 Microscopía electrónica de barrido.....	23
4.3 Microscopía de Fuerza atómica	25
4.3.1 Modos de Operación de un AFM.....	28

4.3.1.1 Modo de contacto.....	28
4.3.1.2 Modo intermitente (Tapping).....	29
4.3.1.3 Modo de no-contacto.....	30
Capítulo 5	
METODOLOGÍA.....	31
5.1 Compuestos empleados.....	31
5.2 Sustratos empleados.....	32
5.3 Formación de películas.....	33
5.3.1 Inmersión.....	33
5.3.2 Electrodeposición.....	34
5.3.3 Evaporación.....	35
5.4 Caracterización de películas.....	36
5.4.1 Medición del espesor de las películas.....	38
5.4.2 Medición de rugosidades de las películas.....	38
Capítulo 6	
RESULTADOS.....	39
6.1 Comparación de técnicas.....	39
6.1.1 Formación de películas por inmersión.....	39
6.1.1.1 48 horas de Formación.....	39
6.1.1.2 72 horas de Formación.....	41
6.1.2 Formación de películas por electrodeposición.....	43
6.1.3 Formación de películas por evaporación.....	50
6.2 Espesor de las películas.....	52
6.3 Rugosidad de las películas.....	55

Capítulo 7

DISCUSIÓN..... 57

Capítulo 8

CONCLUSIONES..... 58

BIBLIOGRAFÍA 59

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento

En la actualidad, el uso de películas de ftalocianinas ha cobrado gran importancia por la variedad de sus aplicaciones y sus propiedades, tales como; alta estabilidad térmica y química, y su intervalo de absorción de luz solar el cual se encuentra en longitudes de onda por debajo de los 700nm, y que corresponde aproximadamente al 50% del espectro de luz solar en el visible [1]. Esto nos hace ver que éstas podrían tener un desarrollo satisfactorio en la creación de dispositivos electrónicos como celdas solares, transistores, etc. Particularmente, en el caso de las celdas solares, se sabe que ciertas propiedades en las películas de ftalocianinas, como el empaquetamiento ajustado de las moléculas, mejoran la eficiencia en partes del proceso de transferencia electrónica.

Así entonces, en este trabajo buscamos crear películas delgadas de estos materiales y analizar su morfología buscando determinar qué técnica nos da películas de mejor calidad (estructura molecular ordenada y compacta).

A éste respecto, se seleccionaron sólo tres técnicas de formación de películas, tres compuestos de ftalocianina diferentes y tres técnicas de caracterización.

1.2 Objetivo

Hacer películas delgadas de ftalocianina con 3 diferentes compuestos y 3 técnicas distintas de formación buscando identificar qué técnica y qué material nos da como resultado capas homogéneas que cubran la mayor parte del sustrato (ITO) con buena adherencia y empaquetamiento molecular ajustado. Estas propiedades en las películas son importantes, pues se ha visto que las celdas solares tipo DSSC al presentar una estructura molecular ordenada con empaquetamiento ajustado, incrementan la eficiencia en los pasos de recolección y separación de carga ya que permiten interacciones intermoleculares electrónicas mucho más fuertes y continuas [1].

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1 Compuestos organometálicos

Los compuestos organometálicos se caracterizan por estar formados por átomos de carbono que comparten electrones con un átomo metálico. De manera tal que presentan propiedades físicas y químicas con comportamientos diferentes a los compuestos puramente orgánicos o inorgánicos [2].

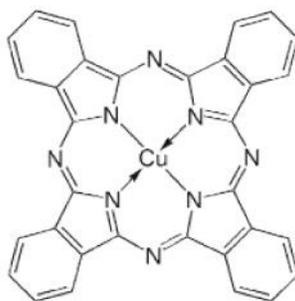


Fig. 2.1.1 Compuesto organometálico de cobre. Ref. [3]

La estructura de la mayoría de estos sistemas organometálicos se conforma por anillos aromáticos acoplados a metales de transición en forma de moléculas planas. Los grupos aromáticos son átomos de carbono unidos por enlaces sp^2 entre ellos y con hidrógenos. Esto genera un orbital π perpendicular al plano del anillo, y que forma con el resto de orbitales de los otros átomos, una nube u orbital π por encima y por debajo del plano de la molécula. Esta superposición lateral de los orbitales π ocasiona que sus electrones se encuentren en constante movimiento dándoles excelentes propiedades de conductividad electrónica. Por otro lado, además del enlace con el centro metálico, la molécula se puede unir a otros grupos ligantes formando unidades metal-ligante [4].

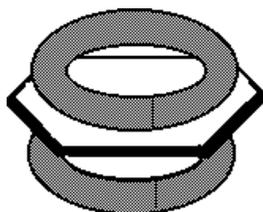


Fig. 2.1.2 Ejemplo de orbitales π en uno de los anillos. Ref. [5]

Cabe señalar, que la estructura de estas moléculas es apropiada para propósitos de manipulaciones químicas, por lo que se pueden alterar de manera controlada para aplicaciones específicas [6]. Debido a esto, hoy en día los compuestos orgánicos-metálicos tienen aplicaciones tanto industriales como tecnológicas en áreas de reacciones catalíticas y de polimerización, entre muchas otras.

Dentro de los compuestos orgánicos-metálicos que tienen esta estructura geométrica planar están las porfirinas, ftalocianinas, etc., que son moléculas orgánicas con importantes aplicaciones industriales. A continuación, abordaremos un poco más acerca de las ftalocianinas, las cuales son el material de trabajo de este proyecto de investigación.

2.2 Ftalocianinas

La ftalocianina simple (Pc, por sus siglas en inglés) es un compuesto formado por la unión de cuatro grupos isoindol mediante cuatro átomos de nitrógeno que dan lugar a un anillo de 16 átomos; donde ocho son de nitrógeno y ocho de carbono, alternados con dobles enlaces conjugados. Este compuesto fue reportado por primera vez en 1907 por Braun y Tcherniac [7].

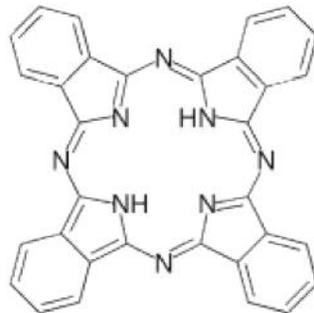


Fig. 2.2.1 Ftalocianina simple. Ref. [8]

La parte central de una molécula de ftalocianina puede coordinarse con un átomo metálico, dando lugar a ftalocianinas metálicas (MPc). Las cuales se pueden usar como colorantes o pigmento [7].

Las ftalocianinas son muy estables térmica y químicamente, y no son tóxicas o contaminantes, por lo que son muy buena opción para emplearse como componentes en la fabricación de materiales amigables con el medio ambiente. A la fecha, casi todos los

iones metálicos de la tabla periódica han sido coordinados a estas estructuras para modificar sus propiedades tanto químicas como físicas [7].

Actualmente, las ftalocianinas se han usado como agentes fotoconductores en máquinas copiadoras, elementos de detección en sensores químicos, dispositivos de proyección electro cromática, reactivos fotodinámicos para terapia contra el cáncer, y para otras aplicaciones médicas. Otras aplicaciones incluyen usos para computadoras ópticas, discos de lectura-escritura y sistemas de almacenamiento relacionados a la información, colorantes láser, aplicaciones de color en pantallas, elementos de celdas fotovoltaicas, hidrocarburos saturados en oxidación a bajas temperaturas, y para incrementar el nivel de octano en la gasolina, entre muchos otros. Esto muestra que existe un uso importante de estos materiales en varios campos de la tecnología, y es probable que crezca significativamente conforme se conozcan más sus propiedades.

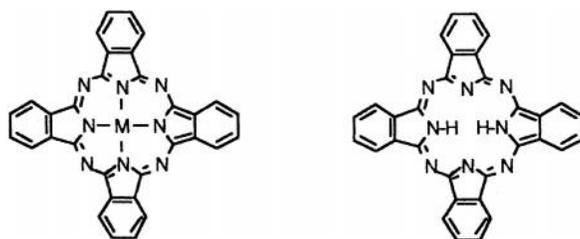


Fig. 2.2.2 Estructura de la ftalocianina, en donde M puede ser cualquier elemento metálico. A la izquierda se muestra ftalocianina metálica y a la derecha ftalocianina libre de metal. Ref. [9]

Muchas ftalocianinas no solo cambian la respuesta de sus propiedades físicas y químicas tales como conducción, oxidación y reducción, dependiendo del tipo de centro metálico, sino que además, modifican de forma adicional sus propiedades físicas y químicas al funcionalizarse con diferentes ligantes. En este caso, se ha visto que las ftalocianinas con elementos metálicos presentan interacciones moleculares más débiles en comparación con las que no tienen algún metal coordinado. Muchos resultados experimentales han demostrado que la coordinación de algún metal de compuestos de Pcs provoca cambios relevantes en la estructura electrónica de la molécula alterando la distribución π -electrónica debido al momento dipolar del metal central ligado. Estas modificaciones,

normalmente dan como resultado incrementos considerables en la eficiencia de las propiedades físicas en películas con estos materiales, como es el caso de las celdas solares en base a ftalocianinas de zinc, las cuales mostraron incrementos importantes en su respuesta de fotocorriente en comparación con sistemas sin metales coordinados [9].

Con respecto a las propiedades químicas de estos compuestos se sabe que las ftalocianinas son propensas tanto a procesos de oxidación como de reducción química. Este comportamiento redox puede ser reversible o irreversible dependiendo de las condiciones del medio, de la estructura de la molécula o del tipo de átomo metálico central. Respecto a esto, se ha visto que la oxidación puede ocurrir en el átomo metálico central, debido a que los metales de transición son los más propensos a sufrir este tipo de reacción. Gracias a la alta estabilidad de las ftalocianinas, se pueden emplear métodos electroquímicos tales como la voltametría cíclica para conocer los potenciales redox de cada estructura con la finalidad de producir películas que sean empleadas en aplicaciones de fotoreducción [10].

2.3 Características electrónicas y ópticas de las ftalocianinas

Las ftalocianinas están consideradas como semiconductores orgánicos cuyos valores de conductividad se encuentran entre 10^{-1} S/cm y 10^{-6} S/cm. Para poder alcanzar los valores antes mencionados, el arreglo molecular juega un papel determinante. Se sabe que los valores más altos de conductividad se deben a traslapes moleculares que maximizan la interacción de las nubes electrónicas y a la acción de ligantes que direccionan el transporte de electrones a través de las moléculas [11].

Por otro lado, cuando se encuentran en forma de películas, las ftalocianinas absorben en diferentes longitudes de onda cuando son iluminadas con luz en el espectro visible. En particular, se ha visto que estos compuestos tienen una fuerte absorción en la región roja del espectro visible (debajo de los 700nm). Las aplicaciones ópticas que se les ha dado de a las películas de ftalocianinas son en diodos emisores de luz, celdas fotovoltaicas, terapia fotodinámica, entre muchas otras [12].

Capítulo 3

MÉTODOS DE FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

A la fecha, hay diversos métodos de preparación de películas de ftalocianinas. De entre los más empleados se han seleccionado las técnicas de crecimiento por evaporación, inmersión y vía electroquímica buscando obtener películas de alta homogeneidad y baja rugosidad para poder comparar entre ellas dadas las características de las moléculas que se van a emplear en este trabajo.

Por otro lado, todas las técnicas empleadas cuentan con distintos procesos ya sea físicos o químicos, y es por ello que se busca determinar cuál de los tres es el más eficiente en la formación de películas regulares y homogéneas.

3.1. Formación de películas por la técnica de inmersión vía adsorción

Los procesos de absorción de moléculas orgánicas sobre superficies sólidas son muy interesantes, ya que las películas o depósitos que se obtienen son el resultado de la competencia entre las interacciones molécula-molécula y molécula-sustrato.

Según sea la naturaleza de interacción entre las moléculas y el sustrato se tienen dos tipos fundamentales de adsorción.- adsorción física o fisorción y adsorción química o quimisorción. La primera se rige por las fuerzas de atracción débiles y la segunda por enlaces químicos fuertes.

La adsorción física es la más frecuente, mientras que la adsorción química se presenta, sólo cuando el adsorbente, el compuesto de ftalocianina en nuestro caso, y el sustrato forman un compuesto. Generalmente, el proceso de adsorción física puede invertirse fácilmente mientras la adsorción química es difícil de revertir.

La capa adsorbida en la adsorción física varía en espesor, esto se debe a que las fuerzas de Van Der Waals se pueden extender desde una capa de moléculas a otras. En cambio la adsorción química no puede, por sí misma, dar lugar a una capa de más de una molécula de espesor, ya que el enlace entre el adsorbato y el sustrato es muy específico. Sin embargo se pueden formar capas subsiguientes de varias moléculas de espesor por adsorción física sobre la primera capa químicamente adsorbida.

En caso de tener un tipo de absorción simple, ésta se da en ausencia de reacciones que dan lugar a enlaces químicos. Si el acoplamiento entre moléculas es fuerte, la absorción será difícilmente afectada por el sustrato y la estructura de la película formada será el

resultado de la interacción intermolecular. Si por el contrario, la interacción molécula-sustrato es más fuerte que la interacción molécula-molécula, se tendrá una fisorción inducida por las características de la superficie, favoreciendo quizá un crecimiento ordenado de tipo epitaxial. En general se ha visto que las fuerzas que dominan este tipo de procesos son de tipo electrostático y siguen el modelo de Van Der Waals [13].

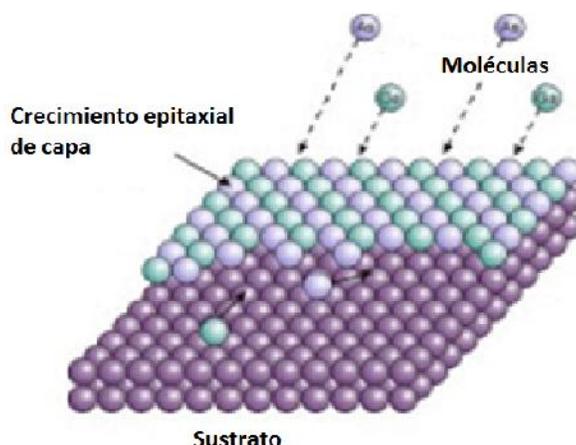


Imagen 2.1.1 Ejemplo de crecimiento epitaxial Ref. [14]

Las diferentes formaciones estructurales pueden ser directamente correlacionadas a las diferencias en la fuerza de interacción entre moléculas y sustrato. En el caso de acoplamiento débil entre moléculas y la superficie (absorción física, no hay transferencia de carga entre moléculas y metal, i.e. revela interacción de Van der Waals) encontramos una película de absorción que es difícilmente afectada por el sustrato. Su estructura domina por la interacción molecular. En el caso de acoplamiento fuerte de las moléculas (absorción-química débil) una interacción repulsiva domina la formación estructural causada por el intercambio de carga entre las moléculas y la superficie y la redistribución de carga consecuente dentro de la molécula. Uno esperaría que este efecto se vuelva más fuerte cuando incrementa la transferencia de carga con la superficie, pero la interacción con la superficie es tan fuerte que la molécula se polariza significativamente [15].

