



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**LUMINISCENCIA EN COMPUESTOS
ORGÁNICOS FTALOCIANINAS (CaPc).**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título

Licenciatura en Ingeniería Química

Presenta:

NADIA PAOLA MEZA DÍAZ

Director de Tesis:

M.C. ARTURO SOSA SANCHEZ

Puebla, Pue. Diciembre 2015

ÍNDICE

<u>INTRODUCCIÓN</u>	4
OBJETIVOS GENERALES	6
<u>CAPÍTULO 1</u>	7
<u>ANTECEDENTES</u>	7
1.1 CONDUCTIVIDAD EN COMPUESTOS ORGÁNICOS	11
1.2 CURVAS C-V EN ESTRUCTURA MDS	14
1.3 LUMINISCENCIA	21
<u>CAPÍTULO 2</u>	27
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	27
2.1 SÍNTESIS DE LA FTALOCIANINA CALCIO USANDO EL CALENTAMIENTO POR MICROONDAS	28
2.2 SÍNTESIS DE LA FTALOCIANINA CALCIO USANDO EL CALENTAMIENTO CON ENERGÍA SOLAR	29
2.2.1 LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS	29
2.3 DEPÓSITO DE PELÍCULAS	30
2.4 MEDICIÓN DE LOS ESPESORES DE LAS PELÍCULAS	30
2.5 CONTACTOS DE CORRIENTE ELÉCTRICA	30
<u>CAPÍTULO 3</u>	31
<u>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</u>	31
3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR ULTRAVIOLETA Y VISIBLE (UV-VISIBLE)	32
3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO (IR)	33
3.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS	34
3.4 ESPECTRO DE LUMINISCENCIA	35

3. 5 CONDUCCIÓN DE CORRIENTE ELÉCTRICA	37
<u>CONCLUSIONES</u>	38
TRABAJO FUTURO:	40
APLICACIONES DE LAS FTALOCIANINAS.....	41
APÉNDICE A	42
<u>BIBLIOGRAFÍA.....</u>	43

INTRODUCCIÓN

Hasta la década de los 90's se pensaba que los compuestos orgánicos en general no conducían la corriente eléctrica, eran considerados aislantes de buena calidad. Actualmente, se han obtenido compuestos orgánicos conductores (como los polímeros y algunas moléculas orgánicas) los cuales son usados como materiales conductores flexibles. Algunas propiedades conductivas de estos fueron descubiertas por accidente en la década de los noventas [1]. Se inició entonces el estudio de estos materiales ya que la industria electrónica siempre está en la búsqueda de nuevos materiales para aplicaciones novedosas, sobre todo en el área de la fotónica. Los materiales moleculares electroactivos están siendo desarrollados industrialmente para su utilización en aplicaciones tan diversas como baterías orgánicas, músculos artificiales, pantallas de teléfonos móviles, células solares, narices electrónicas, etc.

Esto se ha logrado por el uso de nuevos materiales que permiten tener estructuras semiconductoras más pequeñas, delgadas y multi-funcionales.

Hasta la fecha, la electrónica ha funcionado con los semiconductores inorgánicos convencionales como el silicio, pero se están investigando nuevos compuestos que podrían ser el sustituto de este tipo de semiconductores, o que podrían usarse de manera óptima con ellos, aprovechando el desarrollo que se tiene con esas tecnologías y mejorando las características que éstos presentan buscando reducir el costo de fabricación.

Como los compuestos orgánicos se sintetizan fácilmente, y con ellos se pueden fabricar películas cristalinas que podemos modificar de acuerdo a nuestras necesidades. Estos se están estudiando a nivel mundial y dentro de los compuestos orgánicos destacan los polímeros, porfirinas y **ftalocianinas** para usarlos en dispositivos electrónicos.

Las ftalocianinas como la libre (H_2Pc) y las metálicas (MPC's) son compuestos orgánicos que tienen una amplia versatilidad en aplicaciones

tecnológicas, dentro de las que se destaca su uso en dispositivos electrónicos y en la terapia fotodinámica del cáncer. A continuación mencionamos algunas de sus propiedades como: color intenso, actividad rédox, gran estabilidad al ataque químico, estables a temperaturas altas (más de 500 °C en vacío) y a la luz, en su mayoría carecen de toxicidad y son sensibles a la presión por lo que pueden ser usados en dispositivos semiconductores. También presentan actividad óptica como la electroluminiscencia.

Las modificaciones estructurales de las ftalocianinas y sus análogos por introducción de sustituyentes periféricos o axiales, metales centrales como el rutenio y subunidades heterocíclicas adecuadas, permitirán la modulación de parámetros fotofísicos de manera precisa para conseguir los fines pretendidos.

El estudio está dirigido al desarrollo y comprensión de aspectos fundamentales que incluyen la transferencia electrónica a través de enlaces o a través del espacio entre un dador y un aceptor, Y al estudio de sus propiedades luminiscentes cuando se encuentran formando películas delgadas. Se pretende estudiar aunque no por el momento sistemas moleculares, supramoleculares y poliméricos, así como mesofases líquidas cristalinas basadas en nuevas ftalocianinas, de carácter tanto dador como aceptor de electrones, capaces de generar estados de separación de cargas, de vida media suficientemente alto, para aplicaciones en celdas solares orgánicas.

Objetivos generales

1. Obtener la ftalocianina de calcio para estudiar sus propiedades luminiscentes en películas delgadas.
2. Buscar aplicaciones en los procesos a nivel industrial en el campo de la electrónica y los sensores.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

La primera síntesis de la ftalocianina libre (H_2Pc) ocurrió accidentalmente en 1907 cuando A. Braun y E. Tcherniak calentaron una solución alcohólica de O-cianobenzamida para el estudio de alguna de sus propiedades. Ver (Figura 1.1). Después de enfriar dicha solución, se observó que se precipitaba en pequeñas cantidades un compuesto azul.

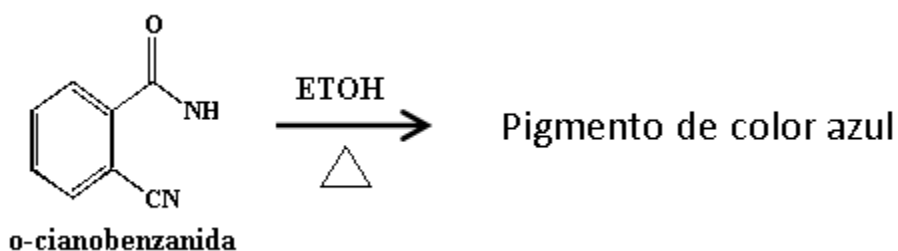


Figura 1.1: síntesis de la primera ftalocianina libre (H_2Pc)

La ftalocianina (phthalocyanine) de la palabra del Griego nafta (aceite de roca) y el cyanine (azul) primero fue utilizada por Linstead en 1933 tras describir una nueva clase de compuestos orgánicos.

Finalmente fue Linstead el que, en el año de 1934, llegó a la conclusión de que el pigmento tenía una estructura derivada de cuatro unidades isoindólicas puenteadas por cuatro nitrógenos aza-metino los cuales forman un sistema aromático macrocíclico con un hueco en el centro. Posteriormente le dio el nombre de **ftalocianina** (Figura 1.2).

Posteriormente los estudios de difracción de rayos X de la (H_2Pc) realizados por Robertson en 1936 mostrando que la molécula de ftalocianina libre (H_2Pc), es plana y tiene una simetría D_{2h} , la cual es consistente con lo predicho por Linstead.

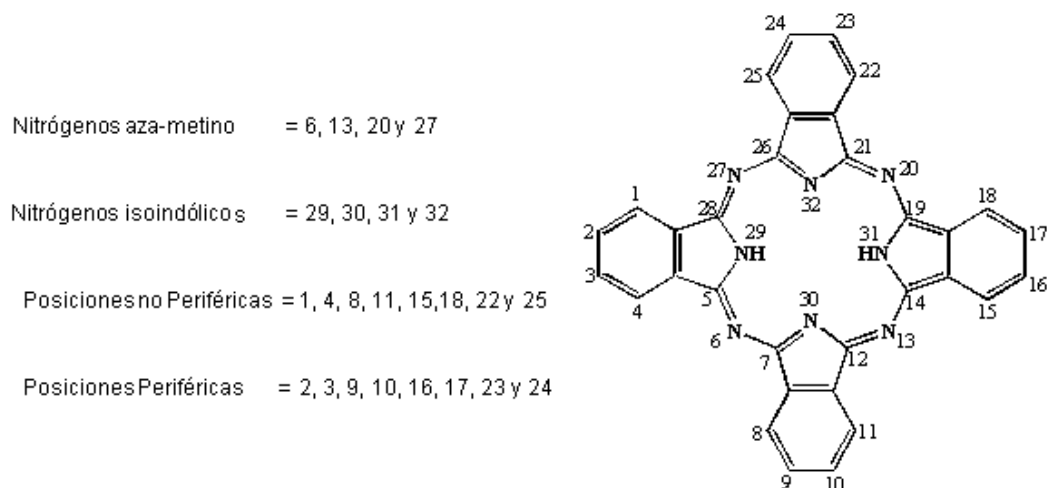


Figura 1.2: Estructura de la ftalocianina libre (H_2Pc) con sus posiciones periféricas y no periféricas enumeradas

Más adelante Linstead y sus colaboradores muestran una nueva ruta sintética en la que se obtuvo una ftalocianina metálica (MPc) como intermediario una simetría D_{4h} , cuando se emplean metales de magnesio o antimonio así como sus sales u óxidos seguida por una desmetalación con la cual se pueden obtener rendimientos de hasta un 40% para la ftalocianina (H_2Pc). Ver (Figura 1.3).

