



Instituto de Ciencias

Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores

Posgrado en Dispositivos Semiconductores

**Propiedades ópticas y eléctricas de películas de
ftalocianina de manganeso (MnPc) y alúmina (Al_2O_3), enfocadas a
dispositivos electrónicos**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de Doctor en
Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

M.C. Anayantzi Luna Zempoalteca 219570686

Dirigida por:

Dr. José Álvaro David Hernández de la Luz

Director de Tesis

Dr. Adan Luna Flores

Codirector Externo de Tesis

©BUAP, Abril 2024

Todos los derechos reservados.

Beca Conahcyt No. 626616

Abstract

The aim of this task is to research and utilize organic materials to develop more flexible, efficient, and low-cost electronic technologies. The goal is to overcome the limitations of traditional electronics and open new possibilities in terms of design, efficiency, and applications of these materials in electronic devices for the benefit of the society.

In this research, the focus is on studying and analyzing of films of manganese phthalocyanine (MnPc), which is an organic material from the family of metal phthalocyanines, and typically are p-type semiconductors. These materials exhibit good charge mobility, crucial for efficient conduction of electrons or holes in a material, especially in electronic devices. MnPc stands out for its ability to be deposited at low temperatures, allowing to deposit on flexible substrates, thus expanding its applications to flexible and portable devices.

To deposit MnPc films, a versatile, simple, and low-cost deposition method, known as Spray Pyrolysis, was employed. The characterization results of the films revealed the characteristic fingerprints of this material. Likewise, the same process was carried out to obtain low-temperature alumina (Al_2O_3) films, where alumina is a metallic oxide. These two materials were combined to form a Metal Insulator Semiconductor (MIS) device using gold as the top contact and ITO as the bottom contact.

The resulting MIS structure is Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Au and y Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Ag, fabricated at low temperatures ($< 100^\circ C$). This device underwent a thorough study of its electrical properties to assess its viability as a component for a light-emitting diode (LED). The obtained results supply valuable information on how the MnPc film behaves in a MIS device.

This study contributes to understanding of the properties of organic semiconductor and insulator materials at low temperatures with a low-cost deposition method, paving the way for innovative applications in electronic devices, particularly in the development of efficient and economically practical organic MIS devices and LEDs.

Resumen

El propósito de este trabajo de investigación es estudiar y utilizar materiales orgánicos para el desarrollo de tecnologías electrónicas más flexibles, eficientes y asequibles. El objetivo es superar las limitaciones de la electrónica convencional y abrir nuevas posibilidades en términos de diseño, eficiencia y aplicaciones de estos materiales en dispositivos electrónicos, en beneficio de la sociedad.

En este estudio, nos enfocamos en la investigación y análisis de películas elaboradas con ftalocianina de manganeso (MnPc), un material orgánico perteneciente a la familia de las ftalocianinas metálicas, comúnmente utilizadas como semiconductores tipo p. Estas presentan una movilidad de carga destacada, crucial para la conducción eficiente de electrones o huecos en un material, especialmente en dispositivos electrónicos. La MnPc se distingue por su capacidad de depositarse a bajas temperaturas, lo que facilita su integración con sustratos flexibles, ampliando así sus aplicaciones a dispositivos portátiles.

Para la fabricación de películas de ftalocianina de manganeso, se empleó un método de depósito versátil, sencillo y de bajo costo, conocido como Spray Pirólisis Ultrasónico (SPU). Los resultados de las caracterizaciones de las películas revelaron las huellas digitales características de este material. Asimismo, se llevó a cabo el mismo método para obtener películas de alúmina (Al_2O_3) a bajas temperaturas, siendo la alúmina un óxido metálico. Ambos materiales se combinaron para formar un dispositivo MIS (Metal Aislante Semiconductor) utilizando oro o plata como contacto superior e ITO como contacto inferior.

Las estructuras MIS resultantes son Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Au y Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Ag, fabricadas a bajas temperaturas ($< 100^\circ C$). Esta heteroestructura fue sometido a un exhaustivo estudio de sus propiedades eléctricas con el fin de evaluar su viabilidad como componente para un diodo emisor de luz (LED). Los resultados obtenidos proporcionan información valiosa sobre el comportamiento de la película de MnPc en un dispositivo MIS.

Este estudio contribuirá al entendimiento de las propiedades de los materiales semiconductores orgánicos y aislantes a bajas temperaturas con un método de depósito a bajo costo, abriendo

las puertas a aplicaciones innovadoras en dispositivos electrónicos, especialmente en el desarrollo de dispositivos MIS y LEDs orgánicos eficientes y económicamente viables.

Agradecimientos

Un agradecimiento especial a mis asesores de tesis Dr. José Álvaro David Hernández de la Luz (C.I.D.S, BUAP), Dr. Adan Luna Flores (FIQ, BUAP) por sus consejos, orientación, por sus confianza y apoyo para concluir la presente tesis.

Un agradecimiento especial a CONAHCYT por el apoyo financiero brindado durante estos cuatro años de estudio en el doctorado del posgrado del C.I.D.S., BUAP.

Se agradece a CONACYT-Mujeres Indígenas por el apoyo de complementarios del apoyo 1 y 3 por apoyar mi proceso de doctorado brindándome herramientas necesarias para lograrlo y por concluir mis estudios de posgrado.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por el apoyo otorgado para la conclusión y por la estancia para lograr esta tesis dentro del Programa. Investigación y posgrado y al Proyecto 100145955-VIEP2023.

Agradezco al Posgrado de Semiconductores (CIDS-BUAP) por consentir el desarrollo experimental y por la ayuda necesaria para poder terminar este trabajo.

Agradezco al Dr. Alfredo Benítez Lara por el apoyo brindado para lograr este trabajo de tesis.

Agradezco a los compañeros de trabajo por su ayuda y paciencia.

Le agradezco a dios y a mi familia por su gran apoyo incondicional y por estar conmigo en los buenos y malos momentos.