Seleccionando apropiadamente los materiales moleculares y de sustrato, el sistema puede ser entonado entre absorción física débil a absorciones químicas fuertes, y presentar interacción intermolecular atractiva a repulsiva.

Cabe señalar que en el caso de moléculas que tengan acoplados metales o que estén funcionalizadas por ligantes en diferentes zonas de la molécula, las interacciones resultantes serán aún más complejas, y por lo tanto, también lo será la forma de organización de las moléculas dentro de la película. Por otro lado, en el caso de que se

tengan metales de transición como elementos de coordinación, las interacciones magnetoestáticas también jugarán un papel determinante en el arreglo molecular sobre el sustrato.

Finalmente, cabe señalar que en la formación de películas vía absorción, el arreglo molecular se da en una interface solido-líquido, por lo que las fuerzas moleculares en el liquido impondrán menos grados de libertad al sistema para formar el arreglo molecular.

3.2 Formación de películas por electrodeposición

Las ftalocianinas son compuestos propensos a presentar procesos de óxido-reducción, los cuales se ven influenciados por la estructura de la molécula y del metal de coordinación empleado. Estas propiedades normalmente se estudian por técnicas de voltametría cíclica, la cual deja conocer los potenciales de óxido-reducción del sistema y al mismo tiempo, permite el crecimiento de películas delgadas cuando se emplean sustratos conductores. Nosotros utilizaremos esta técnica para formar la película y al mismo tiempo ver si se tiene procesos de óxido-reducción.

De manera general, la técnica de voltametría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) requiere de un sistema de tres electrodos; un electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés), un electrodo de referencia (RE), y un contraelectrodo (CE) o electrodo auxiliar, Fig 3.2.1. Con este sistema y mediante la ayuda de un potenciostato, se obtiene una curva de polarización de corriente-potencial obtenida por el cambio de voltaje controlado entre los electrodos WE y RE mientras se mide la corriente entre los electrodos WE y CE.

En la siguiente figura se ilustra el diseño del sistema usado en la formación de películas por electrodeposición.

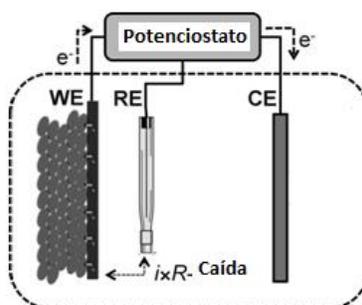


Fig. 3.2.1 Sistema de tres electrodos conectado a un potenciostato durante un proceso de electrodeposición. Ref [16]

El voltaje entre el electrodo de referencia y el de trabajo está determinado por la relación $V = i \times R$, donde R es la resistencia del electrolito entre los electrodos WE y RE, llamada resistencia de descompensación. Esta resistencia causa una caída del potencial en la solución y en la película orgánica durante el flujo de corriente debido a la ley de ohm. Esta caída se incrementa con la resistividad de la solución y con la distancia entre WE y el punto de referencia. Entonces siempre es conveniente colocar el RE fuera de la trayectoria de migración de los iones que fluyen entre WE y el CE. Cuando esto no es posible debido al diseño del sistema, se debe tratar de colocar el RE tan cerca posible del WE para evadir largas caídas de potencial entre WE y RE, que son responsables de mediciones de potencial incorrectas o un mal control del potencial.

El efecto de la resistencia de descompensación puede ser calculado o medido por separado para un experimento dado; entonces se pueden hacer correcciones para el análisis de datos.

Cuando el potencial del electrodo de trabajo es cambiado, dos diferentes tipos de corriente pueden fluir; corriente capacitiva y de Faraday. Mientras que la corriente de Faraday está relacionadas con la reacción por oxidación o reducción, la corriente capacitiva no. Cuando se cambia el potencial de un electrodo la densidad de carga de la interfaz del electrodo/electrolito cambia también, resultando así un flujo transitorio de una corriente en equilibrio.

3.2.1 Modo de operación

Para explicar los principios de la voltametría cíclica se usará la descripción de un experimento que se usa como modelo el ferricianuro de potasio como medio electroactivo ya que su respuesta reversible permite definir muy bien los procesos de óxido-reducción del sistema.

El proceso de voltametría cíclica es la manipulación controlada del voltaje entre los electrodos y la medición de la corriente conforme a esta variación. Este proceso se explicará con las curvas que se ilustran en la Fig. 3.2.1.1.

En esta imagen, se muestran los principios de la generación de la curva de voltametría cíclica. Se impone un potencial linealmente dependiente a RE, electrodo de referencia, sobre WE, el electrodo de trabajo (E_1 ; Fig. 3.2.1.1 A). El barrido comienza desde un potencial inicial E_1 creciendo de manera lineal hasta llegar a un potencial final (E_2) y decrece linealmente hasta regresar a E_1 , el potencial inicial. La velocidad de barrido (v) es el cambio de potencial como función del tiempo ($v = \frac{dE}{dt}$), el cual podemos deducir del

gradiente de la curva (Fig. 3.2.1.1 A). Durante el barrido, el flujo de la corriente es registrada por la curva ilustrada en Fig. 3.2.1.1 B. Como el potencial y la corriente son ambas funciones del tiempo, estas se pueden interrelacionar fácilmente y el flujo de corriente puede graficarse en función del voltaje aplicado del electrodo (Fig. 3.2.1.1 C).

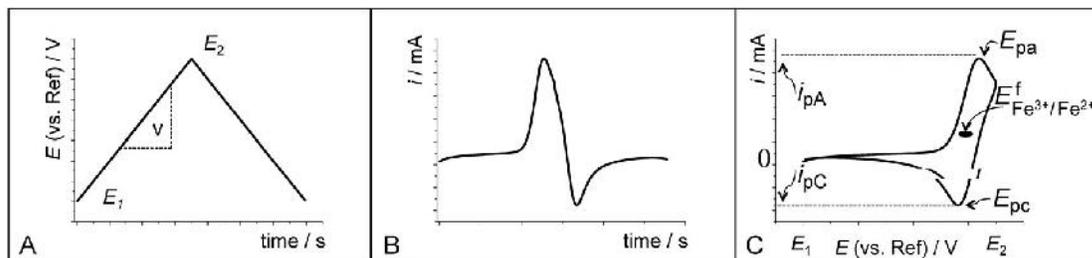


Fig.3.2.1.1 Durante una voltametría cíclica, un potencial es aplicado (en relación con el electrodo de referencia) al electrodo de trabajo. EL barrido de la voltametría cíclica comienza en el potencial inicial, E_1 , procede al potencial final, E_2 , y después sigue de regreso a E_1 con una velocidad de barrido, v ; entonces se registra el flujo de corriente. La gráfica muestra el potencial aplicado (A) y la corriente en función del tiempo (B). La respuesta obtenida (C) muestra la corriente como función del potencial. A esta última se le llama curva de voltametría cíclica. Ref.[16]

La Fig. 3.2.1.1 C. Muestra la curva resultante de una voltametría cíclica, o voltamograma, de un proceso controlado por difusión para la influencia de transferencia de masa. Como se puede ver en la curva de voltametría cíclica, cuando el voltaje crece de E_1 a E_2 con velocidad promedio v , no hay flujo de corriente inicial, con excepción de las corrientes capacitivas de fondo. A un potencial particular, y en dirección de potenciales positivos la corriente empieza a crecer hasta un valor máximo correspondiendo a una reacción de oxidación electroquímica en la superficie del electrodo, y poco después decrece. Esta corriente máxima se le llama pico de corriente para el proceso de oxidación anódica (i_{pA}). El potencial respectivo donde ocurre el máximo de corriente se llama pico de potencial, en este caso pico de potencial anódico (E_{pA}). Al haber alcanzado E_2 empezar a decrecer el potencial hacia E_1 de nuevo, la reacción de reducción respectiva empieza a darse y el pico catódico de corriente (i_{pC}) y el pico asociado de potencial (E_{pC}) se pueden identificar [16].

3.3 Formación de películas por Deposición Física en fase Vapor

En el proceso de deposición física en fase vapor (PVD, por sus siglas en ingles), la película es depositada sobre un sustrato a cierta temperatura en vacío por condensación de un flujo de átomos o moléculas ionizados. Entre las técnicas más comúnmente usadas para depositar distintos recubrimientos están: la evaporación térmica, la deposición de arco catódico en fase vapor (o plasma o revestido iónico de arco), la pulverización catódica (sputtering), y combinaciones del proceso de pulverización y de arco. Estos procesos de PVD difieren con respecto al tipo de evaporación de los componentes y las condiciones de plasma empleados durante la deposición. La transición de una fase solida a una fase de vapor del componente a ser depositado puede realizarse por calentamiento o empleando una fuente de evaporación (como en el caso de un arco catódico) o por bombardeo iónico (sputtering) de un blanco [17].

A continuación se mencionaran las características de un depósito por evaporación térmica que es la empleada en este trabajo.

3.3.1 Evaporación térmica

La evaporación térmica es un proceso físico de deposición en fase vapor (PVD) en vacío que consiste en el calentamiento del material a depositar hasta la evaporación. El vapor del material termina condensándose en forma de película delgada sobre la superficie fría del sustrato y las paredes de la cámara de vacío. Normalmente la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de 10^{-6} o 10^{-5} Torr, con objeto de evitar la reacción de vapor con la atmosfera de la cámara. A estas presiones, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío, por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación (botes de molibdeno, etc) hasta el sustrato. Al mismo tiempo, en las técnicas de evaporación térmica la energía media de llegada de los átomos de vapor a la superficie del sustrato suele ser baja (del orden de kT , es decir, décimas de eV), lo cual puede afectar seriamente la morfología de las capas, resultando frecuentemente en películas porosas y poco adherentes. Sin embargo, cabe señalar que en el caso de sistemas orgánicos o biológicos que son fuertemente susceptibles a daños o degradaciones si se emplean técnicas más energéticas, esta técnica es ideal para la formación de películas delgadas [17].

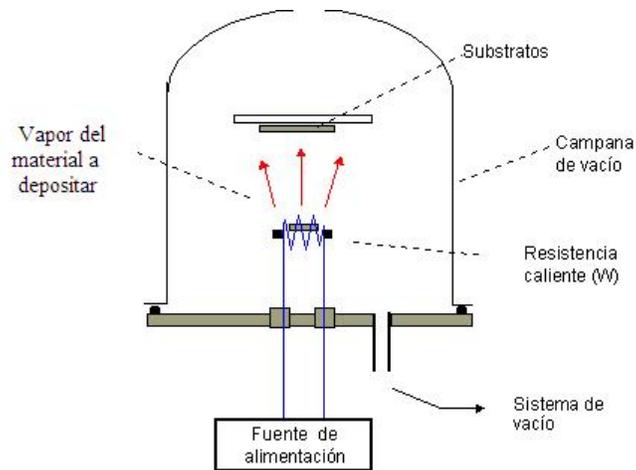


Fig. 3.3.1.1 Esquema del sistema usado para deposición por evaporación térmica. Ref. [18]

Dentro de las técnicas de evaporación térmica el calentamiento del material puede llevarse a cabo por diferentes métodos; por una corriente eléctrica producida por una resistencia directa, radiación, corrientes parásitas, haz de electrones, rayo láser o descarga de arco, entre otras.

El método usado en este estudio fue calentamiento por resistencia. Esta técnica es la más común para evaporar materiales por debajo de los 1500 °C, mientras que el haz de electrones se usa para vaporizar materiales por encima de los 1500 °C [17]. La manera de evaporar materiales por debajo de los 1500 °C es por medio de una fuente resistiva, la cual permite pasar una corriente a través de un soporte que contiene el material a depositar [19]. Este proceso eleva la temperatura del soporte, y este a su vez, la del compuesto a depositar. Las geometrías usadas para calentar el material son en forma de alambre, cazuelas, canastas, etc. Algunas de estas formas se muestran en la Figura 3.3.1.2.

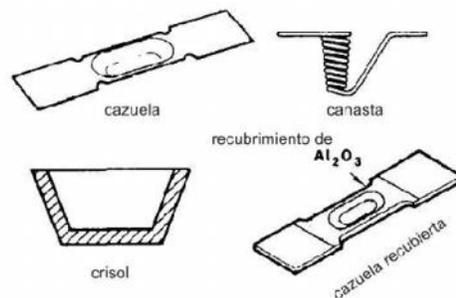


Fig. 3.3.1.2 Tipos de botes usados para colocar el material a depositar usando PVD. Ref.[19]

En el caso en que se desee tener una evaporación controlada y con tamaño de granos regulares y similares, se puede emplear un bote de molibdeno con doble rejilla, el cual se usó en este trabajo, como se muestra en la Fig. 3.3.1.3.



Fig. 3.3.1.3. Bote de molibdeno usado en este trabajo Ref. [19]

Los materiales usados como resistencia para calentar el material son W, Ta, Mo y C. Este tipo de calentamiento suele ser de bajo voltaje (<10 volts) y una alta corriente (desde decenas hasta mayor a varios cientos de amperes) [19]. Generalmente es mejor incrementar lentamente la corriente que subir repentinamente a máxima potencia. Es importante también tener un buen contacto térmico entre la superficie de la fuente y el material que se desea evaporar.

Podemos resaltar entre las ventajas de la técnica PVD, el hecho de que es una técnica más económica que otras para el depósito de materiales de alta pureza además de su facilidad de uso. Una de sus principales desventajas es la dificultad para depositar algunas aleaciones, particularmente aquellas cuyos componentes tienen mucha diferencia en su presión de vapor.

La deposición térmica en vacío es la técnica más usada dentro de las PVD's. Algunas de sus aplicaciones se resumen a continuación:

- Revestimiento óptico. Revestimiento de multicapas reflectantes y anti-reflectantes, espejos, acabados resistentes a la abrasión.
- Recubrimientos decorativos.

- Barreras permeables a la humedad y al oxígeno.
- Recubrimientos resistentes a la corrosión
- Capas aislantes para micro-electrónicos, etc.

Capítulo 4

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

En el desarrollo de este trabajo, se emplearon tres técnicas de microscopía para caracterizar las películas formadas.

Esto, con la intención de obtener información tanto macroscópica como microscópica de las características de las películas.

A continuación se describen brevemente cada una de ellas.

4.1 Microscopio óptico

El microscopio óptico hace uso de la luz del espectro visible para crear una imagen aumentada de un objeto. El microscopio óptico más simple es la lente convexa doble con una distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta 15 veces. Por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores. Algunos microscopios ópticos pueden aumentar un objeto por encima de las 2.000 veces [20].

El microscopio compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes de los microscopios están dispuestas de forma que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. Cuando se mira a través del ocular se ve una imagen virtual aumentada de la imagen real. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes.

Existen dos tipos de formas de visualización de una muestra empleando microscopía óptica, una es usando los rayos reflejados de la muestra que dan información de la morfología de la superficie cuando es iluminada con una luz incidente por la parte superior. Otra forma es empleando la luz transmitida, para lo cual la muestra debe ser muy delgada o transparente ópticamente, ya que la iluminación se realiza normalmente por la parte inferior y la visualización de la muestra es por la parte superior.