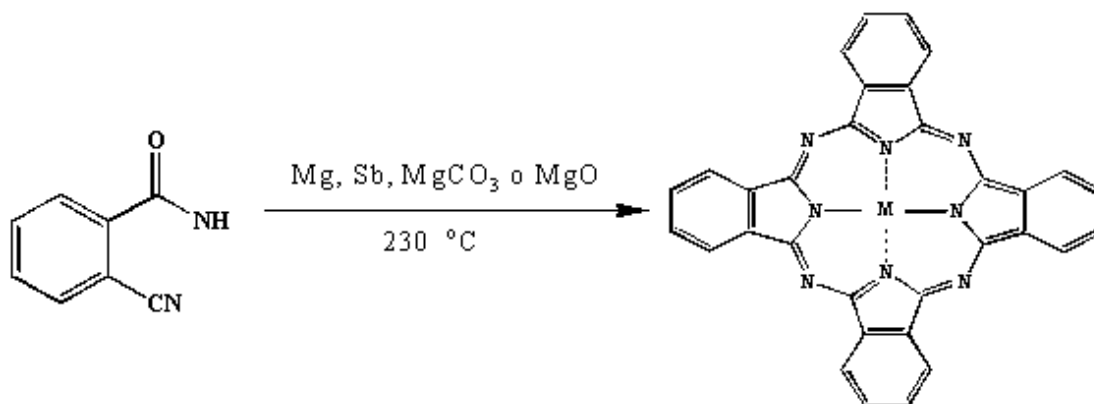


Figura 1.3: Obtención de la ftalocianina de calcio ($CaPc$).

En el periodo comprendido entre 1965 – 1975 en el campo de la química bioinorgánica muchos investigadores usaron las ftalocianinas como moléculas modelo para estudiar la adición reversible del dioxígeno (O_2) ya que estos

compuestos son similares a las porfirinas. También se prepararon algunos compuestos tipo sándwich con elementos del bloque F.

En 1977 Nicholson evaluó la posibilidad de aplicar el electrocromismo de algunas ftalocianinas en displays. En los 80's se descubre cierta conductividad térmica en algunas ftalocianinas como la de níquel (NiPc) y eso motiva a más investigadores con la idea de obtener materiales conductores a partir de las ftalocianinas. Por estos mismos años Kobayashi reporta sus estudios de las transformaciones polimórficas de algunas ftalocianinas en presencia de solventes donadores. Además se observa que las propiedades semiconductoras de ciertas ftalocianinas son moduladas por la adsorción de gases y esto conduce a su idea de su incorporación como sensores químicos.

En la década de los 90's surge una importante aplicación para las ftalocianinas como segunda generación de fotosensibilizadores contra el cáncer, en la denominada terapia fotodinámica del cáncer (TFC).

La TFC involucra la biodistribución selectiva de la molécula sensibilizante en las células cancerosas, una vez localizadas, el sensibilizante es excitado usando una longitud de onda de 700 a 800 nm denominada ventana clínica, donde la transparencia del tejido es máxima. La energía del estado excitado es transferida del estado triplete del sensibilizante al estado basal del oxígeno molecular produciendo la especie citotóxica oxígeno singlete (O_2). Esta especie muy reactiva del oxígeno tiene el poder de destruir las células y por consiguiente se ha usado para destruir tumores cancerígenos.

1. 1 Conductividad en compuestos orgánicos

La conductividad eléctrica es la capacidad que tiene un material de permitir el paso de la corriente eléctrica a través de sí. También se define como la propiedad natural característica de cada material que representa la facilidad con la que los electrones pueden pasar por él. Esta varía con la temperatura.

La conductividad eléctrica se presenta en soluciones, está relacionada con la presencia de sales, cuya disociación genera iones positivos y negativos capaces de transportar la energía eléctrica (electrones). Estos conductores iónicos se denominan electrolitos o conductores electrolíticos.

También existe conductividad en medios sólidos (metales), según la teoría de bandas de energía, los metales son materiales conductores aquellos en los que las bandas de valencia y conducción se superponen, formándose una nube de electrones libres causante de la corriente al someter al metal a la corriente eléctrica.

El descubrimiento de que muchas sustancias que se comportaban como aislantes, podían comportarse como conductores por la aplicación de voltajes mayores y por la impurificación, trajo un desarrollo mayor.

Para que la conducción de la electricidad sea posible es necesario que haya electrones que no estén ligados a un enlace determinado (banda de valencia), sino que sean capaces de desplazarse por el cristal (banda de conducción). La separación entre la banda de valencia y la de conducción se llama banda prohibida (band gap), porque en ella no puede haber portadores de corriente. Así podemos considerar tres situaciones:

1. Los metales, en los que ambas bandas de energía se superponen, son los conductores.
 - a. Los aislantes en los que la diferencia existente entre las bandas de energía, es del orden de 6 eV impide, en condiciones normales el salto de los electrones.

2. Los semiconductores, en los que el salto de energía es pequeño, del orden de unos pocos eV, por lo que suministrando energía pueden conducir la electricidad; pero además, su conductividad puede regularse, puesto que bastará disminuir la energía aportada para que sea menor el número de electrones que salte a la banda de conducción; cosa que no puede hacerse con los metales, cuya conductividad es constante, o más propiamente, poco variable con la temperatura. El mecanismo de conducción que se presenta en estos no implica electrones libres sino que se presentan corrientes eléctricas de dos tipos que son: positiva (huecos) y negativa (electrones).

En todos los materiales orgánicos conductivos, la conducción se debe a átomos de carbono insaturados (por ejemplo en el poli-acetileno) $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$; en donde cada átomo de carbono presenta una hibridación sp^2 . Cada átomo de carbono contribuye con un electrón de un orbital (p_z) simple para formar un enlace (π) con los átomos vecinos. Esta situación da inestabilidad para pequeñas distorsiones de ruptura de la simetría (efecto Jahn-Teller). En este caso se presenta un alargamiento y acortamiento alternativo de los enlaces simples junto con el alternamiento de enlaces sencillos y dobles (Figuras 1.1, 1.2, 1.3). El valor de la región prohibida que se presenta debido a una simetría baja es del orden de 2.5 eV, por lo que puede considerarse un semiconductor.

Región o banda prohibida: Región que está entre la banda de valencia y la de conducción, en la cual los electrones de un átomo, molécula o red de átomos o moléculas atraviesan por un proceso cuántico para que, los electrones de la banda de valencia lleguen a la de conducción. El ancho de la banda prohibida se mide en unidades de energía y determina que un material sea conductor, semiconductor o aislante.

En la tabla 1. 1. 1. Se muestran comparativamente los valores de la región prohibida en algunas sustancias orgánicas e inorgánicas. Los semiconductores orgánicos pueden considerarse en la categoría de semiconductores de región prohibida amplia.

Tabla 1. 1. 1. Comparación de los valores de la región prohibida en algunas sustancias orgánicas e inorgánicas

Material	Banda Prohibida (eV)	Tipo
Diamante C	5.47	aislante
GaN	3.36	SC inorg.
Polímeros	2.5	SC org.
GaAs	1.42	SC inorg
Si	1.12	SC inorg.
Ge	0.66	SC inorg.

Debido a que muchas de las sustancias orgánicas presentan una región prohibida de 2.5 eV o mayor, generalmente no muestran conducción. La diferencia de energías entre la banda de valencia y la banda de conducción es mucho más grande que la energía para generar todos los portadores libres a temperatura ambiente.

Para que pueda haber portadores libres en la banda de conducción, un electrón tendría que adquirir energía térmica mayor que esa diferencia de energías

Algunos fenómenos que permiten la existencia de portadores libres en los compuestos orgánicos son los siguientes:

1. Inyección de portadores desde los electrodos metálicos o de los materiales con cantidades grandes de portadores libres (por ejemplo silicio, o un material conductor).
2. Excitación óptica; creación de pares electrón-hueco.

3. Dopado. Los niveles del dopante pueden estar muy cercanos a las bandas y se generan más fácilmente incluso electrones libres o huecos libres a temperaturas bajas [16].

La mayoría de los semiconductores orgánicos tiene un nivel de dopado suficiente para considerarse tipo p (abundancia de huecos libres), aunque para el más puro de estos compuestos, la densidad de huecos libres es bastante pequeña y todavía pueden ser considerados aislantes.

1.2 Curvas C-V en estructura MDS

La técnica de mediciones capacitancia-voltaje (C-V) es ampliamente usada para la caracterización de materiales por lo que la usaremos en nuestro experimento para comprobar el comportamiento de las ftalocianinas (Pc). Para ello es necesario fabricar una estructura tipo MOS, solo que en este caso sustituimos el óxido por la película de ftalocianina (Figura 1. 4).

1.2 Curvas C-V en estructura MDS

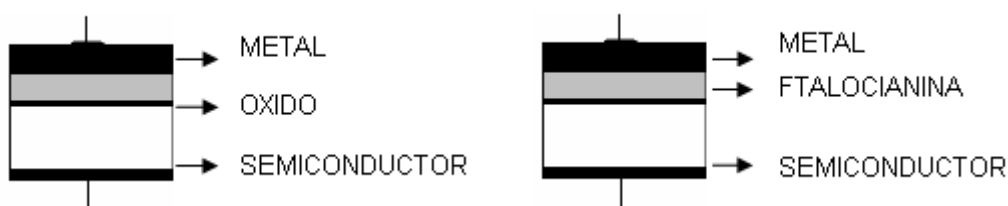


Figura 1. 4: Representación esquemática de una estructura MOS y otra con ftalocianina de calcio (CaPc)

Se sabe que cuando se aplica un potencial externo a una estructura MDS, tienen lugar los efectos que se muestran en la (Figura 1. 5).