Índice general

Capítulo 1: Introducción	7
1.1. Introducción	7
1.2 Justificación	10
1.3 Objetivo General	12
1.4 Objetivos Particulares	12
1.5 Organización de Capítulos de Tesis	13
Capítulo 2: Marco Teórico	14
2.1 Ftalocianinas Metálicas	14
2.1.1. Antecedentes	14
2.1.2. Estructura de las ftalocianinas metálicas	16
2.1.3 Propiedades de las ftalocianinas metálicas.....	17
2.1.4 Aplicaciones de las ftalocianinas metálicas	19
2.2. Alúmina (Al_2O_3)	20
2.2.1. Antecedentes	20
2.2.2. Estructuras de la alúmina	21
2.2.3 Propiedades de la alúmina	22
2.2.4 Aplicaciones de la alúmina	22
2.3. Estructura MIS (Metal Aislante Semiconductor).....	23
2.3.1 Teoría.....	23
2.3.2 Mecanismos de conducción	25
Capítulo 3: Técnicas de Caracterización	33
3.1. Espectroscopía de Absorción Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	33
3.2. Espectroscopía Raman	34

3.3. Difracción de Rayos X (XRD)	34
3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	36
3.5. Caracterización Eléctrica.....	36
Capítulo 4: Desarrollo Experimental	38
4.1. Proceso de fabricación de películas de Ftalocianina de MnPc	39
4.2. Proceso de fabricación de películas de Alúmina (Al_2O_3)	41
4.3. Fabricación de estructuras MIS	43
Capítulo 5: Resultados y Discusión	45
5.1. Ftalocianina de Manganeso (MnPc).....	45
5.1.1 Espectroscopía UV/Vis	45
5.1.2 Espectroscopía Raman	47
5.1.3 Difracción de Rayos X	49
5.1.4 Morfología	51
5.2. Alúmina (Al_2O_3)	54
5.2.1. Espectroscopía UV/Vis	54
5.2.2. Difracción de Rayos X	55
5.2.3. Morfología	57
5.3. Dispositivos MIS	63
5.3.1 Caracterización eléctrica	65
Capítulo 6: Conclusiones.....	82
Trabajo a Futuro	83
Índice de Tablas.....	84
Índice de Figuras	84
Bibliografía.....	88

Capítulo 1: Introducción

1.1. Introducción

Los compuestos orgánicos son una categoría de sustancias químicas en las que uno o más átomos de carbono se unen de forma covalente con átomos de otros elementos, como hidrógeno, oxígeno o nitrógeno [1, 2]. A lo largo del tiempo, los compuestos orgánicos han experimentado un significativo desarrollo, desempeñando un papel destacado en diversas disciplinas científicas. Con el objetivo de aplicarlos en campos como las ciencias biológicas, la ciencia de los materiales, la medicina, el almacenamiento de energía y la electrónica orgánica [3, 4].

En la actualidad, los compuestos orgánicos son de gran interés en el campo de la electrónica debido a sus propiedades eléctricas, optoelectrónicas, estructurales y estabilidad química [1-4]. Con aplicaciones en diversas áreas, como; celdas solares, biosensores químicos y biológicos, memorias, OLEDs (del inglés: Organic Light Emitting Diodes) [1, 5-7] y dispositivos electrónicos portátiles [2, 7]. Además, de su aplicación en medicina, biología, química, sistemas de comunicación y almacenamiento de energía e información [2, 5, 8, 9].

Una de sus características de los compuestos orgánicos son sus orbitales de frontera HOMO y LUMO o niveles energéticos (bandas de energía) que sirven para justificar ciertas reacciones químicas o conocer el nivel de energía de un semiconductor orgánico. Estos son los acrónimos de: orbital molecular ocupado de más alta energía (*HOMO* de sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) y orbital molecular no ocupado de más baja energía (*LUMO* de sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), respectivamente. La diferencia de energía entre el HOMO y LUMO se denomina región vacía HOMO-LUMO (del inglés HOMO-LUMO gap) [2-5]. El HOMO es a los semiconductores orgánicos y puntos cuánticos, lo que la banda de valencia es a los semiconductores inorgánicos. La misma analogía existe entre el LUMO y la banda de conducción. La diferencia de energía entre el HOMO y LUMO es la energía de la banda prohibida [3-8], como se muestra en la Figura 1.1.

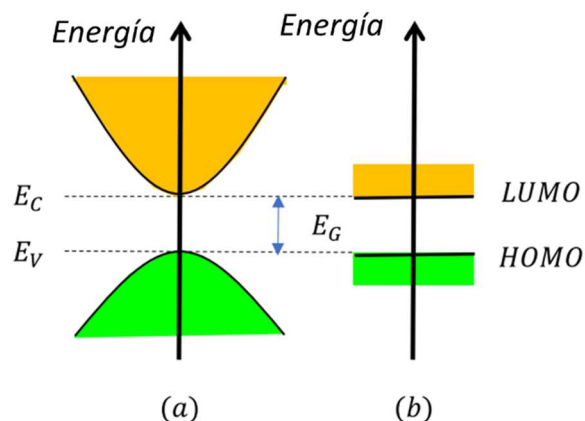


Figura 1.1: Esquema representativo de niveles energéticos en a) Semiconductor inorgánico y b) Semiconductor orgánico.

Entre los compuestos orgánicos más estudiados se encuentran los fullerenos, grafeno, pentaceno, rubreno, polianilina, politiofeno, ftalocianinas, entre otros [7, 10, 11]. Las ftalocianinas (Pcs) son una clase común de compuestos orgánico que han sido el centro de atención durante más de 120 años, desde su descubrimiento accidental por Braum y Tcherniak, desde 1907 [12-14]. En este largo período de tiempo se ha generado un interés constante por comprender sus propiedades físicas y químicas [5, 15].

Las ftalocianinas exhiben diversas propiedades importantes que las distinguen de otros materiales, como su alta pureza (que se logra fácilmente gracias a su capacidad de cristalización y sublimación), su notable estabilidad térmica y química, así como propiedades ópticas atractivas lo que resulta una notable absorción en las regiones del rojo y azul del espectro electromagnético, generando así pigmentos azules de extrema pureza. Además, de su amplia gama de compuestos disponibles, con más de 70 combinaciones de Pcs con elementos de la tabla periódica que se conocen actualmente [13-17].

Estas características han llevado a las Pcs a ser aplicadas como tintes azules y verdes, como pigmentos para colorear plásticos y superficies metálicas, tintes para ropa, y como catalizadores en la industria petrolera [18, 19]. Por otro lado, existen dos tipos de Pcs; las ftalocianinas metálicas (MPcs) y las no metálicas, las primeras están formadas por un ion metálico lo que les permite tener un mayor transporte de carga eléctrica en comparación con las segundas que están formadas por iones no metálicos [20]. En los últimos años, han surgido nuevas aplicaciones para las MPcs gracias a sus propiedades semiconductoras. Entre estas

aplicaciones se encuentra su uso ampliamente extendido en la electrónica como semiconductores tipo n o p, lo que ha permitido la creación de dispositivos fotovoltaicos [13, 16, 21], fotodetectores [22], transistores orgánicos [13,23], dispositivos electroluminiscentes orgánicos [23-25] y sensores [25, 26]. Debido a su relevancia en el campo de la electrónica, el conocimiento detallado de las propiedades ópticas y eléctricas de las MPcs es de suma importancia, contribuyendo a la mejor comprensión de su estructura molecular y de sus propiedades físico-químicas, para lograr dispositivos más eficientes basados en MPcs [27, 28].