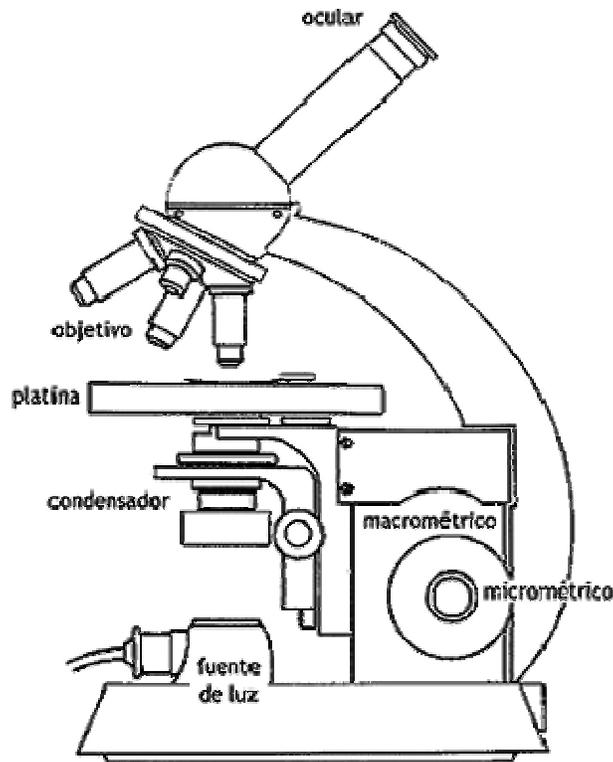


Fig. 4.1.1 Microscopio óptico convencional Ref.[20]

4.2 Microscopio electrónico de barrido

La microscopia electrónica de barrido ó SEM (Scattering Electron Microscopy), por sus siglas en inglés, es una técnica que permite estudiar materiales de estructura dura o suave, inorgánica y orgánica a micro y nano escala, haciendo incidir un haz electrónico sobre la superficie de la muestra. Los electrones primarios se generan en una fuente de emisión termoiónica, Schottky o de emisión de campo, y son acelerados con un voltaje que va desde ~ 0.01 hasta 30 keV. El haz electrónico se ve afectado por lentes electromagnéticas que son las que generan el barrido del haz, el cual a su vez recorrerá la superficie de la muestra. La imagen producida es el resultado de la interacción del rayo electrónico con la muestra. Existen diferentes tipos de señales que son generadas por la interacción del haz con la materia; las más comunes son los electrones secundarios (SE, Scattering Electrons), los electrones retrodispersados (BSE, Back Scattering Electrons), difracción de electrones retrodispersados (EBSD, Electron Back-Scatter Diffraction) y los rayos X característicos [21].

Los modos de imagen están basados en estas diferentes señales, la cual requiere instrumentación específica (detectores) para colectarlas y procesarlas como se muestra en la Figura 4.2.1.

Los electrones incidentes inducen electrones secundarios y electrones dispersados en la muestra. La topografía y composición de la muestra inducen un gradiente de emisión que es detectado por un sistema analizador (trampa de Faraday + placa fotográfica o cámara CCD). La región activa de donde se da la interacción de los electrones tiene forma de pera y sólo los electrones más superficiales (secundarios) consiguen escapar de la muestra (la energía restante se disipa mediante rayos X). Los electrones retrodispersados son mucho más energéticos y proceden de lugares más profundos de la muestra. Salvo excepciones, no son atrapados por la trampa de Faraday (no forman la imagen) [21].

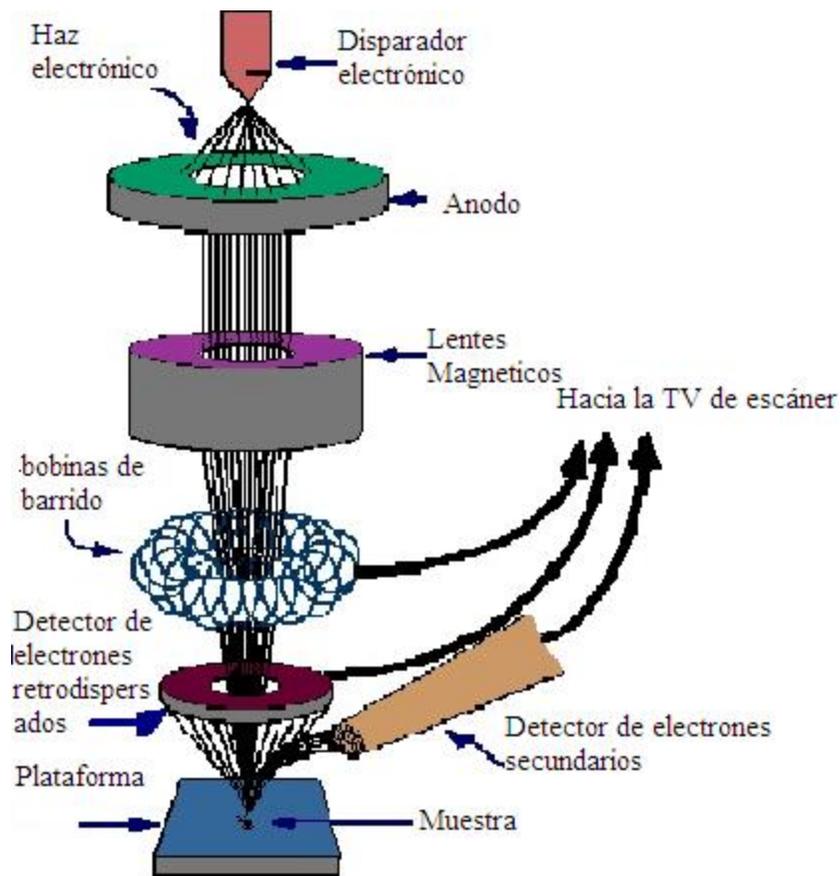


Fig. 4.2.1. Esquema de un microscopio electrónico de barrido. Ref. [22]

Cabe señalar que los electrones secundarios son los responsables de generar una buena señal de la morfología de la superficie, mientras que los electrones retrodispersados ayudan en la identificación de zonas con diferente composición química.

En la Figura 4.2.2 se muestra un esquema de la interacción del rayo electrónico con un substrato de interés (i.e. la muestra). El volumen de interacción tiene forma de gota, significativamente más ancho que el diámetro del haz, y penetra a una cierta distancia que depende de la energía de los electrones por debajo de la superficie del material [23].

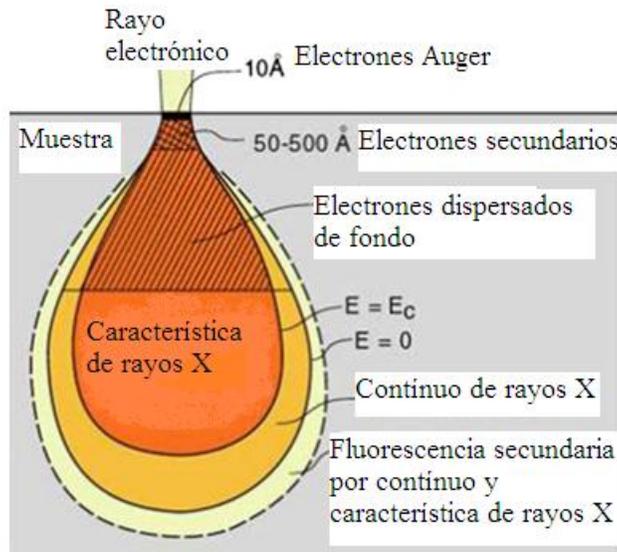


Fig. 4.2.2 Esquema de la interacción de volumen del electrón y un substrato (muestra) Ref. [24]

4.3 Microscopio de fuerza atómica

La microscopía por fuerza atómica ó AFM, por sus siglas en inglés, pertenece a la familia de técnicas de microscopía de barrido por sonda, y actualmente, se ha convertido en una de las técnicas principales para caracterización morfológica superficial a nanoescala. El término microscopía de barrido por sonda (SPM por sus siglas en inglés) comprende un gran número de técnicas de caracterización que basan su funcionamiento en el barrido de una punta de prueba, o sonda, sobre una superficie sólida. El primer microscopio de esta familia que dio lugar al desarrollo de toda esta serie de equipos fue el microscopio de efecto túnel (STM). Como su nombre lo indica, este equipo basa su funcionamiento en el fenómeno de tunelamiento cuántico, y aunque inicialmente estuvo limitado al estudio de superficies metálicas o semimetálicas, hoy en día existen incontables aplicaciones de esta técnica en el estudio de moléculas o películas orgánicas de unos cuantos nanómetros de

espesor. Posteriormente, gracias a los avances registrados por la microscopia de efecto túnel, se desarrolló el microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), el cual se puede usar para analizar tanto superficies conductoras como aislantes. Ambas técnicas se caracterizan por tener una alta resolución espacial que va hasta dimensiones de nanómetros en el plano XY, hasta resoluciones de angstroms en el plano Z. Asimismo, son capaces de generar imágenes tridimensionales de la superficie bajo estudio. Por otro lado son tan versátiles, que pueden trabajar en varios ambientes (vacío, líquido, aire, etc.) con lo que se pueden hacer estudios para estudiar transformaciones dinámicas en medios nativos [25].

En el caso particular del AFM, la punta de barrido se aproxima a la superficie bajo estudio de tal manera que según se elija el modo de operación, se tiene una interacción que depende de la distancia relativa entre la punta y la superficie de la muestra.

En el AFM, esta interacción es la fuerza que siente la punta cuando se acerca a la superficie. Estas fuerzas son principalmente de tipo Van der Waals, siendo las fuerzas atractivas las que dominan a distancias largas y las fuerzas repulsivas las que dominan a distancias cortas (i.e. en contacto). Manteniendo la fuerza constante mientras la punta barre la superficie de la muestra (gracias a un sistema piezoeléctrico que permite que la punta (o la muestra) se mueva tanto en el plano XY para generar el barrido, como en el plano Z para seguir la perfilometría de la muestra, se puede generar la topografía de la superficie en cuestión.

El modo de medición de un AFM consiste en una luz láser que es reflejada sobre la punta de barrido y posteriormente enviada a un fotodetector para su análisis (Fig. 4.3.1). El comportamiento de la luz que incide en el fotodetector es un reflejo de las interacciones de la punta con la superficie. Es por lo anterior, que es posible no sólo obtener información topográfica de la superficie (morfología y rugosidad), sino además, información de otras propiedades físicas (dureza, temperatura, conductividad, etc.).

La imagen que se obtiene de esta interacción está representada por una escala de colores, en donde los valores más claros y más oscuros de la imagen corresponden a los valores de máximo y mínimo desplazamiento de la punta sobre la muestra, respectivamente. En la Fig. 4.3.1 se muestra un esquema representativo de un microscopio de fuerza atómica.

Las componentes principales de este equipo son el piezoeléctrico, la punta de barrido y el fotodetector.



Fig. 4.3.1 Esquema del microscopio de fuerza atómica en el cual son indicados los componentes principales; la punta de barrido, la muestra montadas en la superficie del piezoeléctrico y el sistema óptico para la detección de la deflexión de la viga. Ref. [26]

Para poder realizar el barrido sobre la muestra, se utilizan dispositivos de barrido que están hechos con materiales piezoeléctricos, los cuales se expanden y se contraen proporcionalmente al voltaje aplicado. La contracción o elongación de los piezoeléctricos depende de la polaridad del voltaje empleado. El sistema piezoeléctrico es un cilindro que se compone de dos partes: inferior y superior. La parte inferior está diseñada con un cilindro separado en cuatro caras que pueden deformarse bajo la acción de un voltaje. Las caras opuestas son conectadas a voltajes opuestos haciendo que el cilindro pueda inclinarse en las direcciones X o Y con lo cual se produce el barrido de la superficie. La parte superior contiene un piezoeléctrico al cual le es aplicado un voltaje con la intención de estirarlo o contraerlo perpendicularmente al plano de la muestra, lo que le permite moverse en la dirección Z. Los movimientos de estos piezoeléctricos son tan finos, que pueden moverse en distancias de nanómetros o incluso angstroms.

La punta de barrido es un elemento fundamental en la obtención de la imagen de la superficie. Esta punta, de manera convencional tiene la forma de pirámide y es típicamente de nituro de silicio. Las dimensiones de la punta en el ápice de la pirámide son las que definen la resolución llegando a tener hasta 10nm de radio. Por otro lado a la fecha existen una cantidad muy grande de formas, tipos, materiales, tamaños, etc. de puntas de AFM que dadas sus características tienen aplicaciones muy específicas [26].

Finalmente, el fotodetector convierte el reflejo del láser que pega en la punta en una señal eléctrica. Esta señal es comparada con la señal original que sale del láser y dependiendo de sus cambios en dirección, amplitud o frecuencia es posible extraer información topográfica de la superficie.

Cabe señalar que el AFM tiene diferentes modos de operación que dependen de la interacción entre la punta y la muestra. Los modos principales de trabajo se conocen como el modo de contacto, el de no-contacto y de modo intermitente (o “tapping”). La preferencia en el uso de estos modos depende principalmente del tipo de muestra a caracterizar ó el tipo de interacción física que se quiera estudiar. Estos modos se describen brevemente a continuación.

4.3.1 Modos de Operación de un AFM

4.3.1.1 Modo de contacto

Cronológicamente, el primero modo de operación que se desarrolló fue el de contacto mientras que los modos dinámicos fueron un desarrollo subsecuente que permitieron superar limitaciones específicas intrínsecas de este tipo de barrido. En este modo, la punta está en contacto con la superficie y las interacciones repulsivas son las dominantes. De acuerdo con esto, la fuerza cambia abruptamente con la distancia entre la punta y la muestra, y por esto cuando la punta se desplaza sobre la superficie, cualquier cambio morfológico es claramente detectado. Por otro lado, en este modo la punta está en contacto continuo con la superficie y, eventualmente, las fuerzas de fricción resultantes pueden ser medidas simultáneamente con la imagen topográfica de contacto. Desafortunadamente, se observó que empleando este modo de trabajo, si el medio ambiente contiene mucha humedad o si la superficie está ligeramente recubierta con una pequeña capa de agua, la interacción entre la punta y la muestra se ve afectada con interacciones adicionales (capilaridad, adhesión, etc.) las cuales alteran el barrido de la muestra. Sin embargo, cabe señalar que a pesar de los inconvenientes arriba descritos, esta forma de barrido da información de fuerzas adhesivas y de cizallamiento entre la punta y la muestra, que dan indicios sobre la textura de la superficie. Si estas fuerzas son

muy grandes, pueden causar daño en la punta o la muestra, dependiendo de la dureza relativa entre ambos materiales. Es por esto, que este método no se usa comúnmente para barrer materiales suaves (orgánicos o biológicos) en aire. Cuando el ensamble de la punta y la muestra se coloca en un ambiente líquido, las fuerzas de capilaridad o adhesión disminuyen considerablemente.