Los fenómenos que tienen lugar en la región de carga espacial adyacente al dieléctrico pueden describirse resolviendo la ecuación (Ec) de Poisson:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{k_s \epsilon_0} \text{ (Ec. 1)}$$

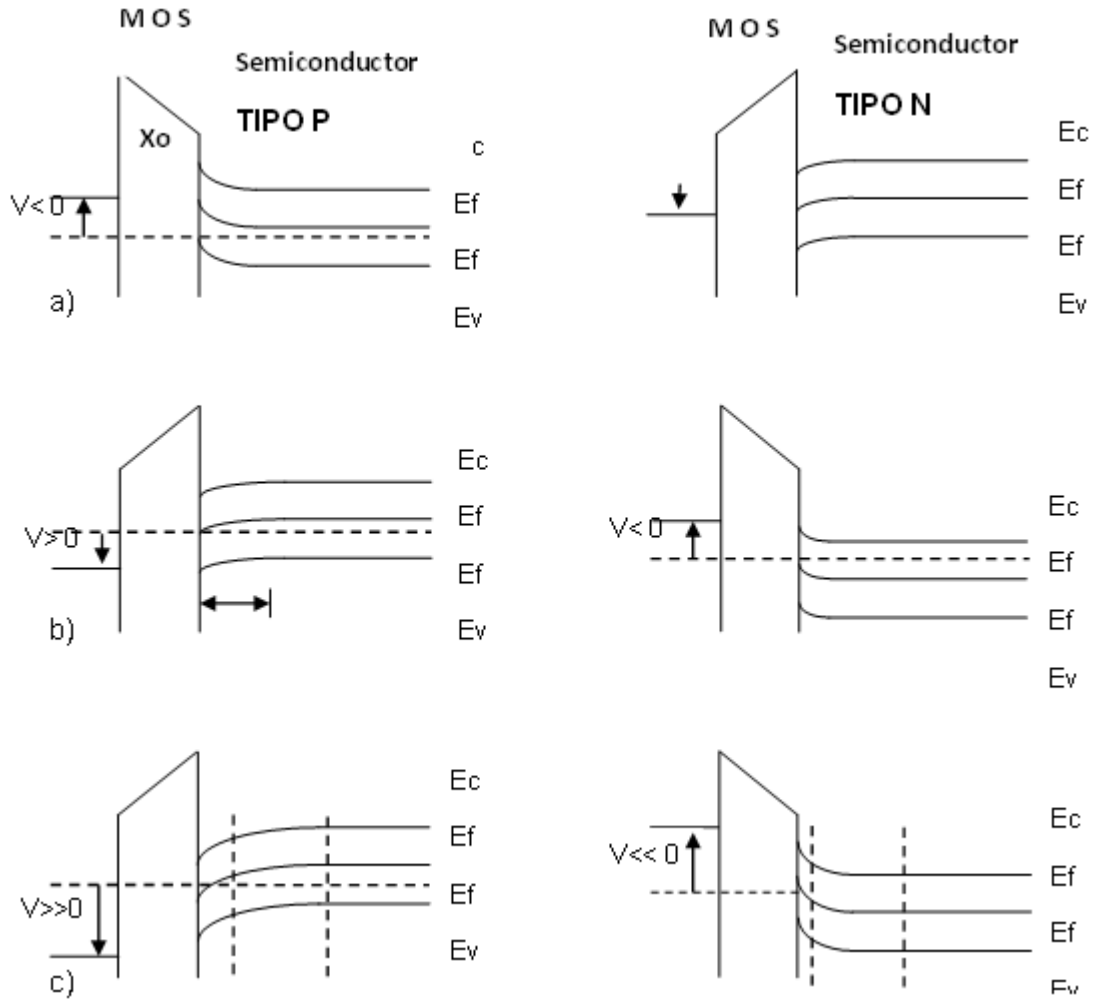


Figura 1. 5:Diagrama de bandas de energía de una estructura MOS ideal cuando el Voltaje es mayor o menor que cero. Se presentan tres casos: a) acumulación; b) agotamiento; c) inversión.

Considerando que la concentración de electrones (n_p) y huecos (p_p), para el caso de un sustrato homogéneo tipo p, viene dada por:

$$n_p = n_{p0} e^{\frac{q\psi}{kT}} = n_{p0} e^{-\beta\psi} \text{ (Ec. 2)}$$

$$p_p = p_{p0} e^{\frac{\alpha\psi}{kT}} = p_{p0} e^{-\beta\psi} \quad (\text{Ec. 3})$$

Y en la superficie:

$$n_s = n_{p0} e^{\beta\psi} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$p_s = p_{p0} e^{-\beta\psi} \quad (\text{Ec. 5})$$

La densidad de carga x_p en la región de carga espacial será:

$$\rho(x) = q(N_d^+ - N_a^- + p_p - n_p) \quad (\text{Ec. 6})$$

En el volumen donde existe neutralidad cero, el campo eléctrico se obtiene:

$$\varepsilon^2 = \left(\frac{2kt}{q}\right)^2 \frac{q\beta p_{p0}}{2k_s \varepsilon_0} \left[(e^{-\beta\psi} + \beta\psi - 1) + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} (e^{\beta\psi} - \beta\psi - 1) \right] \quad (\text{Ec. 7})$$

Si la longitud extrínseca de Debye en un semiconductor tipo p se expresa a través de:

$$L_D = \sqrt{\frac{kT k_s \varepsilon_0}{q^2 p_{p0}}} \quad (\text{Ec. 8})$$

Y la función F se define como:

$$F\left(\beta\psi, \frac{n_{p0}}{p_{p0}}\right) = \left\{ [e^{-\beta\psi} + \beta\psi - 1] + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} [e^{\beta\psi} - \beta\psi - 1] \right\}^{\frac{1}{2}} \geq 0 \quad (\text{Ec. 9})$$

El campo eléctrico se puede expresar finalmente como:

$$\varepsilon = \pm \frac{\sqrt{2kT}}{qL_d} F\left(\beta\psi, \frac{n_{p0}}{p_{p0}}\right) \text{ (Ec. 10)}$$

Y la carga por unidad de área para producir este campo:

$$Q_s = k_s \varepsilon_0 \frac{\sqrt{2kT}}{qL_D} F\left(\beta\psi, \frac{n_{p0}}{p_{p0}}\right) \text{ (Ec. 11)}$$

Si el potencial en la superficie es $\Psi_s = 0$ para semiconductores homogéneos, la carga Q_s será cero y se dice que hay condición de banda plana, ver (Figura 1.5).

Si $\Psi_B > \Psi_s > 0$, donde $\Psi_B = (E_f - E_i)/q$, entonces $Q_s < 0$ y existirá agotamiento bajo en la superficie, la densidad de carga superficial tenderá a:

$$Q_s \rightarrow \sqrt{\psi_s} \text{ (Ec. 12)}$$

Si $\Psi_s > 2\Psi_B$ se tiene el caso de inversión fuerte, donde

$$Q_s \rightarrow -e \frac{q\psi_s}{2kT} \text{ (Ec. 13)}$$

La capacitancia diferencial (C_D) en la zona de agotamiento dentro del semiconductor será:

$$C_D = \frac{dQ_s}{D\Psi_s} = \frac{k_s \varepsilon_0}{\sqrt{2}L_D} \left[\frac{\left(1 - e^{-\beta\Psi}\right) + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \left(e^{\beta\Psi} - 1\right)}{F\left(\beta\Psi, \frac{n_{p0}}{p_{p0}}\right)} \right] \quad (\text{Ec. 14})$$

La capacitancia del semiconductor (C_D) cuando existe condición de banda plana será:

$$C_D = \frac{k_s \varepsilon_0}{L_D} \quad (\text{Ec. 15})$$

La curva C-V para estas estructuras, en el caso ideal, se obtiene si consideramos que el voltaje aplicado V , parte cae a través del dieléctrico (V_i) y parte en la región de carga espacial del semiconductor (Ψ_s).

$$V = V_i + \Psi_s \quad (\text{Ec. 16})$$

El voltaje a través del dieléctrico es:

$$V_i = \varepsilon_0 x_i = \frac{k_s}{k_i} x_i \varepsilon_s = \frac{Q_s x_i}{\varepsilon_0 k_s} = \frac{Q_s}{C_i} \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde k_i constante del dieléctrico y k_s constante del semiconductor.

La capacidad total $C = \frac{dQ_s}{dV}$ será la resultante de la capacidad del dieléctrico $C_i = k_i \varepsilon_0 / x_i$ en serie con la capacidad del semiconductor C_D donde x_i es el espesor del dieléctrico, o sea:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_D} \quad (\text{Ec. 18})$$

Importancia especial tiene el valor de la capacitancia de esta estructura correspondiente a la condición de banda plana. Para los sustratos homogéneos, la expresión de la capacitancia de banda plana es (C_{FB}):

$$C_{FB}(\Psi_S = 0) = \frac{k_i \varepsilon_0}{x_i + \frac{k_i}{k_s} L_D} \quad \text{(Ec. 19)}$$

ε_0 la permitividad en el vacío.