Entre las ftalocianinas metálicas más estudiadas en dispositivos electrónicos orgánicos se encuentran la ftalocianina de zinc (ZnPc), ftalocianina de cobre (CuPc), ftalocianina de estaño (SnPc), ftalocianina de aluminio (AlPc) y la ftalocianina de vanadio (OVPC) [32, 42-46]. Una MPc de gran interés para este trabajo es la ftalocianina de manganeso (MnPc), debido a que presenta diferentes estados de oxidación del ion central de manganeso (Mn), que van desde el Mn I a Mn IV, por lo que ofrece un interesante comportamiento electro-químico [29], por ejemplo, ser utilizado en catalizadores de blanqueo para aplicaciones de lavandería [19]. Por otro lado, en la literatura se han reportado que presenta algunas características excepcionales, como la participación de los orbitales 3d de la configuración electrónica del manganeso en los estados electrónicos moleculares cercanos a la energía de Fermi, lo que mejora sus propiedades eléctricas. Por otra parte, la MnPc se diferencia de otras MPcs ya que presenta un menor potencial de ionización, una mayor afinidad electrónica, un menor band gap y una menor energía de enlace excitónica [30-35] haciéndola atractiva para su uso como película semiconductor.

Algunas técnicas de depósito para la MnPc son; CVD (del inglés: chemical vapor deposition) y evaporización [36-40]. Sin embargo, hay muy pocos reportes en la literatura con técnicas de depósito de bajo costo como la sublimación [20, 41], y ningún reporte mediante la técnica de depósito de Spray Pirólisis Ultrasónico (SPU). Además, las temperaturas de depósito reportadas hasta el momento son mayores a 200°C [20, 36-41], por lo que hay un nicho importante de investigación en el desarrollo de dispositivos orgánicos depositados por SPU con temperaturas menores a los 200 °C.

Por otra parte, un óxido metálico de gran interés en este trabajo es la Alúmina (Al_2O_3), un dieléctrico ampliamente estudiado en el campo de la electrónica. El cual posee propiedades

únicas como; estabilidad térmica, resistencia al desgaste, estabilidad química, dureza, entre otras. Con una amplia gama de aplicaciones como la aviación, la biomedicina, la industria eléctrica y electrónica, debido a la mejora constante en sus propiedades ópticas y electrónicas. Por lo tanto, otro objetivo del trabajo es depositar la alúmina para ser utilizada como un material aislante en dispositivos MIS. La técnica de Spray Pirólisis Ultrasónico a baja temperatura fue usada para depositar la película y determinar sus propiedades ópticas y eléctricas.

Por lo anterior, en este trabajo se estudiarán las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de las películas de ftalocianina de manganeso (MnPc) y alúmina (Al_2O_3) depositadas por la técnica de Spray Pirólisis Ultrasónico (SPU) a baja temperatura, para su incorporación en la fabricación de estructuras MIS, se analizarán para su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos orgánicos como: sensores y diodos emisores de luz orgánicos (del inglés: Organics Lightg Emition Diodes, OLEDs), contribuyendo al desarrollo tecnológico de la electrónica orgánica de bajo costo y bajas temperaturas.

1.2 Justificación

Las ftalocianinas metálicas resultan atractivas para dispositivos electrónicos gracias a su singular conductividad eléctrica y semiconductividad, elementos esenciales en la funcionalidad de transistores y sensores. Su durabilidad, respaldada por una estabilidad química robusta, las posiciona como componentes de larga duración. En el ámbito de la electrónica molecular, su versatilidad en la síntesis permite ajustar la estructura según necesidades específicas, encontrando aplicación en optoelectrónica, como en tecnologías OLEDs, así como en sensores electrónicos [31-43].

Recientemente, se ha incrementado el interés en la investigación de ftalocianinas metálicas en la electrónica orgánica moderna debido a sus sólidas propiedades foto-físicas y electro-físicas [15, 42-44]. Aunque se conocen bien las propiedades de estas ftalocianinas, existen escasos estudios sobre la ftalocianina de hierro (FePc) y la ftalocianina de manganeso (MnPc) en el ámbito de la electrónica [32, 45, 46]. La MnPc puede ser una fuente generadora de huecos útil

como capa de inyección en diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), aprovechando su alta movilidad de huecos (ver Tabla 1.1) [33, 47].

La ftalocianina de manganeso, con su distintiva conductividad y semiconductividad, se destaca aún más. Su integración eficiente en procesos convencionales es crucial, al igual que su estabilidad química a largo plazo para aplicaciones en dispositivos electrónicos. Se utiliza en optoelectrónica, en sensores y tiene el potencial de aplicarse en dispositivos energéticos, como baterías o celdas solares [32-44].

En conclusión, tanto las ftalocianinas metálicas como la de manganeso ofrecen oportunidades significativas para innovar en tecnología electrónica, aprovechando sus propiedades únicas y contribuyendo al desarrollo de soluciones más eficientes y sostenibles. En este contexto, una investigación exhaustiva de sus propiedades ópticas, estructurales y eléctricas resulta de gran interés para mejorar el rendimiento de dispositivos optoelectrónicos orgánicos. La propuesta de tesis doctoral se centra en investigar las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas de las películas de MnPc y Al₂O₃ depositadas mediante la técnica económica de Spray Pirólisis Ultrasónico a temperaturas menores a 200°C. El objetivo es utilizarlas en sustratos flexibles y potencialmente como material semiconductor en estructuras MIS, contribuyendo así al desarrollo de dispositivos orgánicos para electrónica flexible [34-46].

Tabla 1.1.- Movilidades de huecos de algunas ftalocianinas metálicas [33,47]

MPcs	μ_h (cm²/V - s)
MnPc	0.7
CoPc	0.5
CuPc	0.45
FePc	0.6
NiPc	0.15

1.3 Objetivo General

Obtener películas de ftalocianina de manganeso (MnPc) y alúmina (Al_2O_3) y estudiar las propiedades ópticas y eléctricas para su posible aplicación en dispositivos electrónicos.