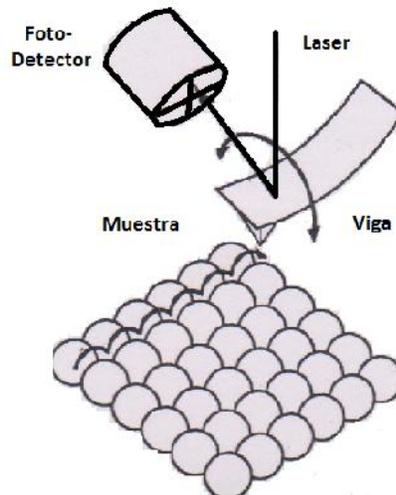


Fig. 4.3.1.1.1 Esquema del movimiento que tiene la punta en el modo de contacto. Ref. [26]

4.3.1.2 Modo intermitente (Tapping)

En este modo, la punta oscila perpendicularmente a la muestra en su frecuencia de resonancia con una amplitud libre. Cuando la punta se acerca a la superficie de la muestra, la amplitud decrece debido a la interacción entre la punta-muestra. La amplitud puede variar entre 100 y 200nm. En este modo de trabajo la punta golpetea intermitentemente la superficie disminuyendo el tiempo de contacto entre ambas partes. Con lo anterior, los problemas que se presentaban en el modo de contacto por fenómenos de adhesión, se minimizan considerablemente. De acuerdo a esto, muestras suaves pueden ser barridas en aire o en condiciones ambientales con un mínimo daño en la superficie.

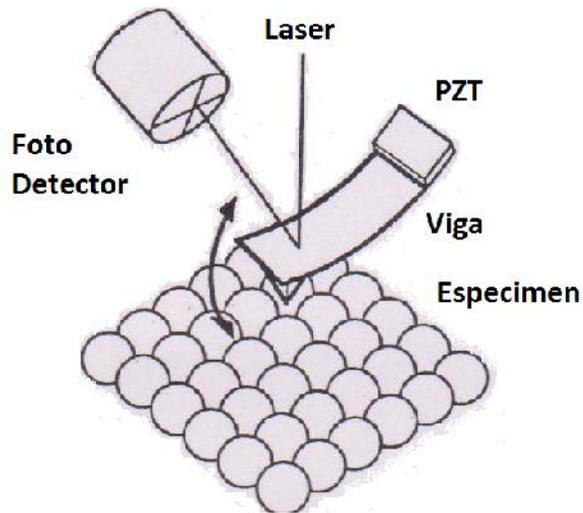


Fig.4.3.1.2.1 Esquema del movimiento de la punta durante el modo intermitente Ref. [26]

4.3.1.3 Modo de no-contacto

La punta no toca la muestra, y oscila con una frecuencia levemente cercana a la de resonancia de la punta. Su amplitud de oscilación varía entre 1 y 10 nm. Cabe señalar, que los equipos actuales de AFM no cuentan con este tipo de modo de barrido, ya que sus características son mejoradas sustancialmente empleando directamente el modo intermitente.

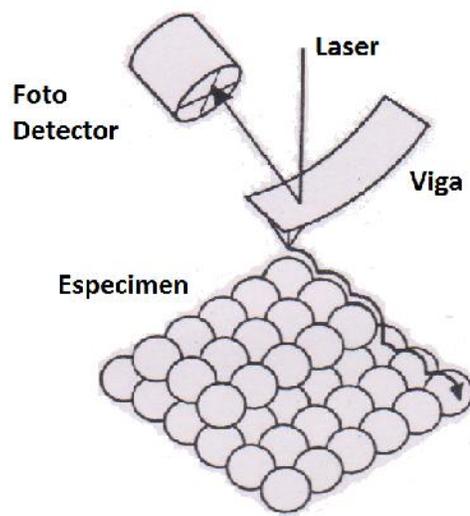


Fig. 4.3.1.3.1 Esquema del movimiento de la punta durante el modo de no-contacto. Ref. [26]

Capítulo 5

METODOLOGÍA

5.1 Compuestos Empleados

Los compuestos usados en este trabajo fueron ftalocianinas metálicas acopladas a centros metálicos de Cobalto, Hierro y Plomo. Adicionalmente, estas moléculas fueron modificadas con el ligante 1,8 dihidroxiantraquinona coordinado con el centro metálico de la molécula en una posición axial. El ligante que se utilizó en este trabajo es un componente orgánico derivado de la antraquinona que se encuentra de manera natural en plantas empleadas en medicina herbal china (senna), cáscara sagrada y aloe vera, entre otros [27]. Y ha sido empleado en la modificación de otros compuestos orgánicos de tipo conductor.

Así entonces, la finalidad de estudiar este compuesto es ver su habilidad para formar películas delgadas de forma controlada y con empaquetamiento molecular ajustado, que puedan ser estudiadas posteriormente para ver su viabilidad en la formación de películas para aplicaciones tecnológicas en áreas de fotoelectrónica [27].

La estructura química de los compuestos es la que se muestra en la Figura 5.1.1

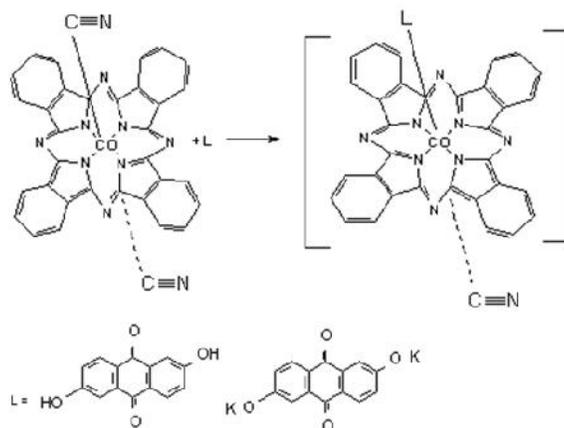


Fig. 5.1.1 Estructura química de los compuestos empleados. Ref. [27]

La nomenclatura de los compuestos a partir de ahora es: 18ftCo, 18ftPb y 18ftFe que corresponden a las ftalocianinas con el ligante 1,8 dihidroxiantraquinoa con centros metálicos de Cobalto, Plomo y Hierro, respectivamente.

5.2 Sustratos empleados

Para la formación de las películas se emplearon sustratos de óxido de indio-estaño (ITO, por sus siglas en inglés), ya que es uno de los soportes más utilizados, por ser conductor y transparente, en la industria de los semiconductores para la fabricación de transistores de películas delgadas. Por otro lado, dadas sus características de ser un sustrato conductor, nos va a permitir emplear técnicas electroquímicas para la electrodeposición de las películas organometálicas.

Se emplearon muestras comerciales de ITO de la marca SPI de 30 nm de espesor de película con una resistividad de $8-12\Omega\text{cm}^2$ sobre portaobjetos de vidrio convencionales.

Para su uso, los sustratos se cortaron en tamaños pequeños (1cm^2 aproximadamente) con un cortador de vidrio. Posteriormente, los sustratos se colocaron en un sonicador Cole Parmer modelo 8890 en soluciones de jabón liquinox, y posteriormente, se introdujeron en soluciones de acetona o alcohol isopropílico para retirar cualquier exceso de grasa, o contaminantes adicionales. Finalmente, los sustratos se secaron al aire en un contenedor cerrado para evitar su contaminación.



Fig. 5.2.1. Portaobjetos convencionales con película de ITO Ref.[28]

5.3 Formación de las películas

5.3.1 Inmersión

Para la formación de películas por la técnica de inmersión, se siguió el siguiente procedimiento.

Se tomaron 3 frascos pequeños, de 3cm^3 de volumen, en los cuales se colocaron varios fragmentos de cristal con el recubrimiento de ITO en una de las caras del cristal. Este recubrimiento se colocó mirando hacia arriba para que la absorción se hiciera sobre la superficie conductora. En cada frasco se vertieron 2ml de volumen de compuesto de ftalocianina a una concentración de 0.1M, los cuales fueron filtrados previamente con filtros de $0.2\mu\text{m}$ para remover cualquier contaminante o agregado de la solución.

Para poder estudiar el proceso de recubrimiento en función del tiempo, las muestras de cristal con ITO se dejaron reposar en cada solución a diferentes tiempos de inmersión, a 48hrs y 72hrs, debido que en estos rangos de tiempo la película formada era del grosor deseado.

Al retirar los cristales de las soluciones, éstos se limpiaron suavemente con gotas de agua ultra pura tipo Mili Q de $18\text{M}\Omega$, cuidando que el agua no ejerciera presión sobre la película para no dañarla.

Posteriormente, las muestras se introdujeron en la mufla de la marca Thermo Scientific modelo FB1315M a 343K durante 48hrs para quitar el exceso de humedad de las superficies previo a los estudios de caracterización. Cabe señalar que esta temperatura está muy por debajo de la temperatura de descomposición de los compuestos que está alrededor de los 523K.



Fig. 5.3.1.1 Diseño casero para la deposición por Inmersión Ref.[29]

5.3.2 Electrodeposición

En este método de deposición se empleó un potenciostato de la marca Uniscan modelo PG581 en el modo potenciostático, usando la técnica de voltametría cíclica. Los intervalos de barrido de potencial fueron de -1V a +1V empleando una velocidad de barrido de 0.100V/s.

Inicialmente, para conocer la conductividad intrínseca de las soluciones de ftalocianina, así como sus potenciales redox y el mejor intervalo de ventana electroquímica para realizar los ciclos de barrido para el depósito, se realizaron cinco ciclos de voltametría cíclica para cada una de las soluciones puras en los intervalos y condiciones arriba mencionados. Para adecuar la celda electroquímica de 3 electrodos para la electrodeposición, se utilizaron como electrodos los siguientes materiales:

- Alambre de oro como electrodo auxiliar (CE)
- Barra de carbón como electrodo de referencia (RE)
- Cristal de ITO como electrodo de trabajo (WE)

Cabe señalar que la celda electroquímica fue de diseño personal, ya que el sistema se adecuó para usar la menor cantidad de solución posible (20ml) y además, para acomodar la superficie de ITO en la geometría de la celda.

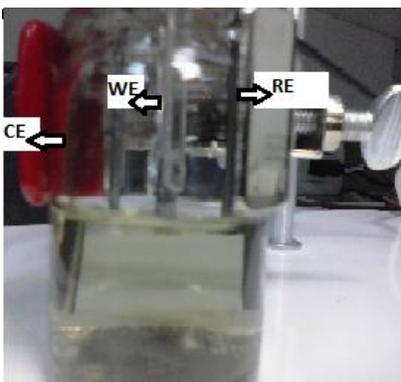


Fig. 5.3.2.1 Diseño personal de la celda electroquímica, formada por un recipiente y los electrodos señalados en la imagen.

Una vez obtenidas las curvas de voltametría cíclica de los compuestos puros, se procedió a adicionar sal de NaCl en una concentración de 0.1M a manera de electrolito soporte para incrementar la conductividad de las soluciones de ftalocianinas. Para poder identificar los picos redox correspondientes a cada componente de la solución, se realizó adicionalmente una voltametría cíclica al electrolito de NaCl de manera independiente.

Una vez formada la solución de Pcs + NaCl en una relación 1:1, se procedió a realizar la formación de las películas empleando 30 ciclos de barrido de potencial para cada una de las muestras para hacer más evidente el depósito de la película en la superficie.

Al terminar el proceso de electrodeposición, se retiró el cristal y se limpió cuidadosamente con gotas de agua Mili Q.

Finalmente, los sustratos se dejaron secar durante varias horas en compartimentos herméticos cerrados para llevarlos posteriormente a los siguientes procesos de caracterización.

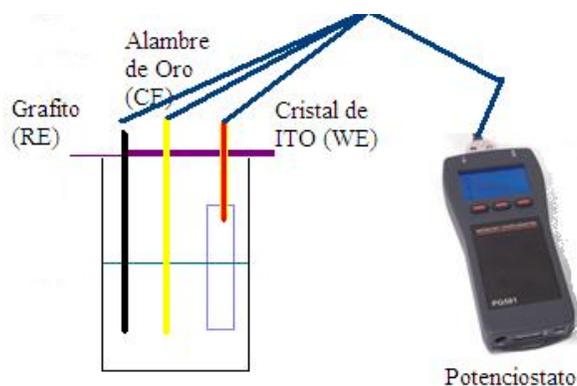


Fig. 5.3.2.1. Sistema diseñado por Electrodeposición

5.3.3 Evaporación

Para la deposición por evaporación, se colocó la muestra de cristal con ITO en la parte superior de una campana de vacío para emplear evaporación térmica en un equipo de diseño casero ubicado en el departamento de ingeniería de la Universidad de Anahuac del Sur. Una cantidad de 0.1 g de material se colocó en botes de molibdeno con dos rejillas. La temperatura de evaporación en el bote fue de 453K para los tres compuestos. El tiempo de evaporación fue de 3s. La presión de la cámara de vacío fue de 1×10^{-4} Torr. Los sustratos se mantuvieron a temperatura ambiente durante la deposición. La distancia entre el bote y los sustratos fue de 3cm con la finalidad de lograr una película de espesor considerable en poco tiempo de evaporación y con poco gasto de material. Cabe señalar que todas las condiciones fueron las mismas para la formación de las películas de los tres compuestos, incluyendo el arreglo de los sustratos dentro de la cámara.

Una vez que se retiraron las películas de la cámara, se colocaron en recipientes cerrados para evitar contaminación previa a su caracterización.

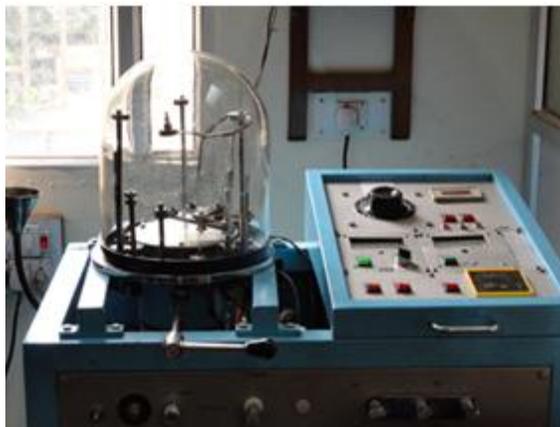


Fig. 5.3.3.1. Instrumento usado en la deposición por de Evaporación.

5.4 Caracterización de las películas

Para la caracterización óptica de las películas se empleó un microscopio de la marca Olympus modelo TL2 usando objetivos de 300x en el modo de reflexión, del Instituto de Física de la UNAM.



Fig. 5.4.1. Microscopio Olympus TL2.

La caracterización usando microscopía electrónica de barrido (SEM) se llevó a cabo con un microscopio electrónico de la marca JEOL modelo JSM5600LV, empleando principalmente electrones retrodispersados a un voltaje de 20kV, del Laboratorio de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.



Fig. 5.4.2. Microscopio electrónico de barrido JEOL SEM 5600LV.

La caracterización de las películas por microscopía de fuerza atómica se llevó a cabo con un microscopio de la marca JEOL modelo JSPM4210, del laboratorio de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM. Para este estudio, se empleó el modo intermitente o “tapping” debido a la naturaleza orgánica (suave) de las películas. Se realizaron barridos de 10 μ m, 5 μ m y 1 μ m por lado de la superficie de las películas.



Fig. 5.4.3 Microscopio de Fuerza Atómica JEOL JSPM 4210.