Lo descrito tiene lugar solamente si la frecuencia de medición de la capacitancia diferencial es lo suficientemente alta para que los portadores minoritarios que se generan cuando ocurre la condición de inversión, no pueden seguir las variaciones de la señal de medición pero, si las de la señal de polarización. En este caso se forma la región de inversión. A partir de ese momento todo nuevo incremento de voltaje (de carga en el electrodo externo) se compensa por cargas en la región de inversión. Sin embargo como estas cargas se deben a portadores minoritarios que se generan en el semiconductor, su velocidad de reacción es mucho menor que la de los portadores mayoritarios [15, 16, 17].

Cuando se aplica la señal de medición para medir la capacitancia diferencial, la frecuencia de ésta puede ser tal que los portadores mayoritarios sigan sus variaciones, pero los minoritarios no. En este caso la capacitancia que se mide es la debida a la variación en la región de agotamiento, pero como los nuevos incrementos de voltaje no incrementan la zona de agotamiento después de que se forma la región de inversión, la capacidad de agotamiento se mantendrá constante y de ahí la forma que presenta en la curva C-V de alta frecuencia. Ver (Figura 1. 6).

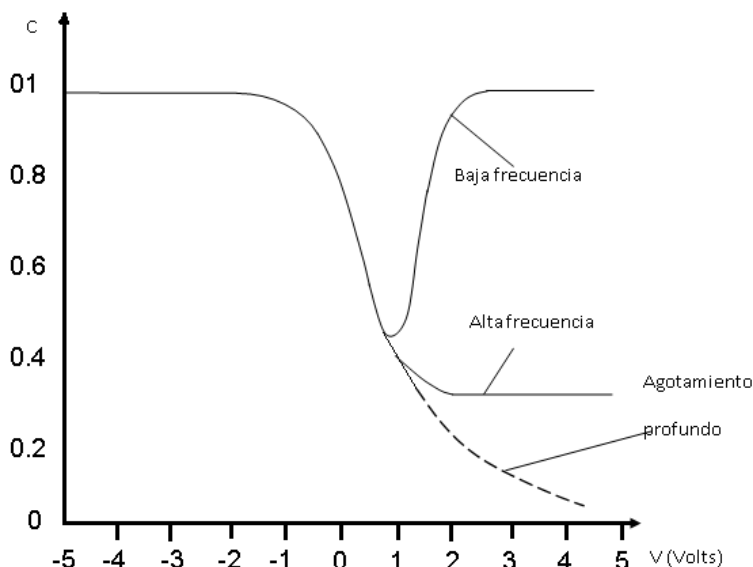


Figura 1. 6:Curvas C-V en función de la frecuencia de la señal de medición y del voltaje de polarización.

Si la frecuencia de la señal de medición es lo suficientemente baja para que la sigan los portadores mayoritarios y minoritarios, cuando se forma la región de inversión, a medida que se incrementa el voltaje, la estructura se comporta cada vez más como un capacitor de placas paralelas con las cargas acumuladas a ambos lados del dieléctrico y la curva C-V vuelve a subir hasta alcanzar el valor de la capacitancia a través del dieléctrico. Este régimen de medición se conoce como régimen de baja frecuencia y la curva que se obtiene se conoce como curva C-V de baja frecuencia.

Por último, si la variación de la señal que se utiliza para polarizar el dispositivo es suficientemente rápida, puede ocurrir que varíe sin dar tiempo a que se generen los portadores minoritarios que forman la región de inversión. En este caso, esta región no se forma, la curva C-V no presenta saturación ya que a cada nuevo incremento de voltaje se incrementa el ancho de la región de carga espacial para poder compensar el incremento de carga en el electrodo exterior. Esto ocurre hasta que se produce la ruptura del semiconductor por efecto del campo. A esta condición de medición se le llama agotamiento profundo. Ver (figura 1. 6).

Para estructuras ideales, descritas hasta el momento, se ha calculado un conjunto de curvas como las que se muestran en la figura 1. 7, en ellas además de

los valores de capacitancia de banda plana, se utilizan los valores de capacitancia mínima para las curvas de alta frecuencia, calculados a partir de la expresión:

$$C_{\min} = \frac{k_i \epsilon_0}{x_i + \frac{k_i}{k_s} W_{\max}} \quad (\text{Ec. 20})$$

Donde W_{\max} es el ancho máximo de la región de carga espacial, el cual se calcula a través de:

$$W = [2k_s \epsilon_0 (V_E + \phi_E) / qN_E]^{1/2} \quad (\text{Ec. 21})$$

Sustituyendo el voltaje que cae en el semiconductor por Ψ_S (inv), o sea, por el potencial que cae en el semiconductor cuando se alcanza la condición de inversión.

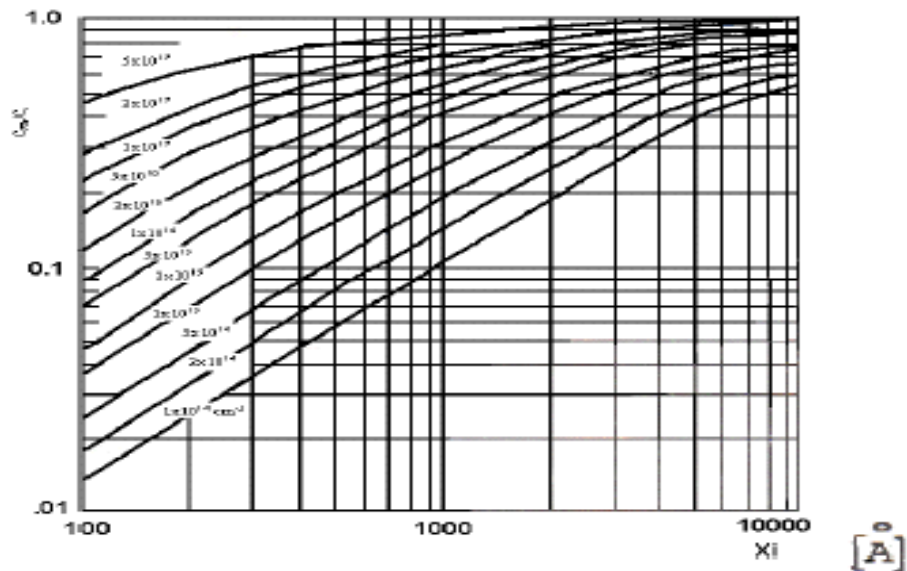


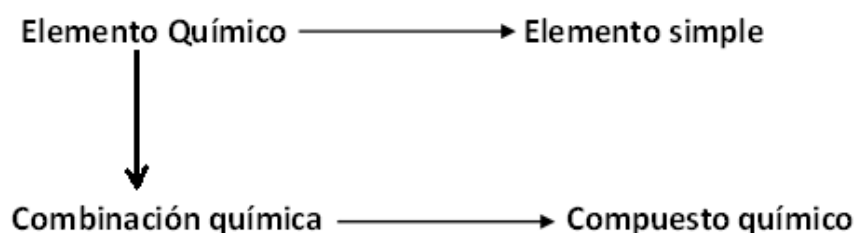
Figura 1. 7:Curvas CFB/Ci vs espesor del oxido para diferentes concentraciones de impurezas, correspondientes a las C-V ideales de alta frecuencia.

1.3 Luminiscencia

La luminiscencia es una propiedad resultado de fenómenos electro-ópticos, de gran importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías. Además se descubrió en la década de los 90's que algunos polímeros presentan esta propiedad con

características de intensidad y eficiencia suficientes como para ser usada en aplicaciones tecnológicas de vanguardia, por ahora exclusivas de los materiales inorgánicos. Para estudiar este fenómeno debemos de considerar como está constituida la materia, ya que las propiedades físicas y químicas dependen de esta constitución.

Constitución de la materia



Cuando determinados materiales absorben energía de distintas clases, parte de esta energía puede ser emitida en forma de luz. Este proceso implica dos pasos: 1) la energía inicial hace que los electrones de los átomos del material se exciten y salten de las órbitas internas de los átomos a las externas; 2) cuando los electrones vuelven a su estado original, se emite un fotón de luz. El intervalo entre ambos pasos puede ser corto (menos de una cienmilésima de segundo) o largo (varios segundos, minutos, horas). En ambos casos, la luz producida es casi siempre de menor energía, es decir, de mayor longitud de onda que la producida por la excitación[32, 33, 34, 35, 36, 37, 38].

La excitación de la materia se presenta por diferentes tipos, que pueden ser por ondas electromagnéticas, ionización y excitación, y radiaciones. Cuando se usa radiación ionizante, se puede presentar la ionización de gases, la excitación de luminiscencia en sólidos o la disociación de la materia.

Los fenómenos luminiscentes se pueden clasificar de acuerdo a la forma en cómo se producen:

- a) Producción por irradiación.
- b) Por calentamiento.
- c) Por reordenamientos estructurales.

- d) Por fenómenos eléctricos.
- e) Por reacciones químicas.

Los fenómenos luminiscentes, también pueden clasificarse de acuerdo al tiempo de emisión después de la excitación. En fluorescencia; cuando el tiempo de decaimiento es de 10^{-3} segundos o menor. Y fosforescencia cuando el tiempo de decaimiento es de segundos, minutos u horas. La emisión luminiscente involucra transiciones entre estados electrónicos característicos de la sustancia radiante.

Los electrones pueden tomar estados electrónicos con la misma orientación y el espín resultante es cero estado singlete, o con diferente orientación y el espín será estado triplete (Figura 1. 8 y 1.9).