1.4 Objetivos Particulares

- Obtener películas de MnPc mediante Spray Pirólisis Ultrasónico.
- Realizar las caracterizaciones ópticas, estructurales y morfológicas de las películas de MnPc.
- Analizar las propiedades ópticas y morfológicas de las películas de MnPc.
- Obtener películas de Al_2O_3 mediante la técnica de Spray Pirólisis Ultrasónico.
- Realizar las caracterizaciones ópticas, estructurales y morfológicas de las películas de Al_2O_3 .
- Fabricar estructuras MIS (Vidrio Corning/ ITO/ MnPc/ Al_2O_3 /Ag o Au) y depositar los contactos de oro y plata.
- Caracterizar eléctricamente los dispositivos MIS construidos con las películas de MnPc y Al_2O_3 .
- Analizar las propiedades eléctricas de los dispositivos con películas de MnPc y Al_2O_3 .

1.5 Organización de Capítulos de Tesis

El Capítulo 1 proporciona una introducción del tema de la presente tesis, incluyendo los objetivos y la justificación del trabajo. Aquí se establece el contexto y se presenta una visión general del alcance de la investigación.

En el Capítulo 2, se presenta el marco teórico, que comienza con una breve introducción a las propiedades de los materiales clave de esta investigación, MnPc y Al_2O_3 . Además, se aborda el funcionamiento y las características de la estructura metal-aislante-semiconductor (MIS), que desempeña un papel fundamental en este estudio.

El Capítulo 3 describe, de manera concisa las técnicas físicas, químicas y eléctricas utilizadas en el desarrollo de esta investigación. Esto proporciona una comprensión básica de las herramientas y métodos empleados en la caracterización de los materiales y dispositivos.

En el Capítulo 4, se muestra el procedimiento experimental para la obtención de películas de la ftalocianina de manganeso y de alúmina, así como la fabricación de dispositivos MIS. Esto brinda una visión completa de cómo se llevaron a cabo las etapas de desarrollo de la investigación.

El Capítulo 5 se dedica a los resultados, análisis y la discusión de los resultados obtenidos en relación con las películas de MnPc, Al_2O_3 y las curvas eléctricas de los dispositivos MIS. Aquí se profundiza en la interpretación de los datos y se discuten los resultados obtenidos.

El Capítulo 6 ofrece las conclusiones de esta tesis, a partir del análisis y discusión de los resultados, resaltando las contribuciones de la investigación de este trabajo. Este capítulo cierra de manera concisa el trabajo de tesis.

Capítulo 2: Marco Teórico

2.1 Ftalocianinas Metálicas

2.1.1. Antecedentes

Las ftalocianinas metálicas están formadas por un ion metálico conjugado en la parte central de la periferia de la ftalocianina. Por lo que sus propiedades eléctricas, ópticas, químicas y térmicas han sido ampliamente estudiadas durante más de un siglo, atrayendo la atención en su investigación debido a los electrones que presenta en su periferia de la Pc con el ion metálico [48]. Además de su inercia química y estabilidad térmica en contraste con las ftalocianinas no metálicas, ampliando su campo de investigación y su utilidad en el campo de la tecnología.

Este largo período de tiempo de estudio se puede dividir en distintos hitos significativos como se muestra en la Tabla 2.1. Después del descubrimiento de la ftalocianina por Braun y Tchermiak en 1907, la ftalocianina tuvo un crecimiento voraz para conocer sus propiedades y ser utilizada en la sociedad. Como consecuencia, en las décadas de 1930-1940 se realizaron los primeros estudios de ftalocianinas metálicas (NiPc, CuPc y PtPc) mediante rayos X, realizados por el profesor J. Monteath Robertson e investigadores [49]. Demostrando que las ftalocianinas metálicas presentan una forma monolítica con grupos espaciales de $P2/a$, con dos moléculas por unidad de celda, con una simetría central [49]. También mostrando propiedades físicas interesantes, posteriormente descritas.

Los espectros de rayos X, fases cristalinas, espectros de absorción, propiedades magnéticas, propiedades catalíticas, oxidación y reducción, fotoconductividad, propiedades semiconductoras, solubilidad, propiedades dieléctricas y fotoquímicas fueron estudiados desde las décadas de 1930-1950. Desde entonces han sido sintetizadas más de 45 MPcs con elementos de los grupos de la tabla periódica [49]. Mas adelante, en la década de 1960 y 1970 se comenzó el estudio de las propiedades eléctricas de las ftalocianinas metálicas para su posible aplicación en dispositivos electrónicos como diodos, fotodetectores y sensores [50].

Tabla 2.1: Línea de tiempo de los sucesos que han tenido las ftalocianinas [49, 51]

Año	Sucesos
1907	Descubrimiento accidental de la ftalocianina, por Braun y Tcherniak.
1927	Diesbach y Von der Weid descubren la ftalocianina de Cobre (II).
1928	Descubrimiento de ftalocianina de hierro en Scottish Dyes.
1934	Primer uso del nombre "ftalocianina" por Linstead.
1935	Determinación por rayos X de la estructura de la H ₂ Pc, propuesta por Robertson. Producción industrial de CuPc por la Imperial Chemical Industries (ICI).
1936	Primera ftalocianina doble: Pc ₂ Sn. Producción a escala industrial de la CuPc por I.G. Farbenindustrie, Ludwigshafen. Aplicación de las ftalocianinas en catálisis para la formación de oxígeno e hidrógeno molecular.
1937	Du Pont produce industrialmente la CuPc.
1949	Standard Ultramarine & Colour Company empiezan la producción de CuPc.
1950	Muller y Melmud reportaron la primera imagen directa de una molécula de CuPc utilizando Microscopía de campo de emisión (Field Emission microscopy, FEM). Primera funcionalización con grupos sulfónicos a una MPc por Baumann y Fukada.
1965	Síntesis de la primera tetrasulfoftalocianina metálica.
1973	Estructura electrónica de MPc asignada por Schaffer.
1982	Simón, sintetizó el primer cristal líquido a partir de alcoximetil-ftalocianina de cobre.
1985	Ben-Hur y Rosent Hal realizan los primeros estudios sobre ftalocianinas como fotosensibilizadores.
1986	Síntesis de Pc acoplada a éteres corona.
1993	Kobayashy e Isoda reportaron las primeras imágenes de la CuPc mediante Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM).
1997	Síntesis de la ftalocianina de zinc con grupos terbutilo, un macrociclo soluble, obtenido por trabajos independientes Lier y Torres.