5.4.1 Medición del espesor de las películas

Se realizaron estudios por SEM para determinar el grosor de las películas formadas. Para ello, se colocaron los sustratos de ITO con la películas del compuesto de Ftalocianina de forma vertical sobre el porta muestras de SEM, y se tomaron varias imágenes a lo largo del canto para hacer un promedio de varias mediciones.

5.4.2 Medición de las rugosidades de las películas

Para medir las rugosidades se usaron las imágenes obtenidas del AFM y de éstas se selecciono un área de 100nm^2 con el propósito de evitar zonas con grandes depresiones o agregados que pudieran afectar nuestra medición y con el objeto de obtener la rugosidad característica de la película. Ya teniendo esta área pequeña con superficie regular, estas imágenes se analizaron con ayuda del software WSXM 4.0 Develop 7.5 obteniendo así la rugosidad.

Capítulo 6

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en este trabajo se pueden analizar de dos formas distintas, tomando como referencia la técnica de formación de las películas o considerando el centro metálico de las ftalocianinas como elemento de comparación para cada una de las técnicas usadas.

A pesar de que se obtuvieron imágenes a varias magnificaciones, para cuestión de análisis y comparación únicamente se usaron los aumentos ópticos de 300x, los de SEM correspondientes a 750x y las áreas barridas por AFM en dimensiones de 10 μ m x 10 μ m.

A continuación se mostrarán los resultados en función de las técnicas de formación

6.1 Comparación de técnicas

6.1.1 Formación de Películas por Inmersión

6.1.1.1 48 horas de formación

En la siguiente tabla se muestran las imágenes obtenidas de la superficie de las películas usando las técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. Los aumentos y condiciones de adquisición de las imágenes se describieron previamente.

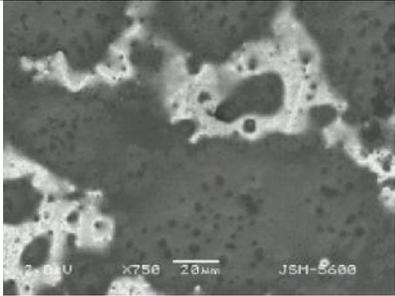
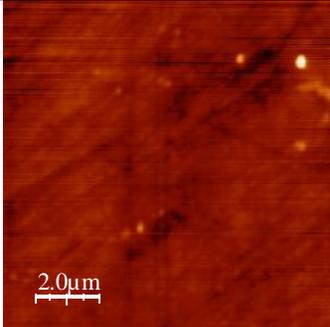
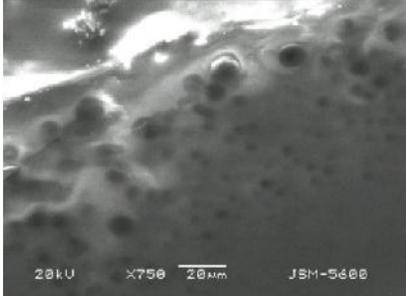
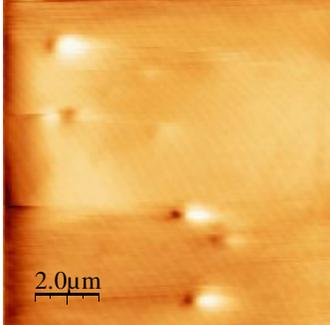
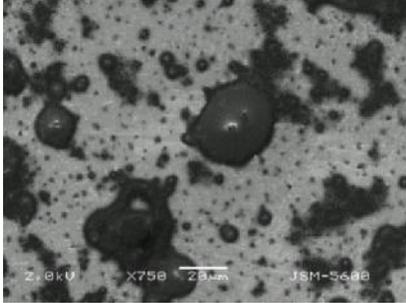
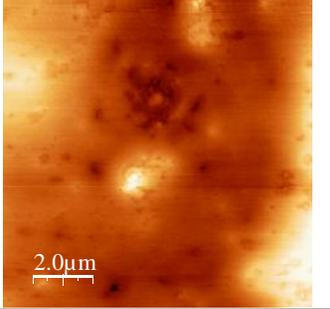
	MO	SEM	AFM
18ftCo			
18ftFe			
18ftPb			

Tabla 6.1.1.1.1 Imágenes obtenidas de las películas formadas por el método de inmersión con un tiempo de formación de 48hrs

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica muestran una estructura molecular planar y pareja de la película para el caso del compuesto 18ftCo. Para las películas de los compuestos 18ftFe y 18ftPb vemos un crecimiento irregular y cristalino, de tal forma que para la muestra 18ftPb se tienen cristales de forma piramidal. Las imágenes de SEM muestran diferentes tonalidades en toda la película, lo que indica un depósito no homogéneo de la muestra sobre el sustrato para los compuestos 18ftCo y 18ftPb, y en el caso de la película del compuesto 18ftFe podemos ver que tiene una superficie menos pareja y con alta porosidad. Por último, en las imágenes del AFM observamos que las películas contienen formaciones granulares, resultando en superficies muy homogéneas excepto para el compuesto 18ftCo.

Los valores de rugosidad medidos por AFM de estas películas son: 0.4nm para el compuesto 18ftCo, 1.2nm para 18ftFe, y 16nm para 18ftPb.

6.1.1.2 72 horas de formación

En las siguientes imágenes, se puede observar en el caso de la película 18ftCo con un crecimiento parejo de estructura planar en la superficie del ITO. Por microscopía óptica, se ven películas compactas aunque todavía se observa el crecimiento de agregados cristalinos en la mayoría de las superficies. Por SEM se observan películas con formaciones porosas en el caso de 18ftCo y 18ftPb y en el caso de 18ftFe se puede ver una superficie irregular, pero con estructura planar. Cabe mencionar que las imágenes obtenidas por AFM para las películas formadas por el compuesto 18ftCo son de muy mala calidad, pues en la técnica de AFM cuando una muestra presenta valles y depresiones mucho mayores a la longitud de la punta con la que se escanea es imposible obtener buenas imágenes, es por eso que a pesar de hacer varios intentos no se pudo obtener una buena imagen. De las demás imágenes obtenidas del AFM vemos superficies con grandes depresiones, como en los casos de los compuestos 18ftFe y 18ftPb.

Los valores de rugosidad medidos por AFM de estas películas son: 0.5nm para 18ftFe, y 2nm para 18ftPb. Para la película 18ftCo no se midió la rugosidad pues la imagen obtenida era de muy mala calidad y representaba ruido de la punta.

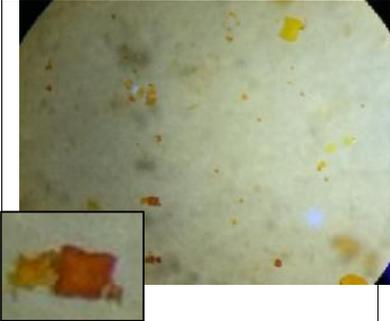
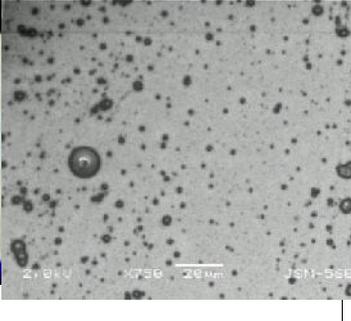
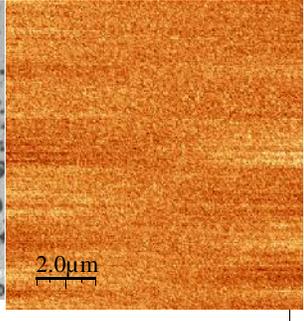
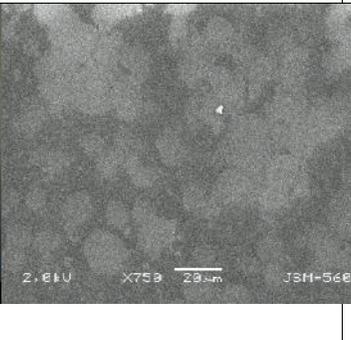
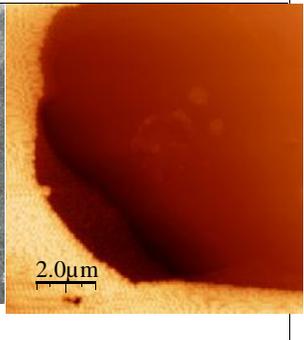
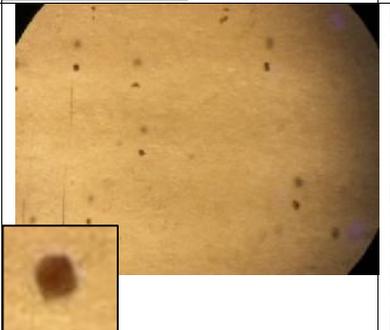
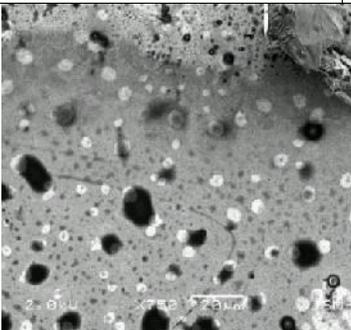
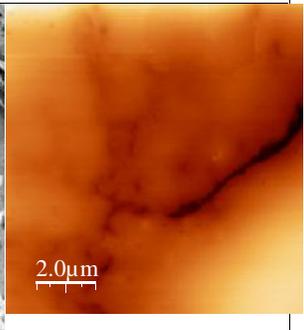
	MO	SEM	AFM
18ftCo			
18ftFe			
18ftPb			

Tabla 6.1.1.2.1 Imágenes obtenidas por el método de inmersión con un tiempo de formación de 72hrs

6.1.2 Formación de película por Electrodeposición

Los estudios de las películas se realizaron después de 30 ciclos de barrido de potencial para asegurar un espesor adecuado para la caracterización.

Las gráficas obtenidas de la voltametría cíclica, que muestran el comportamiento característico del compuesto durante el proceso, se pueden ver a continuación.

En las siguientes figuras se muestran las voltametrías cíclicas de los compuestos puros, NaCl y las ftalocianinas metálicas 18PcCo, 18PcFe y 18PcPb.

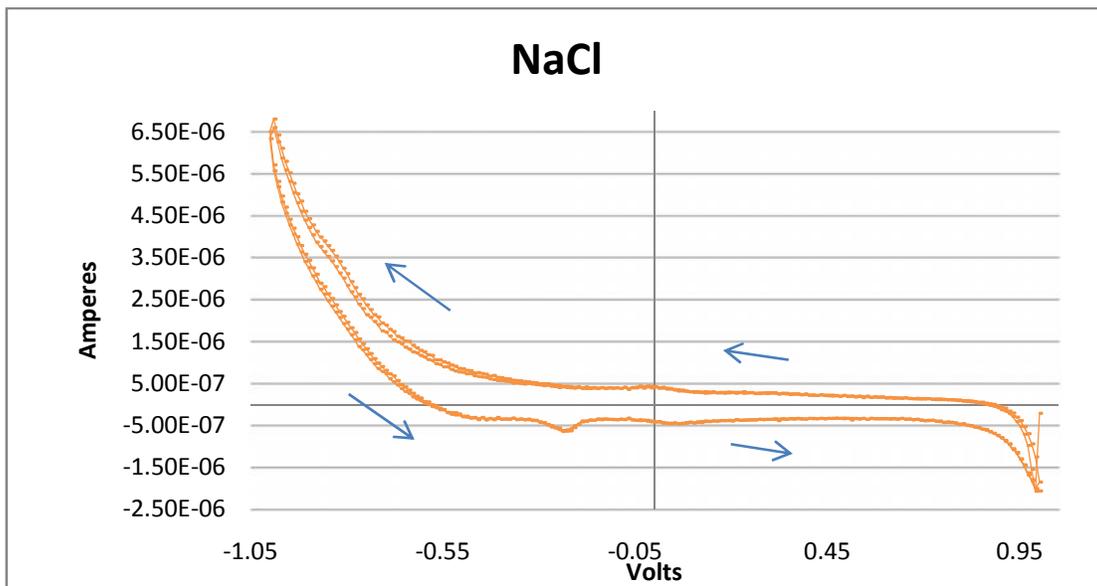


Fig. 6.1.2.1 Voltamograma del electrolito NaCl

La fig. 6.1.2.1 es la gráfica de una voltametría cíclica realizada utilizando únicamente el electrolito NaCl, para comprobar que no se tiene formación de película si este no se combina con el compuesto de ftalocianina. Si se estuviera formando película sobre el sustrato de ITO, se observaría en la gráfica cambios en la corriente pues cada vez que se forma una capa la corriente se debilita. Como podemos ver de la gráfica anterior no se tienen cambios en la corriente significativos. Lo que indica que se tiene un proceso reversible.