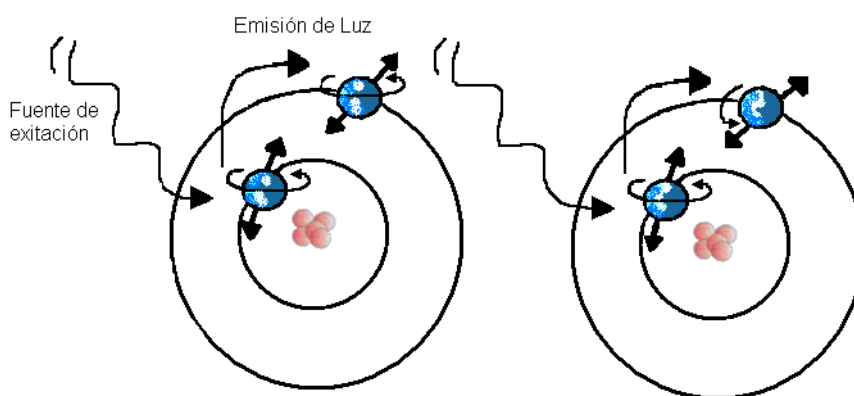


Figura 1. 8 a). estado excitado triplete b). estado excitado singlete

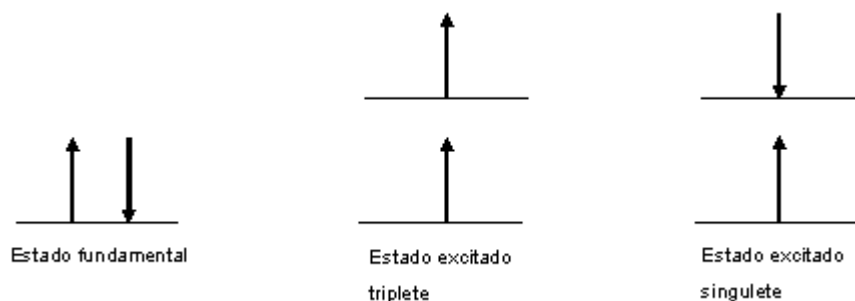


Figura 1. 9: Representación con flechas de la orientación de los spines de los electrones.

Durante las transiciones electrónicas de los sistemas luminiscentes se crean pares electrón-hueco, los cuales se unen formando excitones.

Los excitones pueden ser de dos tipos dependiendo del grado de deslocalización y son:

- a) Frenkel
- b) Wannier-Mott

El excitón de Frenkel es una partícula neutra que puede difundirse desde un sitio a otro con la capacidad de polarizar la red que lo rodea, debido a su campo eléctrico local, generando cuasi-partículas llamadas polarones.

Los excitones de Wannier-Mott son típicos de los semiconductores inorgánicos, en donde la energía de la unión Coulómbica es más fuerte, comparada con los excitones de Frenkel y el radio excitónico oscila entre 40-100 Å, dependiendo de la red cristalina.

La luz se puede absorber por la materia, aparentemente el proceso depende de la estructura molecular de la sustancia. Sabemos que en los compuestos orgánicos solo se muestra color para aquellos que no están saturados, y su tonalidad puede cambiarse alterándolos químicamente.

Los compuestos inorgánicos generalmente son incoloros en solución o cuando se encuentran en forma líquida, excepto cuando hay elementos de transición en las moléculas de estos. En la mayoría de los sólidos inorgánicos la luminiscencia está asociada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores, como es el caso de los metales de transición lantánidos y actínidos, cristales iónicos, semiconductores y tierras raras.

En general los compuestos orgánicos debido a que el carbono tiene una estructura electrónica que permite tres tipos de hibridación que son sp^3 , sp^2 y sp . La hibridación sp^3 permite la formación de 4 enlaces sencillos tipo σ , mientras que las hibridaciones sp^2 y sp debido a que tienen orbitales p puros como están lo suficientemente cerca uno de otro, se traslapan y aparean a los electrones formando un enlace covalente adicional que se conoce como enlace π (Figura 1. 10).

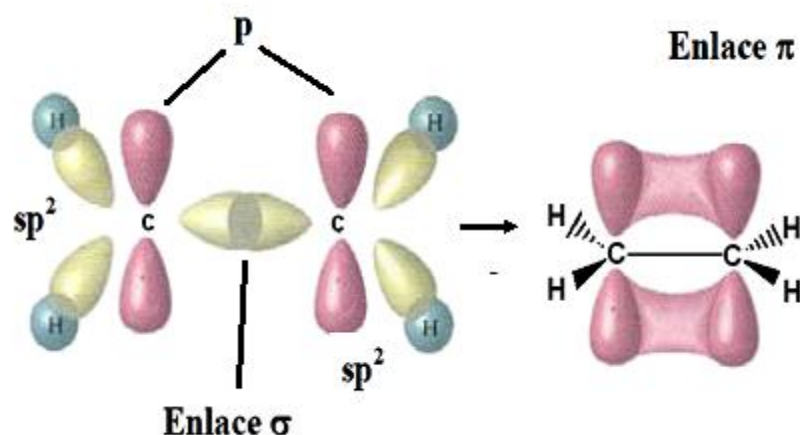


Figura 1. 10: Eteno a partir de dos átomos de carbono SP^2 debido a que sus orbitales “P” están cerca, se traslapan formando un enlace π , el eteno ($CH_2=CH_2$) forma un doble enlace formado por un enlace “ σ ” y un enlace π

Estas configuraciones nos permiten demostrar la estructura de las moléculas orgánicas en el espacio. Como las moléculas de las ftalocianinas y las porfirinas que son moléculas planas por lo que estas se ordenan en forma de discos (Figura 1. 11).

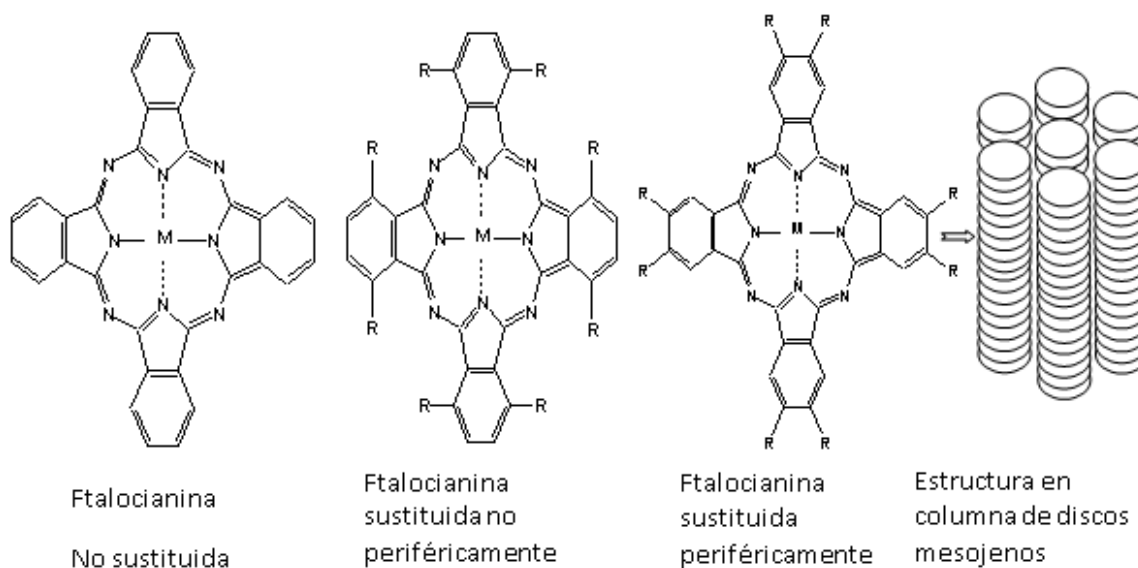


Figura 1. 11: Ordenamiento en forma de disco de las moléculas de ftalocianina

Debido a la formación de enlaces entre átomos, se trata de explicar la formación de las moléculas y las características físicas que estas presentan. Usando la teoría de orbitales moleculares, se pueden explicar algunos fenómenos como la luminiscencia donde se observan los estados fundamental y excitado. Ver (Figura 1. 12).

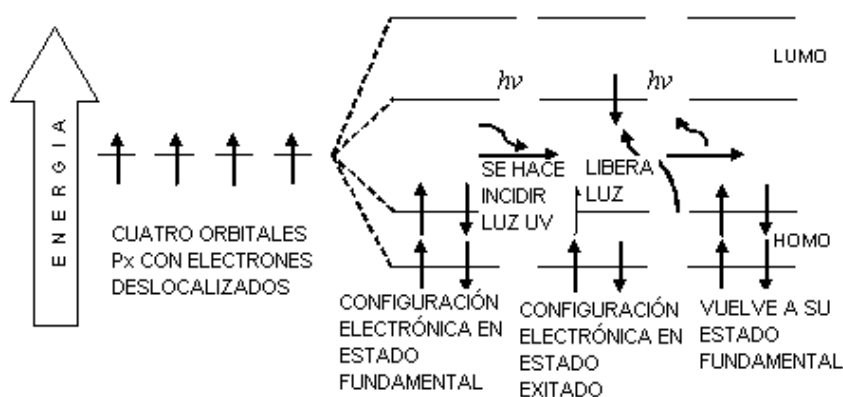


Figura 1. 12: Representación esquemática del fenómeno de luminiscencia.

Estudios de luminiscencia realizados y reportados de este tipo de compuestos (ftalocianinas), como la fluorescencia y la luminiscencia se han hecho con fuentes de excitación láser que emiten a una longitud de onda de 632.8 nm para ftalocianinas de tierras raras como las de Y, La-Lu excepto Ce y Pm, para ftalocianinas de tierras raras como Gd, Ce y Eu debido a que domina el anillo aromático la excitación se hace con láser que emiten a longitudes de onda de 1064, 632.8 y 780 nm[32, 33 ,34, 35, 36, 37].