2.1.2. Estructura de las ftalocianinas metálicas

Las ftalocianinas son complejos organometálicos planos formados por la unión de cuatro unidades de isoindol mediante un anillo de átomos de nitrógeno. Estos compuestos pueden incorporar dos hidrógenos, creando ftalocianina libre de metales (H_2Pc), o incluyendo un átomo de metal de transición en el centro de su estructura de anillo, lo que resulta en las ftalocianinas metálicas (MPcs) [51], como se muestra en la Figura 2.1.

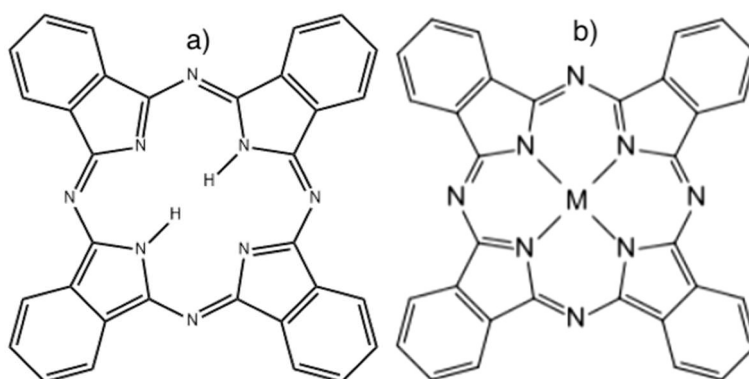


Figura 2.1: a) Ftalocianina de hidrógeno (H_2Pc) y b) Ftalocianina metálica (MPc) [51].

Su fórmula química es $(C_8H_4N_2)_4M = MPc$, donde M representa el ion metálico. Las ftalocianinas metálicas poseen una geometría bidimensional y un sistema de anillos compuesto por 18 electrones π , que incluyen dos enlaces covalentes y dos enlaces de coordinación, con un centro metálico o metaloide [52, 53].

La versatilidad de estos compuestos es asombrosa, ya que existe la posibilidad de utilizar más de 70 iones metálicos centrales y 16 sitios reactivos en las posiciones periféricas y de bahía. Además, los cationes metálicos trivalentes y tetravalentes permiten la introducción de sustituyentes axiales, lo que proporciona un control adicional para ajustar las propiedades de los materiales. La elección del metal y la inclusión de grupos de funcionalización en las posiciones periféricas, de bahía o axiales pueden influir significativamente en las propiedades físicas y químicas de las MPcs, permitiendo la adaptación de materiales específicos (ver Figura 2.2) [52-54]. Su capacidad de sintonización sintética, combinada con una destacada estabilidad química y térmica, así como amplias secciones transversales ópticas, y propiedades eléctricas

región visible del espectro ha permitido la aplicación de estas sustancias en tintas y pigmentos para textiles [60, 64], además de establecer una huella característica de este material. La mayoría de las aplicaciones de las ftalocianinas metálicas se benefician de sus propiedades ópticas particulares, especialmente de la banda Q, que se puede sintonizar con gran sensibilidad mediante sustituciones periféricas apropiadas [63, 64].

Por otra parte, las moléculas de ftalocianina metálicas tienden a ordenarse en fases cristalinas debido al apilamiento de los anillos aromáticos. Las fuerzas atractivas entre estos anillos, como las interacciones $\pi - \pi$ y los puentes de hidrógeno, facilitan la formación de diferentes tipos de estructuras que dependen en gran medida de los sustituyentes en el macrociclo, la orientación y el espaciado de las moléculas, entre sí [56, 65]. Estas fases cristalinas presentan propiedades semiconductoras, lo que las hace útiles en procesos optoelectrónicos. Por lo tanto, es esencial comprender la orientación de los microciclos permitiéndonos entender las propiedades de los materiales e identificar su potencial aplicación [66, 67].

La orientación de los microciclos es una característica importante para las ftalocianinas metálicas y no metálicas. Los primeros estudios de la orientación de los microciclos fueron descubiertos por George Von Susich, y posteriormente, Robertson publicó la estructura de los cristales de ftalocianina a partir del análisis de difracción de rayos X [68] para las ftalocianinas de H_2Pc y $CuPc$. En la actualidad, la ftalocianina metálica presenta una estructura cristalina monoclinica, aunque se ha informado sobre la existencia de ciertos planos cristalinos que son conocidos por las fichas cristalográficas y diversos estudios realizados.

Algunas ftalocianinas metálicas presentan diferentes modificaciones en su fase cristalina denominadas por las letras griegas (α , β , δ y ϵ), de las cuales α y β son las más conocidas y comunes para $CuPc$ y $LiPc$. La primera estructura en formarse fue la monoclinica, en la que las moléculas se apilan linealmente para formar una columna con un espacio intermolecular de 3.73 Å, usualmente la mayoría de las ftalocianinas metálicas presentan esta estructura [56-66]. Rara vez, puede formarse una segunda forma estructural llamada triclinica, que se obtiene a baja presión y alta temperatura, y en esta disposición, las moléculas se ubican alternadamente dentro de una columna, como es el caso de $PbPc$ [68]. Las propiedades vibratorias de las ftalocianinas metálicas pueden describir los cambios en la configuración del macrociclo de una

MPc como resultado de grupos sustituyentes o grandes metales centrales, lo que permite comprender la orientación y la estructura de empaquetamiento de las moléculas de MPc [68].

2.1.4 Aplicaciones de las ftalocianinas metálicas

Las ftalocianinas metálicas ofrecen una amplia gama de aplicaciones prometedoras en diversos sectores de la tecnología, gracias a sus excepcionales cualidades y propiedades físicas y químicas. Inicialmente se usaron en la fabricación de pigmentos, sensores, catalizadores, posteriormente en sensores, electrodos, dispositivos semiconductores, fotocatalizadores y celdas solares orgánicas. Además, se emplean en otros campos, como el proceso catalítico de oxidación de mercaptanos en fracciones de gasolina del petróleo [69], además de derivados de FePc que actúan como desodorantes en la eliminación de olores y como sensibilizadores en la terapia fotodinámica de tumores [68, 69, 70].