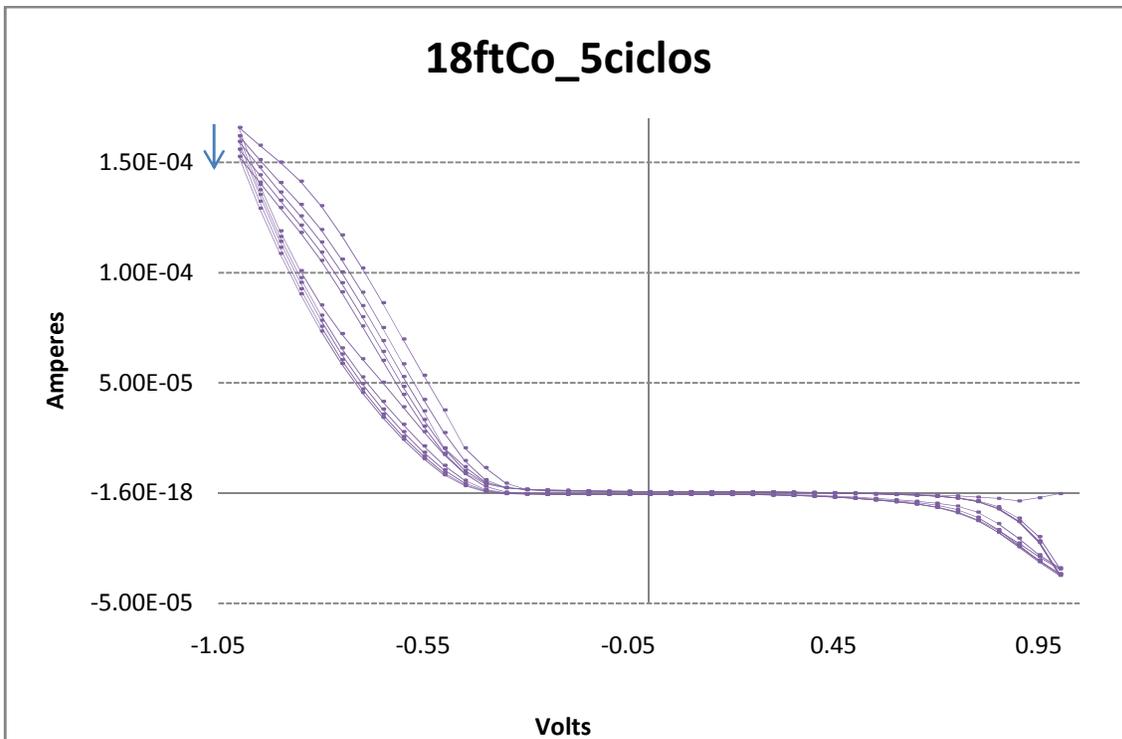


Fig. 6.1.2.2. Voltamograma del compuesto puro Pc 18ftCo

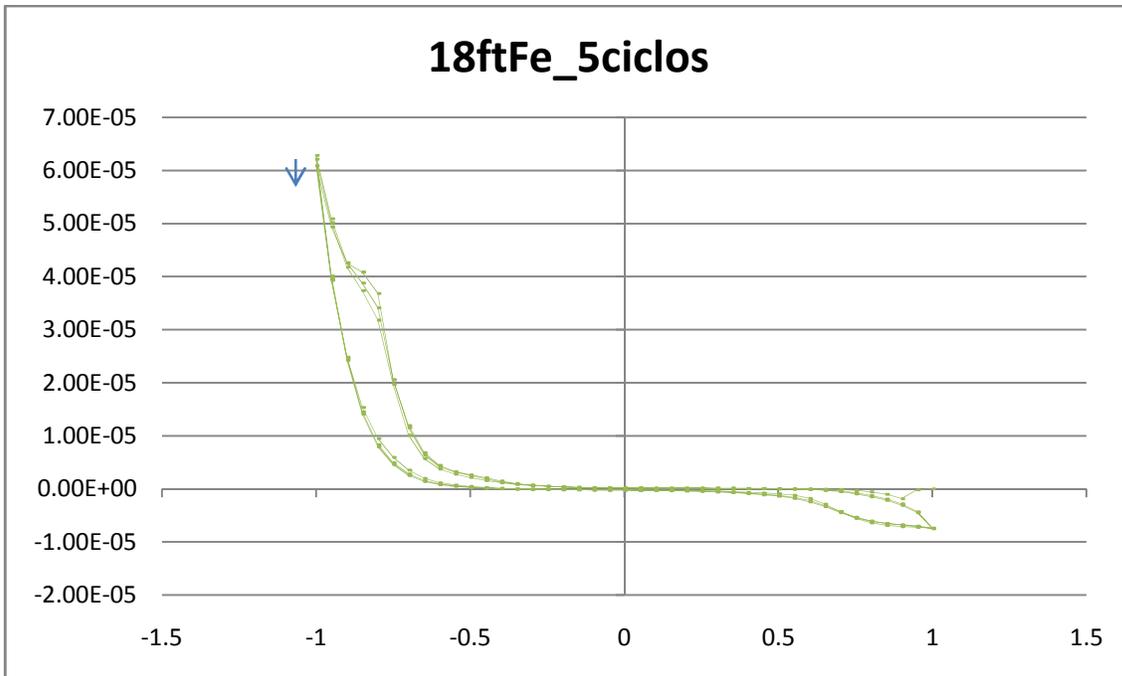


Figura 6.1.2.3. Voltamograma del compuesto puro Pc 18ftFe

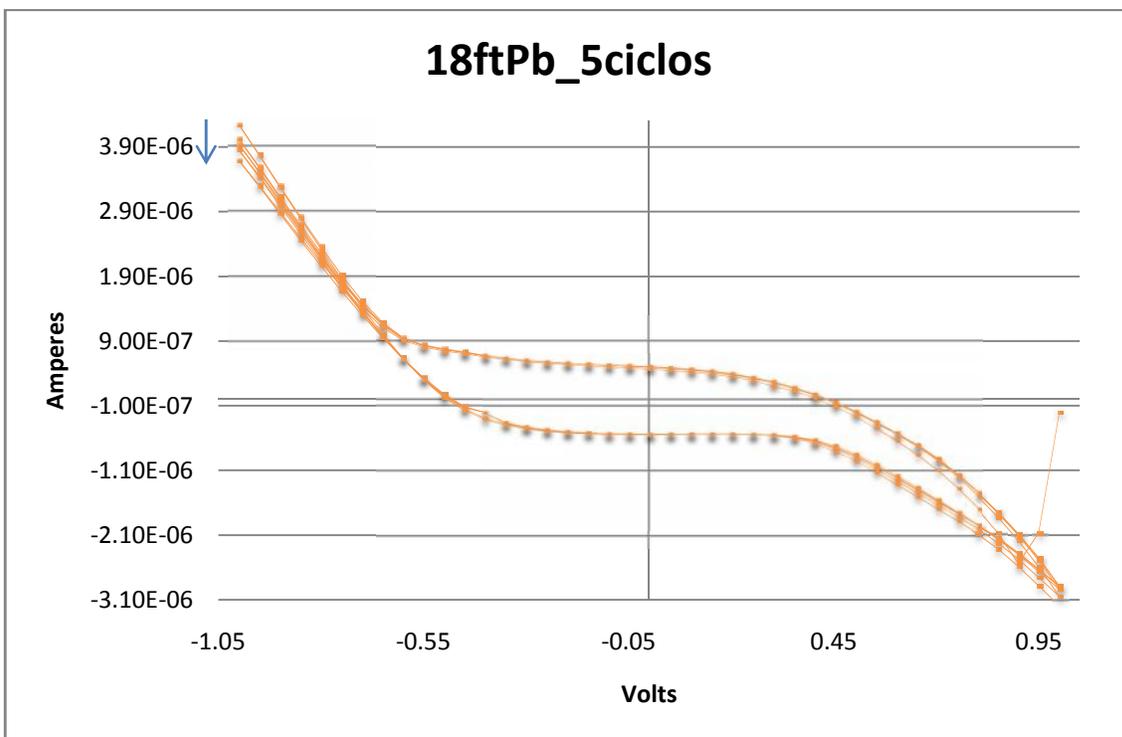


Fig. 6.1.2.4. Voltamograma del compuesto puro Pc 18ftPb

Las gráficas anteriores muestran las voltametrías cíclicas de los compuestos en su estado puro para determinar si los compuestos muestran reactividad de oxidación o reducción. Como se puede observar, las gráficas muestran que los compuestos de ftalocianina tienen una ligera conductividad al depositarse sobre los sustratos de ITO. El valor de la máxima corriente observada proviene del compuesto de cobalto (1.66×10^{-4} Amp), seguida del compuesto de hierro (6.2×10^{-5} Amp), y finalmente del compuesto de plomo (4.22×10^{-6} Amp), cubriendo valores en el intervalo de los microamperes. Las respuestas observadas de las Pcs no presentan picos de óxido-reducción (redox) en la ventana de potencial analizada, por lo que no hay reactividad de los compuestos en estos potenciales, aunque si se observa una muy ligera reducción en la corriente máxima al aumentar los ciclos de potencial, lo que indica un pasivación despreciable de la superficie debido al proceso de deposición de la película metalorgánica.

Únicamente en la ventana de potencial del electrolito NaCl se observó un pequeño pico de reducción a los -0.25V , indicando que hay una ligera reactividad del compuesto a ese valor de potencial sobre el ITO.

A continuación se muestran las curvas de CV de los tres compuestos después de adicionarse el electrolito soporte.

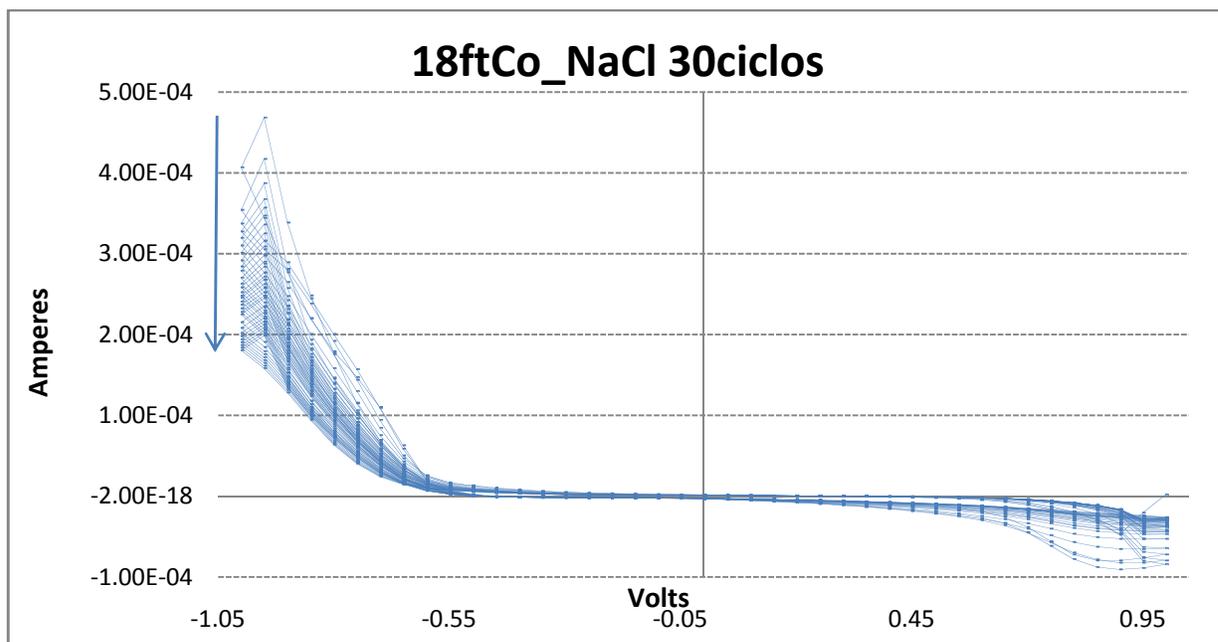


Fig. 61.2.5. Voltamograma del la Pc 18ftCo adicionada con NaCl

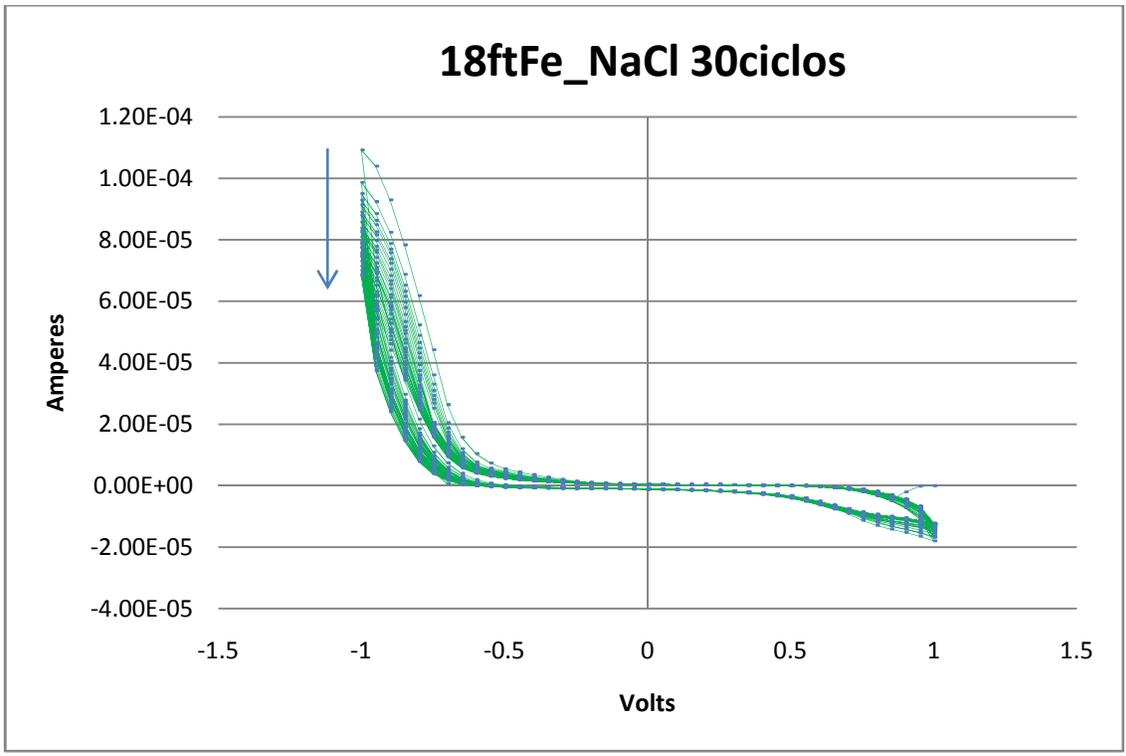


Fig. 6.1.2.6. Voltamograma de la Pc 18ftFe adicionada con NaCl

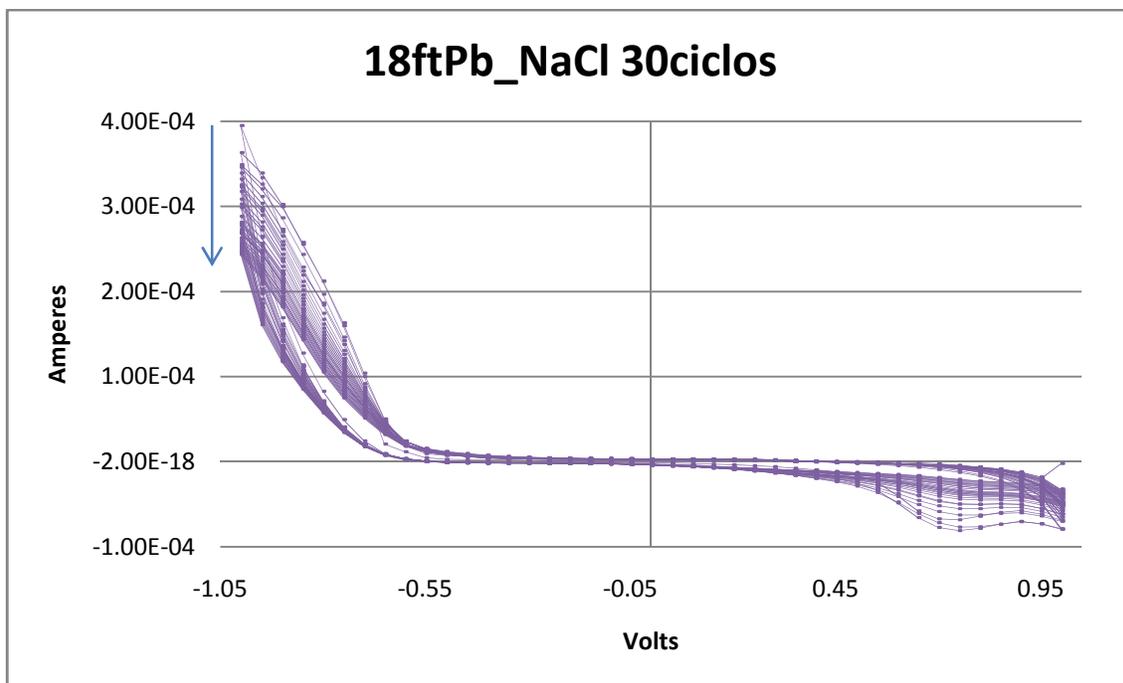


Fig 6.1.2.7. Voltamograma de la Pc adicionada con NaCl

De los resultados mostrados en las figuras 6.1.2.5, 6.1.2.6 y 6.1.2.7, se puede observar que todas las películas presentan un incremento en su conducción al ser depositadas sobre el sustrato de ITO. Los valores de corriente se incrementaron ligeramente, lo que indica una mayor deposición de la película al adicionarle el electrolito soporte en comparación con las gráficas de los compuestos puros. Esto se observa mucho mejor con las flechas las cuales remarcan el decrecimiento de corriente, el cual es mucho más grande con el electrolito NaCl. La máxima conductividad pico se observó en la película de cobalto (4.6×10^{-4} A), seguida de la película de plomo (3.9×10^{-4} A) y al final por la película de hierro (1.1×10^{-4} A). En el caso del plomo, se observa un pico a los +0.75V debido a la reducción del compuesto, pero desaparece al aumentar el número de ciclos de potencial. De la misma forma, aparece un pequeño pico de reducción en el compuesto del cobalto a los +0.9V que también desaparece al aumentar el número de ciclos de barrido de potencial. En todos los casos, la conductividad decreció al aumentar el número de ciclos de potencial debido a la pasivación del sustrato de ITO conforme aumentaba el espesor de la película formada, lo que es común en este tipo de sistemas.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas de las películas formadas por la técnica de electrodeposición.