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

De los métodos que existen en la literatura para preparar ftalocianinas en el laboratorio de química del centro de dispositivos semiconductores de la buap, se han estado investigando desde hace varios años nuevos métodos para síntesis, usando fuentes alternativas de calentamiento como son las microondas y la energía solar.

Tanto el método de microondas como el calentamiento con energía solar nos ha dado muy buenos resultados, en tiempo y en rendimiento, aunque el de microondas nos da buenos resultados para la pureza de los materiales, obteniendo estos de forma más cristalina y pura.

2. 1 Síntesis de la ftalocianina calcio usando el calentamiento por microondas

Usando la relación estequiométrica para la síntesis de ftalocianinas, se mezclan 6 gr. (0.054054 moles) de cloruro de calcio o alguna otra sal metálica con 7.3 gr. (0.5704 moles) de dicianobenceno la mezcla se coloca en un matraz de bola de 250 ml. y se adicionan 100 ml. de quinoleína (destilada previamente). El matraz es conectado a un refrigerante que se encuentra instalado en el sistema de reacción en un horno de microondas convencional con atmósfera inerte. Se procede a calentar la mezcla de reacción hasta observar un cambio de coloración (se obtiene una coloración azul-verdosa intensa). El proceso de calentamiento dura aproximadamente 5 min. Y la temperatura alcanzada fue de 228°C. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción ya fría se filtra y se le añade metanol para que el filtrado sea más rápido, y se sigue agregando metanol para lavarla hasta que se observe transparente el disolvente.

Se deja secar a temperatura ambiente y se caracteriza por espectroscopia Infrarroja y UV-Vis.

El horno usado es de la marca Goldstar, adaptado con un sistema de reflujo y atmósfera inerte.

2. 2 Síntesis de la ftalocianina calcio usando el calentamiento con energía solar

Usando la relación estequiométrica para la síntesis de ftalocianina calcio (CaPc), se mezclan 6 gr. (0.054054 moles) de cloruro de calcio o alguna otra sal metálica con 7.3 gr. (0.5704 moles) de dicianobenceno la mezcla se coloca en un matraz de bola de 100 ml.

El matraz se coloca en el soporte adaptado al concentrador solar, y se pone a girar para que se agite por medio del giro, se ajusta la lente para que el matraz quede en el foco de esta, se abre la persiana para que entre la luz solar y se lleve a cabo el calentamiento por espacio de 3 min.



Foto 1: Concentrador de energía solar para reacciones químicas

2. 2. 1 Limpieza de los sustratos

La limpieza de los sustratos se hizo de forma típica:

Eliminando: Grasas en la superficie

Óxido nativo superficial

Compuestos orgánicos

Y Compuestos inorgánicos. Ver (apéndice A)

2. 3 Depósito de películas

Considerando las propiedades de la ftalocianina de calcio (CaPc) usada como son la insolubilidad en disolventes convencionales y el que éstas se pueden sublimar; el depósito se hizo por medio de sublimación de la ftalocianina de calcio (CaPc) en una evaporadora marca EDWARDS Auto 306 a vacío en un intervalo de 3.0×10^{-5} a 1.6×10^{-5} torr aplicando una corriente entre 4 y 5.5 amperes.



Foto 2: Evaporadora marca EDWARDS Auto 306

2. 4 Medición de los espesores de las películas

El espesor de las películas de ftalocianina de calcio (CaPc) se midió con un perfilómetro marca TENCOR INSTRUMENTS ALPHA STEP 200.

2. 5 Contactos de corriente eléctrica

Se colocaron contactos circulares de aluminio sobre las películas de ftalocianina de calcio (CaPc) con un área de $1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ en promedio para el análisis de C-V e I-V, sobre el Si se depositó una delgada capa de aluminio de 1μ de espesor, este se hizo por evaporación.

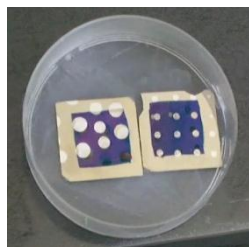


Foto 3: Contactos circulares de aluminio en la película de ftalocianina de calcio (CaPc)

CAPÍTULO 3

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La ftalocianina de calcio (CaPc) se obtuvo, como lo muestran los análisis de UV- visible, IR y masas.

3. 1 Espectroscopia de absorción molecular ultravioleta y visible (UV-Visible)

La espectroscopia UV-Vis muestra que la energía absorbida en la región de UV-Vis produce cambios en la energía electrónica de la molécula, resultando en la transferencia de los electrones de valencia. Para el complejo CaPc la región de absorción es entre 200 nm ($50,000\text{ cm}^{-1}$) y 1,000 nm ($10,000\text{ cm}^{-1}$), produciendo transiciones electrónicas, $\pi \rightarrow \pi^*$. Además entre 800 nm y 200 nm se pueden observar transferencias de carga observándose el pico característico para la ftalocianina metálica y su sobretono a λ de 608.25 y 668.25 nm. (ver fig. 13)

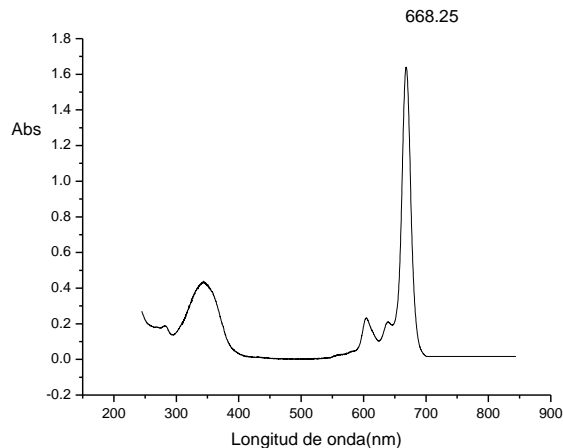


Fig. 13. Espectro de UV-vis de la ftalocianina de calcio, el cuál muestra el pico característico de la ftalocianina metálica y su sobretono a λ s de 608.25 y 668.25 nm.

3. 2 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo (IR)

Los espectros de infrarrojo presentan la banda de transición vibracional para el grupo ciano $C\equiv N$ del benzonitrilo entre 2260 y 2200 cm^{-1} . En los espectros de los compuestos se observan bandas muy intensas en 1500 a 700 cm^{-1} y bandas débiles entre 700 a 400 cm^{-1} que corresponden a estiramientos asimétricos y simétricos. El espectro del compuesto presenta bandas características de vibración C-H aromático en 3250 cm^{-1} lo que nos proporciona evidencia de grupos aromáticos, también presenta una banda localizada en 1499 cm^{-1} característica del estiramiento asimétrico C-H de $(CH_3)_2-N-$ (metil-nitrógeno) y por último la banda localizada en 1270 cm^{-1} es asignada a vibraciones asimétricas C-N de aminas terciarias.

A continuación se presentan los espectros del compuesto.

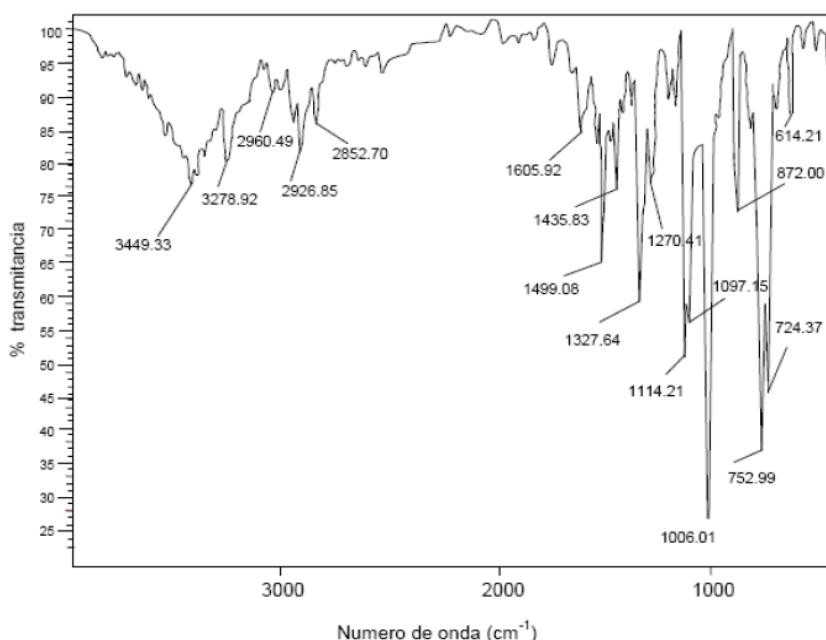


Fig. 14. Espectro de IR de la ftalocianina calcio, aquí se observa el pico característico de la ftalocianina el cual se presenta en 1006 que es la amina aromática secundaria.

3.3 Espectrometría de masas

Para el ion molecular de la ftalocianina de calcio (CaPc) que aparece en 510-512 m/z con una intensidad relativa de 4 % corresponde a la masa total del mismo compuesto. Posteriormente se observa que se fragmenta la molécula con pérdida de dos grupos *nitrilo* observándose una señal en 460 m/z, además en una secuencia se obtiene una señal correspondiente a la masa del ion molecular de la especie ftalonitrilo en 144 - 146 m/z, con una intensidad relativa del 100%.