2.1.5 Ftalocianina de Manganeso

La ftalocianina de manganeso (MnPc) es un compuesto que está formado por un ion metálico central de manganeso (Mn II), lo que la convierte en un miembro de la familia de las ftalocianinas metálicas. Con una fórmula química de $C_{32}H_{16}MnN_8$ [70-72], compartiendo muchas propiedades típicas de las ftalocianinas metálicas obtenidas por técnicas como evaporación y CVD [73, 74].

La ftalocianina de manganeso es un compuesto interesante debido a sus particulares propiedades electrónicas y magnéticas en el bulto del sustrato [75-78]. Poseyendo un inusual estado de spin del ion central de Mn (II) igual a $S = 3/2$, siendo una consecuencia de tres electrones impares 3d en los niveles Mn 3d, lo cual se encuentra cerca del potencial químico. En general el comportamiento de las propiedades electrónicas de los electrones 3d en la MnPc aportan un rol especial en el grupo de las ftalocianinas metálicas de transición. Por lo que la energía de la banda prohibida entre los orbitales moleculares ocupados y desocupados de la MnPc es pequeño en comparación con otras ftalocianinas metálicas de transición, además de

su potencial de ionización, sin embargo, presenta una mayor afinidad electrónica con respecto a las demás ftalocianinas metálicas de transición [79-81]. Estas características las hacen únicas ya que pueden aprovecharse para sintetizar nuevos compuestos con una variedad de aplicaciones en diferentes campos tecnológicos.

Algunas aplicaciones son como pigmento en la industria textil [82], en el campo de la electrónica, medicina, la administración de fármacos y la catálisis [83, 84]. Debido a sus propiedades foto-físicas, electroquímicas y eléctricas, así como su capacidad para formar complejos con otras moléculas [85]. Así mismo, ha sido aplicado como un fotosensibilizador en terapia fotodinámica, como fotocatalizador en síntesis orgánica, como catalizador de blanqueo en lavandería y como material luminiscente en dispositivos optoelectrónicos [86]. También, ha demostrado ser útil como agente de contraste en imágenes médicas y como sonda fluorescente en ensayos bioquímicos [85, 86]. Por lo que su estudio es de gran interés en el desarrollo tecnológico.

2.2. Alúmina (Al_2O_3)

2.2.1. Antecedentes

La historia de la alúmina está intrínsecamente ligada a la del alumbre, de donde deriva su nombre. El alumbre es un compuesto de bisulfato de aluminio y potasio ($K Al (SO_4)_2, 12H_2O$) que se forma en regiones con suelos esquistosos o arcillosos cuando entran en contacto con ácido sulfúrico, a menudo como resultado de minerales sulfurados o la presencia de humo volcánico y gasolina [87-89]. El alumbre era conocido por diversas civilizaciones a lo largo de la historia, incluyendo sumerios, egipcios, griegos y romanos, quienes lo utilizaban en una amplia variedad de aplicaciones. Entre sus usos se incluyen propiedades astringentes (como medicamento para detener el flujo de sangre), mordientes para teñir lana, bronceadores para la piel, productos antiinflamatorios, sustancias cicatrizantes, antitranspirantes, productos antidiarreicos, agentes para el embalsamamiento, e incluso como ignífugo para la madera [87-90]. La siguiente Tabla 2.2 ilustra el desarrollo de la alúmina [88].

Tabla 2.2: Línea de tiempo de los sucesos que ha tenido la alúmina [88].

Año	Antecedentes
1754	Malgrat aisló por primera vez la alúmina extrayéndola de arcilla natural mediante el uso de ácido sulfúrico.
1761	La palabra alúmina” fue acuñada por primera vez para referirse a esta sustancia por Guyton de Morveau.
1860	La fabricación de alúmina comenzó en el sur de Francia a través del proceso Sainte-Claire Deville. Este proceso implicaba el tratamiento de la bauxita con carbonato de sodio, seguido de la precipitación del hidrato de alúmina.
1886	Auguste Héroult en Francia y Charles Hall en Estados Unidos desarrollaron el proceso de electrolización de la alúmina, permitiendo la conversión de la alúmina en aluminio.
1888	El austriaco Karl Bayer mejoró significativamente el proceso de extracción de alúmina a partir de la bauxita. El proceso Bayer sigue siendo el método más utilizado en la fabricación de alúmina.

A medida que se avanzaba en el campo de la fabricación de alúmina, también se iban descubriendo nuevas formas naturales de este material. Algunas de estas formas incluyen el corindón (descubierto en 1799), la diáspora (en 1801), la gibbsita (en 1820), la bohemita (en 1924), la bayerita (en 1925) y la norstrandita (en 1956). La gibbsita, en particular, desempeñó un papel crucial al ser la primera forma de alúmina que reemplazó el uso del alumbre en la industria papelera y en el proceso de tratamiento de agua [88-90].

2.2.2. Estructuras de la alúmina

La forma más común de óxido de aluminio se conoce como corindón y constituye una forma termodinámica estable [88, 91]. Los aniones de oxígeno forman prácticamente una estructura hexagonal compacta con cationes de aluminio llenando dos tercios de los intersticios octaédricos. Cada centro de cationes Al^{3+} adopta una configuración octaédrica. En términos de cristalografía, el corindón adopta una red trigonal de Bravais con un grupo espacial de R-3c (número 167 en las Tablas Internacionales). Su celda primitiva contiene dos unidades de la fórmula de óxido de aluminio. El óxido de aluminio también existe en otras fases, incluyendo las

fases γ y η , la fase monoclinica θ , la fase hexagonal χ , la fase ortorrómbica κ y la fase δ , que puede ser tetragonal u ortorrómbica. Cada una de ellas presenta una estructura y propiedades cristalinas únicas [91].

2.2.3 Propiedades de la alúmina

La alúmina comparte propiedades químicas y físicas idénticas al corindón natural. Que es un material extremadamente duro, superado solo por el diamante y algunas sustancias sintéticas como el carborundo y el carburo de silicio. Esta notable dureza la convierte en un material abrasivo de gran utilidad. Otra propiedad destacada de la alúmina es su alto punto de fusión, que supera los 2000°C (3632 F), lo que la hace valiosa como material refractario y para revestir hornos especiales [87-89]. La alúmina de alta pureza (99,7%) utilizada en la industria cerámica exhibe excelentes propiedades mecánicas, químicas y eléctricas. Su inercia química y resistencia a la corrosión la hace adecuada para entornos químicos hostiles. Además, su capacidad para conducir el calor la convierte en una elección valiosa en aplicaciones de disipación de calor. Sus excepcionales propiedades dieléctricas y su capacidad para soportar cambios bruscos de temperatura la convierten en una elección destacada como material aislante. La alúmina también se utiliza en aplicaciones ópticas debido a su transparencia en ciertas longitudes de onda de la luz [89-92].