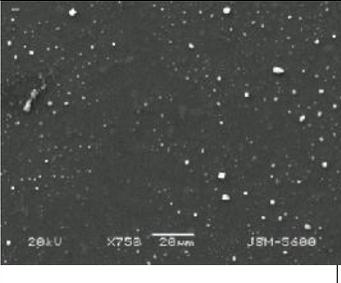
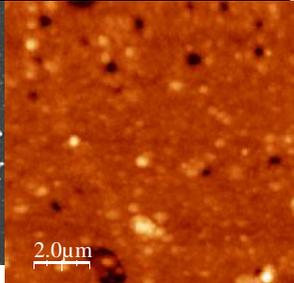
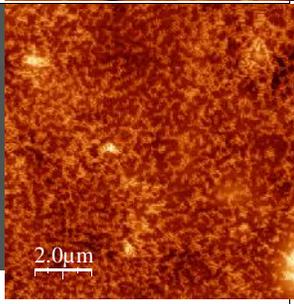
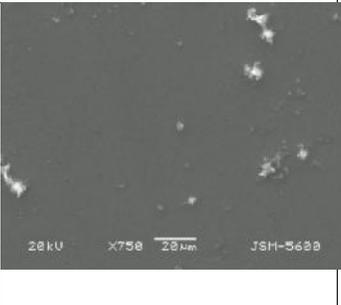
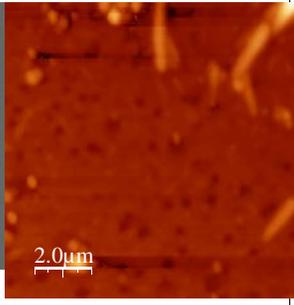
	MO	SEM	AFM
18ftCo			
18ftFe			
18ftPb			

Tabla 6.1.2.1 Imágenes obtenidas por M.O., SEM y AFM formadas por electrodeposición

En la tabla anterior se observan las películas formadas por electrodeposición de las tres ftalocianinas sobre superficies de ITO. Las imágenes del compuesto 18ftCo tanto por microscopía óptica como por microscopía electrónica de barrido muestran una superficie lisa con agregados de tamaños micrométricos dispersos sobre la película. A mayor magnificación, la imagen de AFM muestra una película muy compacta con algunos poros

dispersos de diámetros de $0.2\mu\text{m}$ aproximadamente y agregados de las mismas dimensiones.

La película de ftalocianina con centro metálico de hierro muestra por microscopía óptica una superficie lisa y con recubrimiento uniforme, casi libre de defectos. A mayor magnificación por SEM se ve nuevamente una película de recubrimiento uniforme con agregados dispersos de diversos tamaños, donde los más grandes son formaciones alargadas con longitudes de $20\mu\text{m}$ o menos. Finalmente, la imagen de AFM representa una superficie lisa con muy pocos granos de diámetros pequeños ($0.5\mu\text{m}$). En el caso de la película de ftalocianina con centro metálico de plomo, se observa nuevamente una superficie lisa y homogénea. Por SEM se aprecia una película muy compacta con algunos agregados dispersos que alcanzan longitudes de $20\mu\text{m}$ o menores, y finalmente, por AFM, se observa una película lisa e uniforme con algunos defectos en forma de poros y agregados desde $.5\mu\text{m}^2$ hasta $1\mu\text{m}^2$.

Los valores de rugosidad medidos por AFM de estas películas son: 3.6nm para 18ftCo_NaCl , 2.9nm para 18ftFe_NaCl , 2.2nm para 18ftPb_NaCl .

6.1.3 Formación de película por Evaporación

La Tabla 6.1.3.1 muestra películas de ftalocianinas metálicas formadas por la técnica de evaporación. En el caso del compuesto con Cobalto, se observa una película con defectos (debidos al maltrato de la película de ITO, al colocarla en los microscopios, lo que da indicios de que es una película con poca adherencia al sustrato). A mayor magnificación, por SEM, se observa una película muy homogénea y con estructura de empaquetamiento ajustado con muy pocos defectos porosos o agregados cristalinos. Finalmente, la imagen de AFM muestra una película muy cerrada con algunos defectos en forma de poros grandes y crecimiento tridimensional irregular.

La película de hierro se aprecia muy limpia y homogénea en el microscopio óptico.

A mayor magnificación se vuelve a observar una película muy lisa con algunos poros de 200nm^2 en promedio. Finalmente, por AFM se observan crecimientos de tipo regular con agregados de tamaños micrométricos de forma alargada. Aunque estos agregados cubren de forma completa la superficie, se pueden observar algunos espacios entre los agregados formando pequeños poros. Finalmente, la película de plomo muestra un fondo regular homogéneo pero con muchos agregados en la superficie. A mayor magnificación, se

observa la superficie lisa con algunos de los agregados macroscópicos, y finalmente, por AFM, se ve una película muy compacta con agregados de forma regular muy similares a los encontrados en la película de hierro. Los agregados de plomo a diferencia de los de hierro, están empalmados de forma más compacta y no se aprecian poros entre los cristales, aunque sí llega a haber defectos dispersos de mayor tamaño.

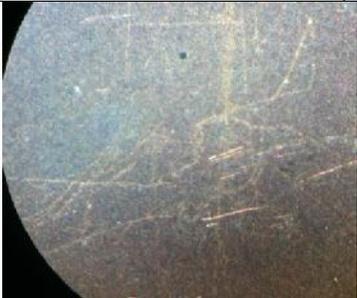
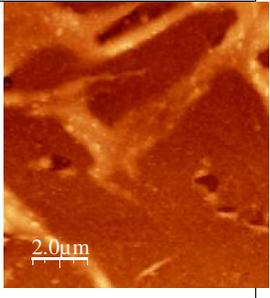
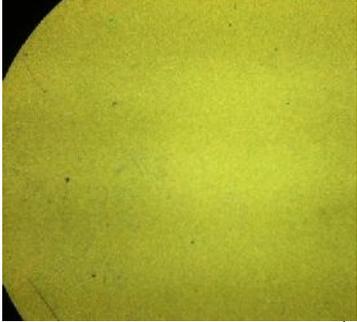
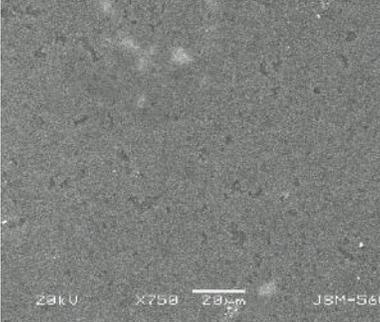
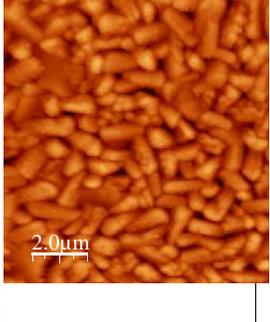
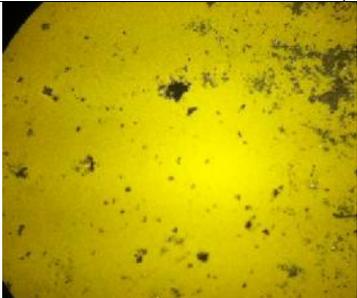
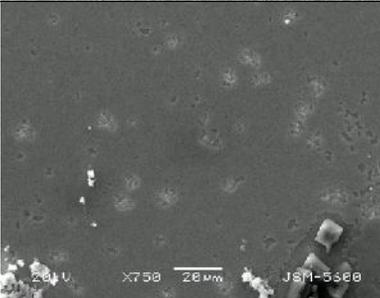
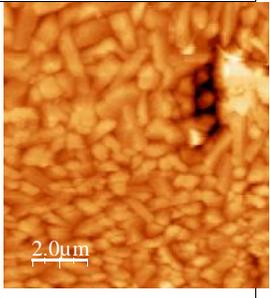
	MO	SEM	AFM
18ftCo			
18ftFe			
18ftPb			

Tabla 6.1.3.1. Imágenes obtenidas de las películas formadas por el método de evaporación

Los valores de rugosidad para las películas de AFM son: 17.7nm para 18ftCo, 92.9nm para 18ftFe, y 66.4nm para 18ftPb.

Al observar las propiedades físicas de las películas formadas por las diferentes técnicas, la técnica de evaporación presentó muchas de las propiedades que nos proponíamos obtener, como son estructura molecular de empaquetamiento ajustado, poca formación de agregados o poros, superficie lisa y poca variación de espesores a lo largo de la película. Lo cual hace que la técnica de evaporación sea la mejor para formación de películas para el uso en celdas solares tipo DSSC.

6.2 Espesor de las películas

A continuación, se muestran imágenes de la medición de espesor de las películas con el SEM.

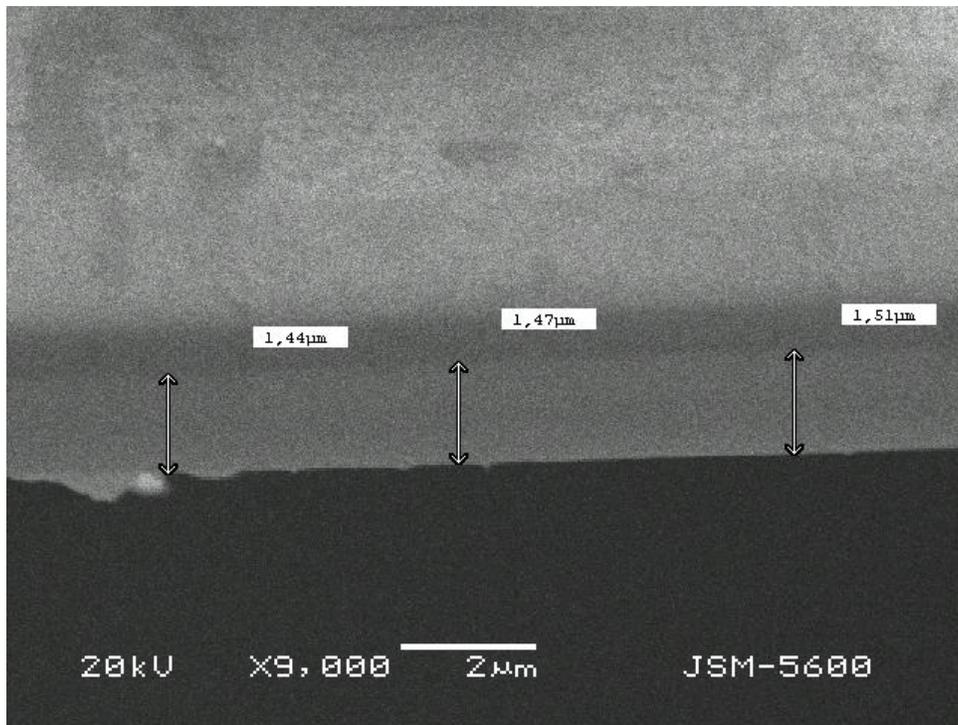


Fig. 6.2.1. Imagen de canto de SEM de la película 18ftCo con 5 ciclos de electrodeposición

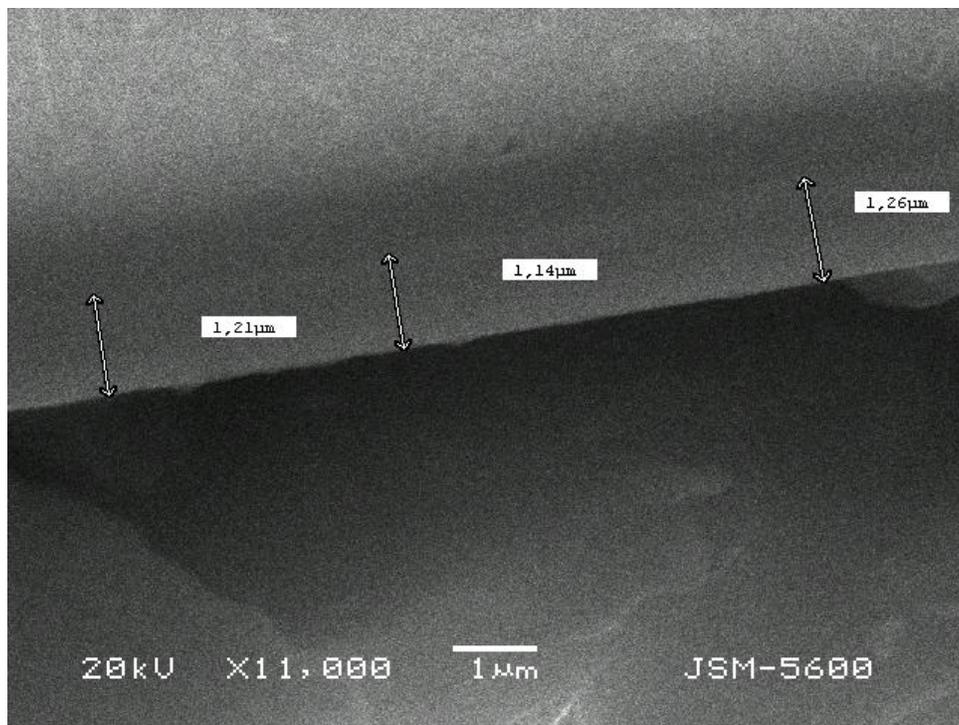


Fig. 6.2.2. Imagen de canto de SEM de la película 18ftCo_NaCl, con 30 ciclos de electrodeposición

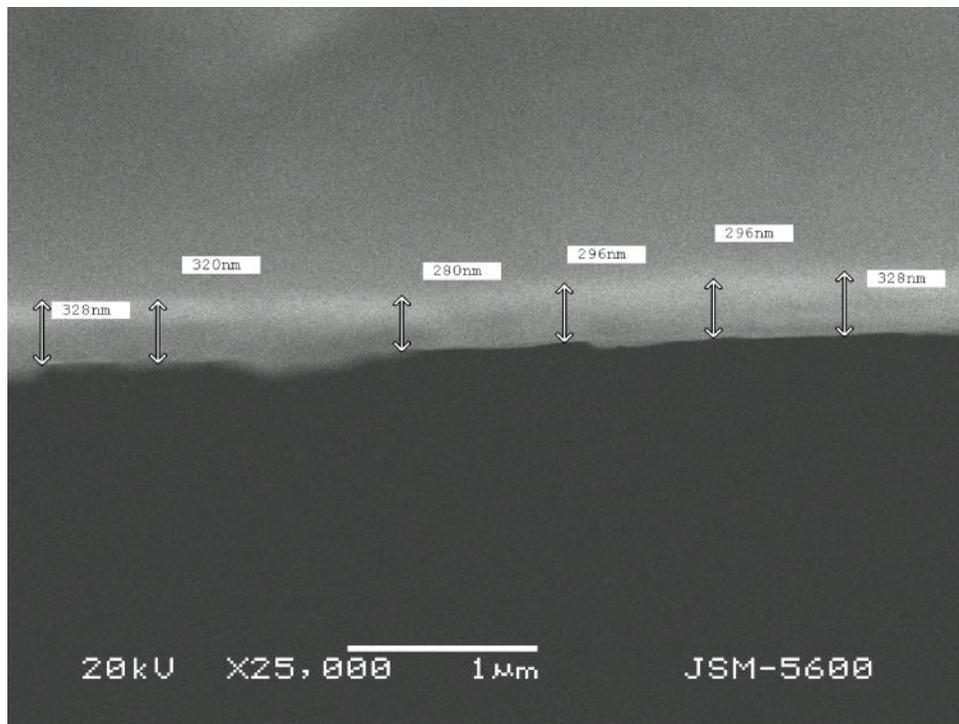


Fig. 6.2.3. Imagen de canto de SEM de la película 18ftFe, con tiempo de deposición de 72hrs.