Se observan algunas otras señales de rupturas como la señal a 408 m/z que equivale a una ruptura de 4 nitrógenos y 4 carbonos, así como señales a 76 m/z correspondientes a un ion de un anillo bencénico con 4 hidrógenos. Ver (espectro de masas).

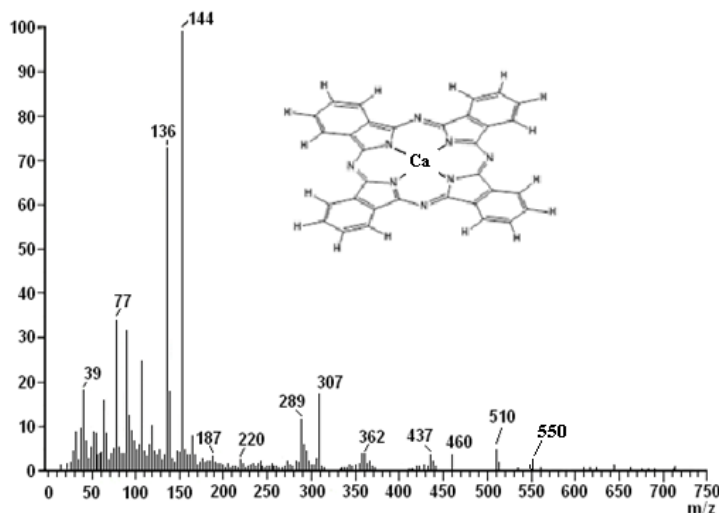


Fig. 15. Espectro de masas de la ftalocianina de calcio muestra el ion molecular que aparece en 550 m/z con una intensidad relativa de 4 %.

3.4 Espectro de Luminiscencia

Los espectros de emisión se obtuvieron usando un aparato de luminiscencia que tiene un laser Yag – Nd como fuente de excitación el cual fue armado en el Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, y calibrado usando materiales inorgánicos convencionales, dio el mismo espectro para dichos materiales que cuando se uso un espectrofluorometro. La muestra de ftalocianina de calcio (CaPc) se excito a una $\lambda = 400\text{nm}$ presenta una banda cercana a 678nm que varía en intensidad conforme varía la temperatura, notándose que a 300 K es muy pequeña, y a 30 K es un poco más grande que a 300 K pero todavía es pequeña, incrementándose conforme aumenta la temperatura, y a 130 K el pico crece tanto que se satura y ya no se nota como pico.

En el en el intervalo aproximado entre 700 y 800 nm se observa una curva con un máximo en 747 nm. Se sigue observando que conforme aumenta la temperatura, los picos aumentan en intensidad luminosa 747 nm crece más sin que llegue a la saturación ^[11,12,13,14,15].

Esto nos indica que luminese este compuesto en parte del visible y del infrarrojo cercano. Ver (espectros de luminiscencia).

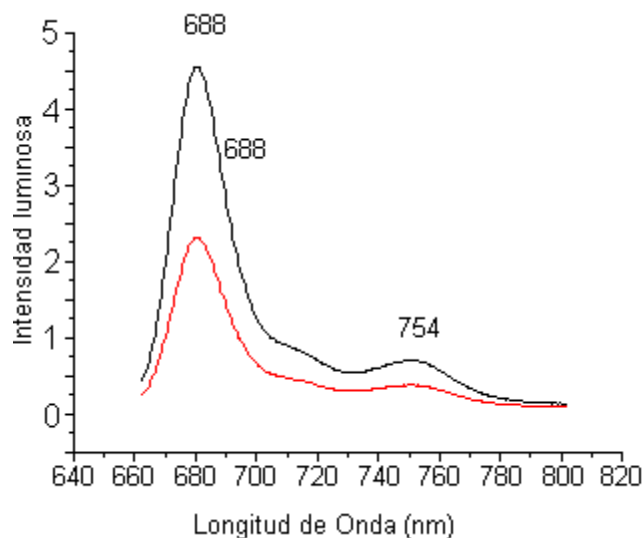


Fig. 16. Espectro de luminiscencia de la ftalocianina de calcio a diferentes temperaturas, notándose que a 300 K la intensidad de emisión es muy pequeña con unos picos en 688 y en 754 nm (curva color rojo), y a 30 K es un poco más grande que a 300 K, donde el pico en 688 crece mucho pero todavía es pequeña (curva color negro).

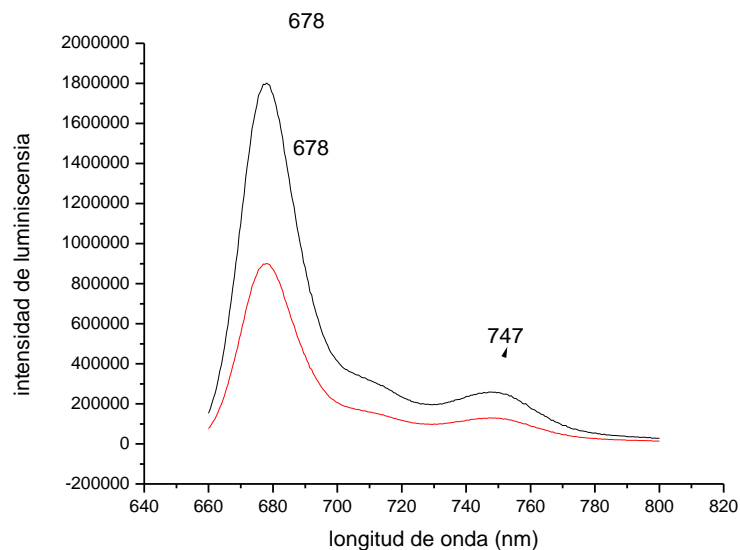


Fig. 17. Espectro de luminiscencia de la ftalocianina de magnesio a diferentes temperaturas, notándose que a 300 K la intensidad de emisión es muy pequeña con unos picos en 678 y en 747 nm (curva color rojo), y a 30 K es un poco más grande que a 300 K, donde el pico en 678 crece mucho pero todavía es pequeña (curva color negro).

3.5 Conducción de corriente eléctrica

Gráficas J-V

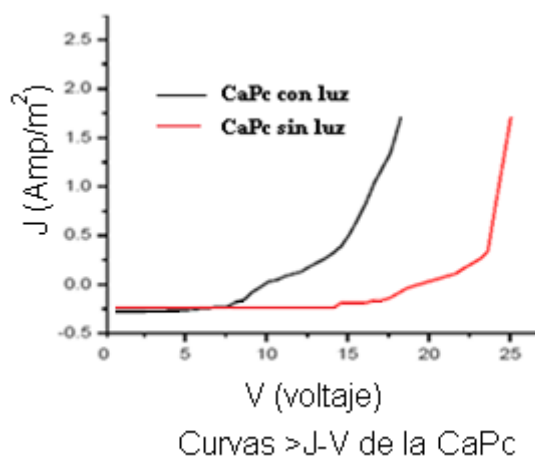


Fig. 18. En esta gráfica se muestra la conducción más rápido cuando hay luz que cuando está en la oscuridad.

La respuesta en corriente al voltaje en las curvas con exposición a la luz es más rápida respecto a las curvas sin luz. La razón de esto puede ser que la luz aumenta la energía de los electrones y provoca que estos se muevan en los enlaces pi (π) de unas moléculas a otras cuando se les aplican voltajes. La energía de los electrones debe ser menor cuando el dispositivo no se expone a la luz.

CONCLUSIONES

1. La obtención de la ftalocianina de calcio (CaPc) se llevo a cabo por ambos métodos como se comprueba con los análisis de UV-Vis, Infrarrojo y masas.
2. La película de ftalocianina muestra luminiscencia en el visible y en el IR cercano, además comparativamente con un trabajo anterior vemos un ligero corrimiento de los máximos de los picos de la λ a menores energías, comparado con la ftalocianina de magnesio, esto se debe al tamaño del radio atómico que hace que el apilamiento entre las moléculas de ftalocianina presenten una mayor separación, además de la cantidad de electrones por tener un nivel mayor, sean mas, provocando unas pequeñas deformaciones en la red. Pero hacen falta más estudios debido a que los espectros no se pudieron obtener con el espectrofluorometro, debido a que se encuentra descompuesto.
3. La película de ftalocianina de calcio (CaPc) muestra una mejor conducción cuando se expone a la luz que cuando esta sin luz. La razón de esto puede ser que la luz aumenta la energía de los electrones y provoca que estos se muevan en los enlaces pi (π) de unas moléculas a otras cuando se les aplica voltaje.

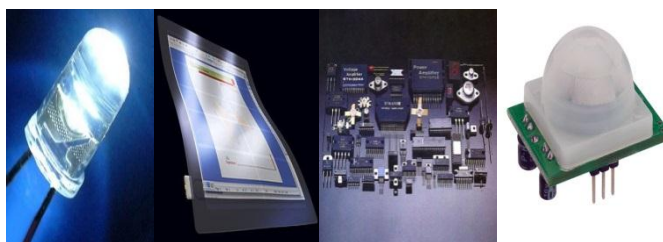
Trabajo futuro:

- Debido al tiempo que se lleva en cada análisis y a que no podemos tener más de seis meses a un estudiante de licenciatura, este trabajo no se ha concluido por lo que se continuara con lo siguiente:
- Se tiene que probar la ftalocianina de calcio (CaPc) como sensor de gas usando unos cristales de cuarzo como resonadores.
- Se harán más corridas de luminiscencia en el INAOE con el espectrofluorómetro a menor intensidad luminosa para comprobar la luminiscencia que sea igual.