2.2.4 Aplicaciones de la alúmina

La alúmina se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones debido a sus propiedades únicas. En el ámbito de las comunicaciones, se emplea en frecuencias muy altas (UHF) como material aislante. La alúmina de alta pureza cocida a temperaturas superiores a 1600°C se utiliza en dispositivos como tubos transmisores de televisión o satélite, así como en generadores de microondas para calefacción y potentes láseres [92]. En la industria electrónica, la alúmina desempeña un papel esencial en la fabricación de componentes pasivos, como interconexiones, resistencias y capacitores. Sus usos se extienden a aplicaciones específicas, como sustratos

para circuitos híbridos, circuitos de interconexión multicapa, materiales para condensadores tipo II y resonadores de hiperefrecuencia utilizados en dispositivos como teléfonos móviles [89, 92, 93].

Gracias a sus excepcionales propiedades mecánicas, las cerámicas a base de alúmina son cada vez más populares como sustitutos en diversas aplicaciones [89]. Así mismo, la alúmina es apreciada por su inercia química, excelente resistencia al desgaste y capacidad para obtener un alto acabado superficial a través del pulido. Estas cualidades la convierten en un material biomédico útil, utilizado en reemplazos de articulaciones artificiales, implantes dentales y espaciadores óseos. En el ámbito de la salud auditiva, se emplea en implantes cocleares para personas con discapacidad auditiva. Además, en el sector de instrumentos médicos, se utiliza en la fabricación de tubos médicos y otros dispositivos científicos y médicos [88-93]. Por lo que la alúmina con su versatilidad y excelentes propiedades desempeña un papel crucial en diversas industrias y aplicaciones.

2.3. Estructura MIS (Metal Aislante Semiconductor)

2.3.1 Teoría

El MIS se compone de una capa de metal, aislante y semiconductor. Un aislante es aquel que separa el metal del semiconductor, permitiendo así la creación de un campo eléctrico en la unión de ambos materiales. Esta estructura es ampliamente utilizada en la fabricación de dispositivos electrónicos, especialmente en la producción de circuitos integrados, la estructura MIS se muestra en la Figura 2.3.

Cuando a una estructura MIS se le aplica un voltaje negativo en la compuerta del metal con respecto al sustrato del semiconductor (donde el semiconductor es un material tipo p), las cargas negativas estarán en el metal y el campo eléctrico tendrá una dirección del semiconductor al metal, o de positivo a negativo generando una fuerza en los portadores mayoritarios de huecos en la interfaz del aislante-semiconductor, formando una capa de excesos de huecos en esta interfaz. A la capa de excesos de huecos se le conoce como capa de acumulación [94].

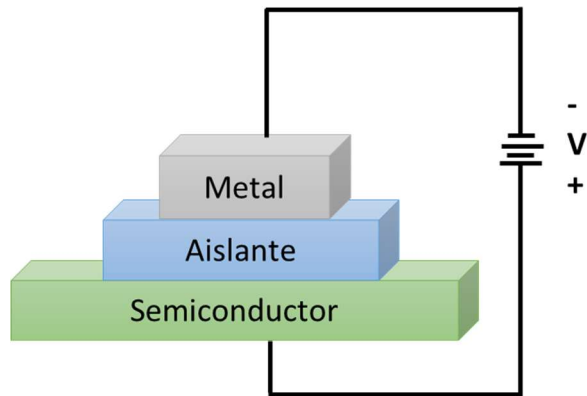


Figura 2.3: Estructura MIS [94].

Por otro lado, cuando se invierte el campo eléctrico en la compuerta a positivo, existe ahora una carga positiva en la compuerta metálica, donde el campo eléctrico tendrá una dirección opuesta que va desde el metal hacia el semiconductor formando una fuerza de portadores mayoritarios de electrones en la interfaz del aislante-semiconductor creándose una capa de excesos de electrones en esta interfaz. A la capa de excesos de electrones se le llama capa de inversión [94]. Este comportamiento se puede ver por medio de un diagrama de bandas donde se observa el comportamiento de estos portadores mayoritarios de electrones y huecos al aplicar un voltaje en la estructura MIS [95].

En la Figura 2.4 (a) muestra el caso ideal cuando se aplica un voltaje cero en todo el dispositivo MIS. Las bandas de energía en el semiconductor son planas, lo que indica que no existe carga neta en el semiconductor. Esta condición es conocida como banda plana [96].

En la Figura 2.4 (b) muestra el diagrama de bandas de energía para el caso en que se aplica un voltaje negativo a la compuerta. El borde de la banda de valencia está más cerca del nivel de Fermi en la interfaz aislante-semiconductor que, en el volumen del material, lo que implica que hay una acumulación de huecos. La superficie del semiconductor parece ser más tipo p que el volumen del material. El nivel de Fermi es una constante en el semiconductor ya que el sistema MIS al estar en equilibrio térmico no habrá corriente a través del aislante [97].

En la Figura 2.4 (c) muestra el diagrama de bandas de energía del sistema MIS cuando se aplica un voltaje positivo a la compuerta donde los bordes de las bandas de conducción y valencia se doblan como se muestra en la figura, lo que indica una región de carga espacial

similar a la de una unión pn. La banda de conducción y los niveles intrínsecos de Fermi se acercan al nivel de Fermi [96], la superficie muestra deserción de portadores mayoritarios huecos. Al incrementar aún más el voltaje positivo iniciamos en la superficie del semiconductor la inversión, donde portadores minoritarios electrones estarán en la superficie del semiconductor.