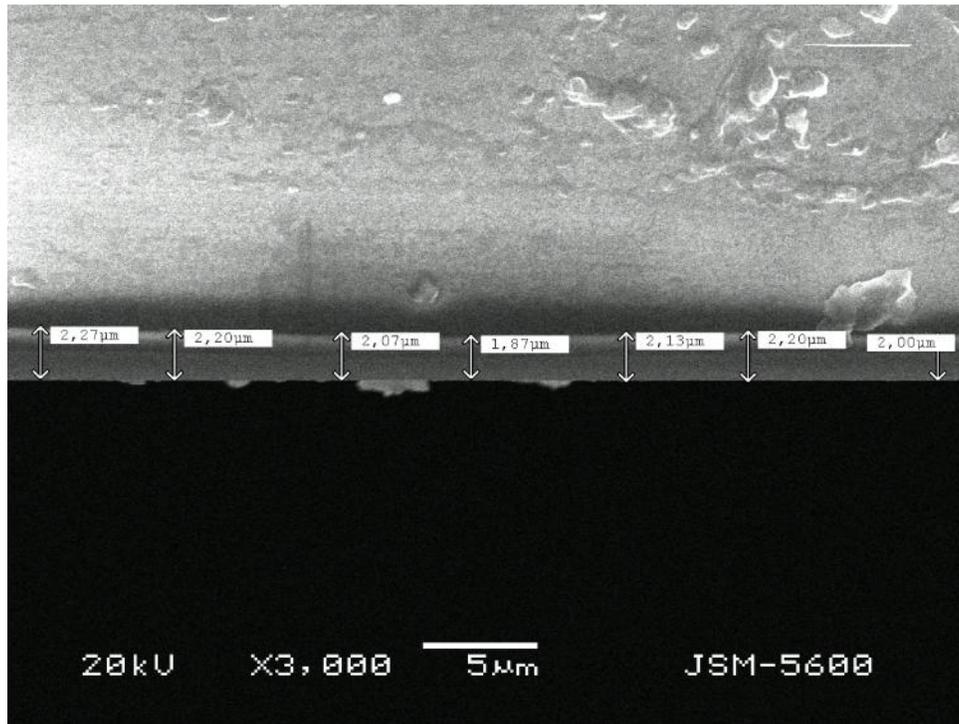


Fig. 6.2.4. Imagen de canto de SEM de la película 18ftPb, con 5 ciclos de electrodeposición.

En la tabla siguiente, se muestran los resultados obtenidos:

Muestra	Inmersión 72hrs (μm)	Inmersión 48hrs (μm)	Electrodepósito +NaCl -30ciclos- (μm)	Evaporación (μm)
18CoPc	1.2 ± 0.05	0.9 ± 0.02	1.3 ± 0.02	0.6 ± 0.3
18FePc	1.6 ± 0.03	0.5 ± 0.03	1.5 ± 0.2	0.8 ± 0.2
18PbPc	2.1 ± 0.15	1.3 ± 0.4	1.4 ± 0.3	1.1 ± 0.3

Tabla 6.2.1 Resumen de los espesores encontrados en las películas estudiadas

De la tabla anterior, se puede observar que a primera instancia las películas de mayor espesor fueron las de inmersión a 72 hrs. Las películas por inmersión a 48 hrs tuvieron

espesores ligeramente menores, lo que era de esperarse debido al menor tiempo al que estuvieron expuestos los sustratos dentro de la solución. Las películas obtenidas por electrodeposición tuvieron espesores muy similares, lo que es consistente con la forma en la que trabaja la técnica, ya que el crecimiento de las películas es secuencial y crece dependiendo del número de ciclos de barrido de potencial que se usan. Las películas obtenidas por electrodeposición de 5 ciclos con el compuesto de ftalocianina puro sin el electrolito no se usaron pues el espesor de estas películas era muy delgado y por lo tanto no de nuestro interés. Finalmente, la técnica por evaporación dio espesores entre los 0.6 y los 1.1 μm s. Otro aspecto importante a notar, es que la técnica de inmersión da intervalos de espesores más grandes, independientemente del átomo central, en comparación con las técnicas de electrodeposición y evaporación. Este resultado puede entenderse, ya que el crecimiento de películas por la técnica de inmersión se da por efectos de nucleación y crecimiento en la superficie, mientras que las dos técnicas restantes, lo hacen de manera controlada.

6.3 Rugosidad de las películas

En la siguiente grafica de barras (Fig. 6.3.1), se obtuvieron los valores de rugosidad de las películas con ayuda del programa WSxM4 y las imágenes del AFM en 110nm^2 de área. Observando la Fig. 6.3.1 de rugosidades, podemos notar que las películas con menos rugosidad en general fueron las depositadas por el método de electrodeposición, y las más rugosas fueron las de evaporación, seguidas de las de inmersión.

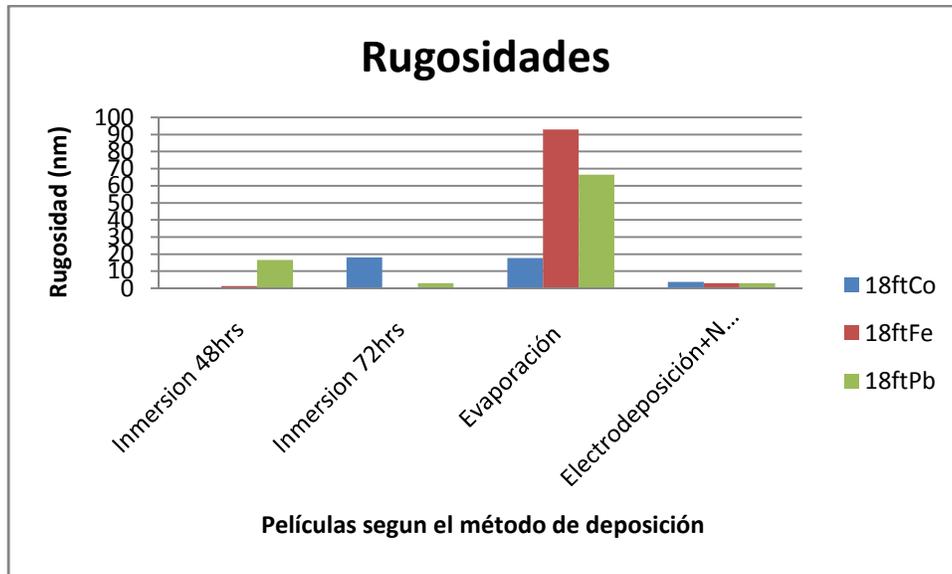


Fig. 6.3.1. Comparación de valores de rugosidad de las películas según el método de deposición y tipo de compuesto

A pesar de que las películas formadas por evaporación presentan mayor rugosidad siguen siendo las películas con mejores propiedades físicas para el mejoramiento de eficiencia en el transporte electrónico de las celdas solares tipo DSSC. Ya que la película es muy cerrada y homogénea la película que tiene menos rugosidad entre las películas de evaporación es la 18ftCo. Es la que satisface mejor las propiedades deseadas y planteadas en el objetivo.

Capítulo 7

DISCUSIÓN

Las películas obtenidas por el método de evaporación presentaron una superficie bastante homogénea, sin formaciones multicapa, pocos agregados cristalinos y alta rugosidad con un espesor de tamaño micrométrico.

Las películas cuyo método de deposición fue el de inmersión, presentaron muchas formaciones cristalinas, poca homogeneidad, formación multicapa y mayor rugosidad así como espesores de mayor tamaño.

Finalmente, las películas obtenidas por electrodeposición presentaron pocos agregados, baja rugosidad, poca porosidad, buena homogeneidad, aunque poca adherencia de la película de ftalocianina al sustrato.

Hay que recordar que entre más cerrado sea el empaquetamiento molecular, y la estructura planar más viables son las interacciones electrónicas intermoleculares, y por consiguiente la eficiencia en las celdas solares tipo DSSC, ya que los agregados, irregularidades, porosidades, efectos multicapas, etc. alteran los fenómenos de conductividad eléctrica y ópticos de la película. Para tener mayor homogeneidad se requiere un recubrimiento uniforme con la menor variación en espesor a lo largo de la película y poca rugosidad. La película que cumple con todas las características requeridas es la película formada por evaporación del compuesto de ftalocianina 18ftCo.

En general, podemos también concluir que la mejor técnica para formar películas de ftalocianinas es la técnica de evaporación.

Capítulo 8

CONCLUSIÓN

Se formaron y caracterizaron películas de ftalocianinas metálicas acopladas a tres metales diferentes, a saber, cobalto hierro y plomo. Se estudió la morfología de las películas como función de la técnica de formación. Se encontró que las películas formadas por las técnicas de evaporación y electrodeposición fueron las que presentaron superficies lisas y homogéneas con pocos defectos como poros y formaciones cristalinas, grosores medianos y rugosidades menores a los 100nm. Comparando las rugosidades entre las técnicas de evaporación y electrodeposición se ve que la de menor rugosidad es la de electrodeposición con valores por debajo de los 20nm. Aun así, se considera que la técnica de evaporación formó las películas con mejores propiedades físicas, tales como mayor recubrimiento homogéneo y empaquetamiento molecular ajustado.

Con respecto al tipo de átomo central, el compuesto que formó una mejor película tanto por los métodos de evaporación como electrodeposición fue el 18ftCo, pues presentó menor rugosidad que los otros compuestos de ftalocianina y superficies lisas en todos los casos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rudine, A. ; Wamser, C. ; Walter, M. ; 2010. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells.
- [2] Robert, H. 2009. *The organometallic chemistry of the transition metals*. Wiley.
- [3] Phthalocyanine. 2013. <http://en.wikipedia.org/wiki/Phthalocyanine>
- [4] Inabe, T. ; Tajima, H. 2004. *Theory of mechanism of π -d Interaction in iron*. Chem. Rev.
- [5] Aromaticidad. 2013. <http://www.oocities.org/pelabzen/Aromaticidad/armtcd.html>
- [6] Forneli, A. ; García-Iglesias, M. ; Jun-Ho, Y. ; Palomares, E. ; Michael, G. ; Mohammad K. ; Vázquez, P. ; 2011. *Increasing the efficiency of zinc-phthalocyanine based solar cells through modification of the anchoring ligand*. Energy Environ. Sci.
- [7] Cook, M. J. 1999. *Phthalocyanine thin films*. Pure Appl. Chem.
- [8] Ftalocianina. 2013. <http://es.wikipedia.org/wiki/Ftalocianina>
- [9] Chen, Y. ; Hanack, M. ; Werner, J. 2006. *Soluble axially substituted phthalocyanines: Synthesis and nonlinear optical response*. J Mater Sci.
- [10] Bekaroglu, O. 1996. *Phtalocyanines Cointaining Macrocycle*. App. Org. Chem.
- [11] Garza-Rodríguez, L.A. ; Kashirov, B. I. 2008. *Pigmentos tipo ftalocianinas no sustituidas*. Ingenierías.
- [12] Matters, J. ; Ravindra, N.M. ; Singn, P. 2010. *Control the Electronic and Magnetic States of Organometallic Nanostructures supported on Metals*. Sci.Chem.A.
- [13] Kumpf, C. ; Kröger, I. ; Reinert, F. ; Stadtmüller, B. 2011. *Submonolayer growth of CuPc on noble metal surfaces*. Phys. Rev.
- [14] 19 growths and growths methods for nitride
http://conocimientosgrowthsemiconductor.blogspot.mx/2010_06_01_archive.html
- [15] Hansen S. ; Kumpf C. ; Stadler C. ; Pollinger F. ; Umbach E. ; Lee T.-L. ; Zegenhagen J. 2006. *Structural investigation of the adsorption of SnPc on Ag(111) using normal incidence x-ray standing wave*. Phys. Rev.
- [16] Freguia, S. ; Harnisch, F. 2012. *A basic tutorial on Cyclic Voltammetry for the invesitigation ofelectroactiva microbial biofilms*. Chem. Asian. J.

- [17] Mattox, D. M. 1988. *Physical vapor deposition (PVD) process*. Soc. Of Vac. Co.,
- [18] <http://dongualo.tripod.com/analogica/fotolito.htm>
- [19] Harsha, K.S. 2006. *Principle of vapor deposition of thin film*. Elsevier.
- [20] Microscopio óptico. 2013.
<http://campus.ort.edu.ar/crea/unidades/cnaturales/articulo/69727/microscopio-ptico->
- [21] Ramirez A. J. ; Torres E.A. 2011 *In situ scanning electron microscopy*, Science and Technology of welding and joining
- [22] SEM . 2013.
<http://materialsworld.utep.edu/Background/SCANNING%20ELECTRON%20MICROSCOPY/ScanningElectronMicroscopy.htm>
- [23] Shulson E.M. 1997. *Electron channelling patterns in scanning electron microscopy*. Journal of Material Science.
- [24] Microscopy tutorials. 2013. <http://www.chems.msu.edu/resources/tutorials/SEM>
- [25] Casero, E. ; Parra-Alfambra, A.M. ; Vazquez L. 2010. *AFM; SECM Y QCM herramientas útiles analíticas para la caracterización de plataformas bionalíticas con base de enzimas*. Analyst.
- [26] Araya C. ; Godoy S. ; Lopez K. ; Ortega, R. ; Sarabia M. ; Waselowski V., y 2011. *Manual del AFM de la PUC*
- [27] Hirth, J. ; Rutner, P. 1964. *"Some Limitations on the Use of the Langmuir and Knudsen Techniques for Determining Kinetics of Evaporation"* Condensation and Evaporation of Solids. Chapman-Hall.
- [28] Watts, I. 1991. *20 years of Resistant Source Development*. Soc. of Vac. Co.
- [29] Roch J. ; Stevenson S. y M. 2011 *Interpreting the evidence: elemental analysis in the SEM*. Springer.