APLICACIONES DE LAS FTALOCIANINAS

Las ftalocianinas (Pc's) son materiales de "amplio espectro" aplicables en la fabricación de dispositivos electrónicos u optoelectrónicos como consecuencia de las propiedades semiconductoras y ópticas que poseen. Por esta razón presentan un gran interés científico y tecnológico en campos aplicados, tales como celdas fotovoltaicas, electrocromismo, almacenamiento óptico de datos, sensores químicos, fotosensibilizadores para la terapia fotodinámica del cáncer etc. La relevancia de las ftalocianinas en el área de los materiales moleculares, mayor que la de sus análogos naturales, las porfirinas, radica en su excepcional estabilidad y su fuerte absorción óptica en la zona del rojo, infrarrojo cercano.

Aplicaciones de las ftalocianinas



OLED

ELECTRONICA

SENSOR

Apéndice A

Limpieza de los sustratos

La limpieza de los sustratos se realizo de la siguiente forma:

➤ **Eliminación de grasa en la superficie de los sustratos**

En una solución preparada con xileno, acetona y alcohol isopropílico en proporción (1:1:1) se sumergen las obleas por espacio de 3 minutos manteniendo agitación ultrasónica, posteriormente se enjuagan con agua des-ionizada.

➤ **Eliminación de óxido nativo en la superficie**

Las muestras se introducen en una solución de HF al 10 % por espacio de 1 min. Enjuagando posteriormente con agua des-ionizada.

➤ **Eliminación de compuestos orgánicos**

Se prepara una solución RCA I, con los siguientes reactivos: H_2O , H_2O_2 y NH_4OH , en una proporción de (5:1:1). La oblea se sumerge en una solución caliente a 80 °C por espacio de 20 min. Inmediatamente se enjuaga con agua des-ionizada.

➤ **Eliminación de compuestos inorgánicos**

Se prepara una solución RCA II, con los siguientes reactivos: H_2O , H_2O_2 y NH_4OH , en una proporción de (6:1:1). La oblea se sumerge en una solución caliente a 90 °C por espacio de 20 min. Inmediatamente se enjuaga con agua des-ionizada.

➤ **Eliminación del oxido nativo**

Por último se sumerge en durante 5 segundos para eliminar el óxido nativo. Inmediatamente después se sumerge en metanol.

BIBLIOGRAFÍA

1. **Scientific American**, July 1995.
2. Bradley, R.S., Grace, J.D. and Munro, **Electrical conductivity of phthalocyanine and copper phthalocyanine under high pressure**. D.C. (1962). *Transactions of the Faraday Society*, 58, 776-83.
3. S. F. Alvarado, L. Rossi, P. muller, P. F: Seidler, and W. Riess. **STM-excited electroluminescence and spectroscopy on organic materials for display applications**. <http://www.research.ibm.com/journal/rd/451/alvarado.txt>. 0018-8646/2001/ (C) 2001 IBM.
4. Geert Olbrechts a, Kurt Wostyn a, Koen clays a, Andre persons, Seok Ho Kang e, Kimoon Kim. **Multiphoton fluorescence free hyperpolarizabilities of subphthalocyanines**. *Chemical Physics Letters* 308 1999 173-175.
5. Jun-Hong Chou, Margaret E. Kosal, Hari Singh Nalwa, Neal A. Rakow, and Kenneth S. Suslick. **Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins to Materials Chemistry**. From *The Porphyrin Handbook*, Kadish K.; Smith K.; Guillard R., ed.; Academic Press: New York, 2000; vol. 6, ch. 41, pp. 43-131.
6. Jérôme Brunet, Jean Paul Germain, Alain Pauly, and Jean-Pierre Blanc. **Comparisons Between NO₂-and O₃-Sensing Properties of Phthalocyanines and n-InP Thin Films in Controlled and Noncontrolled Atmospheres**. *IEEE SENSORS JOURNAL*, VOL. 4, NO. 6, DECEMBER 2004 735 ô.
7. AArshak, S. Zleetni and K Arshak. **γ-radiation Sensor Using Optical and Electrical Properties of Manganese Phthalocyanine (MnPc) Thick Film**. *Sensors* 2002, 174-184. *sensors* ISSN 1424-8220. © 2002 by MDPL. <http://www.mdpi.net/sensors>.

8. R. D. Gould and T. S. Shafai. **Conduction in lead phthalocyanine thin films with aluminium electrodes.** *Superficies y Vacío* 9, 226-229, Diciembre 1999.
9. José L. Sosa Sánchez, Alberto Galindo, Dino Gnecco, Sylvain Bernes, George R. Fern, Jack Silver, Arturo Sosa-Sánchez and Raúl G. Enriquez. **Synthesis and characterization of a new (phthalocyaninato)bis(carboxilate) silicon(IV) compound with increased solubility.** *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 2002, 6, 198-202.
10. Hiram I. Beltrán, Raquel Esquivel, Arturo Sosa-Sánchez, José L. Sosa-Sánchez, Herbert Höpfl, Victor Barba, Norberto Farfán, Monica Galicia Garcia, Octavio Olivares-Xometl, and Luis S. Zamudio-Rivera. **Microwave Assisted Stereoselective Synthesis of Cis- Substituted Tin(IV) Phthalocyanine Dicarboxilates. Application as Corrosion Inhibitors.** *Inorg. Chem.* 2004, 43, 3555-3557.
11. Gould, R.D., (1985). **DC electrical measurements on evaporated thin-films of copper phthalocyanine.** *Thin solid films*, 125, 63-69.
12. Gould, R.D. and Shafai, T.S **Conduction in lead phthalocyanine films with aluminium electrodes.** *Thin solid films*, 373, 89-93.
13. Wright J. D., **Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties.** (1989). *Progress in Surface Science*, 31, 1-60
14. Vissenberg, M.C.J.M., **Opto-Electronic Properties of Disordered Organic Semiconductors.** *Disertación Doctoral, Leiden University, Leiden Holanda.*
15. Simmons, J. G., **Conduction in thin dielectric films.** *J. Phys. D*, 4, 613
16. P. Stallinga, **Theory and electrical characterization of organic semiconductors,** *Universidad de Algarbe, P.S., Faro, October 2001, Review February 2004.*
17. S.M. Sze, **Physics of semiconductor devices,** 2nd edition, John Wiley & sons, 1981, ISBN 0-471-05661-8.

18. Kenneth S. Suslick, Neal A. Rakow, Margaret E. Kosal and Jung-Hong Chou. **The materials Chemistry of porphyrins and metalloporphyrins.** *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 4, 407-413 (2000).
19. Magali Estrada Coheto. **Reporte Técnico: Procesos de Control para Tecnología MOS. CINVESTAV- IPN**
20. P. Blood, J.W. Orton, **The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States (Techniques of Physics, Vol 14)** ASIN: 0125286279
21. **Advances in Synthetic Metals, Twenty years of Progress in Science and Technology.** ed. P. Bernier, S. Lefrant and G. Bidan, Elsevier (1999).
22. H.L. Gomes, PhD thesis, **Fabrication and characterization of electronic devices based on poly(3-methylthiophene)**, University of Wales at Bangor, 1993.
23. Sheffield. P. Stallinga, H.L. Gomes, H. Rost, A.B. Holmes, M.G. Harrison, and R.H. Friend. **Electronic levels in MEH-PPV**, ICEL-2 Conference, Accepted for publication in *Synthetic Metals*.
24. Carolina Muñoz. **Síntesis de Ftalocianinas de Elementos Metálicos Pesados usando un Horno de Microondas Monomodal.** Tesis de Licenciatura(2002).
25. S. Forero, P.H. Nguyen, W. Brueetting, M. Schwoerer, **Charge carrier transport in poly(p-phenylenevinylene) light-emitting device**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1769(1999).
26. S. Karg, J. Steiger, and H. von Seggern, **ICEL-2, proceedings**, accepted for publication in *Synthetic Metals* (1999), and references therein.
27. A.S. Sedra, K.C. Smith, **Microelectronic Circuits**, 4th edition, Oxford University Press, New York (1998).

28. Oscar Alonso López **Estudio de la interfase Si-SiO₂ usando capacitores MOS**. Tesis de licenciatura en electrónica.
29. Mariano Aceves Mijares. **Estudio de las propiedades de conducción del dispositivo Al/óxido de silicio rico en silicio/Si, y su posible aplicación a celdas de entrada/salida de circuitos integrados**, tesis de Doctorado. INAOE Diciembre 1996.
30. Héctor Juárez Santiesteban **Propiedades eléctricas y factores de inestabilidad en estructuras MOS**, tesis de Maestría, CIDS-ICUAP.
31. Marco Antonio Ipiña Cabrera. **Atrapamiento y transporte de carga de un solo electrón en SRO**. Tesis de Maestría, INAOE.
32. Guillermo Jiménez de los Santos. **Propiedades eléctricas de semiconductores orgánicos de metalo-ftalocianinas con uso potencial en sensores químicos**. Tesis de Maestría, CIDS-ICUAP.
33. McKeown, N. B., **Phthalocyanine Materials (Synthesis, Structure and Function)**. Cambridge: Cambridge University Press. (1998).
34. H. E. Katz, J. J. Johnson, A. J. Lovinger, and W. Li, *J. Amer. Chem. Soc.* **122**, 7787 (2000).
35. Z. Bao, A. J. Lovinger, and J. Brown, "New Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors," *J. Amer. Chem. Soc.* **120**, 207 (1998)
36. J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, "Organic Electroluminescent Devices," *Science* **273**, 884 (1996).
37. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, "Organic Electroluminescent Diodes," *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1988)
38. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, , "Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers," *Nature* **347**, 539 (1990)