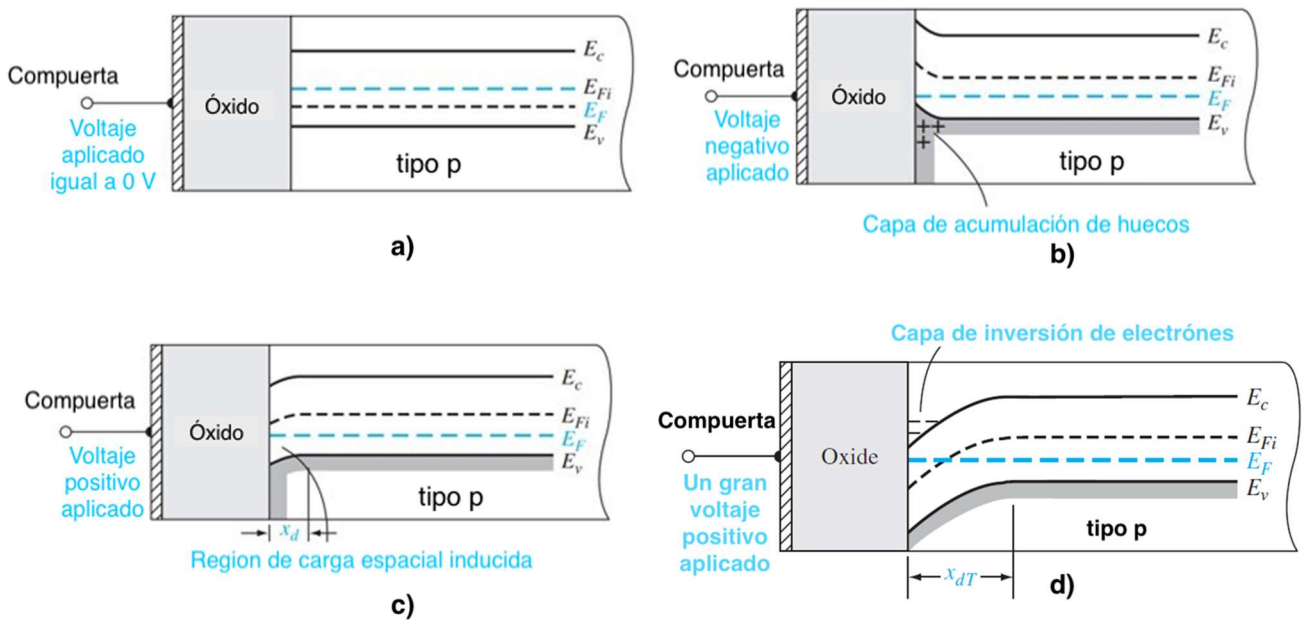


Figura 2.4: Diagrama de bandas de una estructura MIS semiconductor tipo p [94-97].

2.3.2 Mecanismos de conducción de corriente

Para estudiar las propiedades eléctricas de las estructuras MIS se hace un análisis de las curvas I-V y C-V con el objetivo de identificar los mecanismos de conducción, atrapamiento de carga, concentración de impurezas, capacitancia y tiempo de generación. Por ello, es indispensable entender las características de cada uno de estos mecanismos, como se describe a continuación.

Mecanismo de conducción de corriente limitada de carga espacial (SCLC)

El mecanismo de conducción de corriente limitada de carga espacial (SCLC) está dominada por trampas, constituyéndose por tres regiones: la región óhmica, la región de Child's y la región de incremento de corriente [98]. Este mecanismo se identifica fácilmente cuando se observa una reducción del campo en la conducción óhmica, seguida de la ley de potencia, que depende de la densidad de corriente observándose el incremento del campo [98-100]. En la región donde el campo es menor, el mecanismo de conducción está dominado por electrones libres generados térmicamente en la película del aislante. Cuando el campo excede el voltaje de inicio de acuerdo con la ley de Child's, la densidad de electrones inyectados en los electrodos excede la concentración de equilibrio dominando la conducción [101].

La $I \propto V$ de la región es conocida como región de SCLC sin trampa, mientras que la tercera región a menudo se denomina región de SCLC con trampa. Por lo tanto, la probabilidad de conducción SCLC suele ser mayor si al electrodo se le inyectan portadores [98]. Según la teoría SCLC [100], para el caso simple de un nivel de captura discreto, la densidad de corriente para el incremento del campo viene dada por la ecuación (2.1) [102].

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_i \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (2.1)$$

Tunelamiento Fowler-Nordheim (F-N)

Un campo eléctrico elevado puede producir un Tunelamiento de Fowler-Nordheim (F-N), además de túneles directos a través del aislante. Generalmente, el Tunelamiento directo es dominante en aislante con espesores menores a 3 nm, mientras que el túnelamiento F-N suele ser más dominante en aislantes con espesores grandes [94], por lo que ha sido bien aceptado como mecanismo de cambio de carga [100]. Las Figuras 2.5 y 2.6 muestran un diagrama de bandas de Tunelamiento de F-N y Tunelamiento directo, respectivamente.

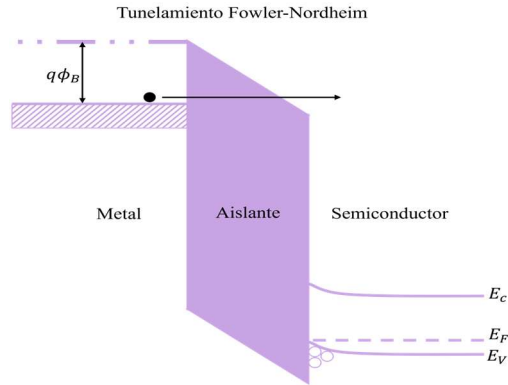


Figura 2.5: Diagrama de bandas de energía por Tunelamiento Fowler-Nordheim [100].

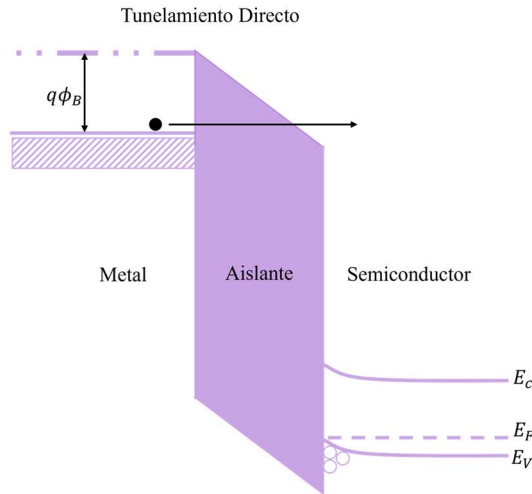


Figura 2.6: Diagrama de bandas de energía para Tunelamiento Directo [100].

Por otra parte, la densidad de corriente del mecanismo F-N se describe en la ecuación 2.2 [100].

$$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h \phi_B} E^2 \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \phi_B^{\frac{3}{2}}\right) \quad (2.2)$$

Conducción Hopping

La conducción Hopping se debe al efecto túnel de los electrones atrapados "saltando" de uno sitio de trampa a otro en películas dieléctricas. La Figura 2.7 muestra el diagrama esquemático de bandas de energía de conducción por salto [94].

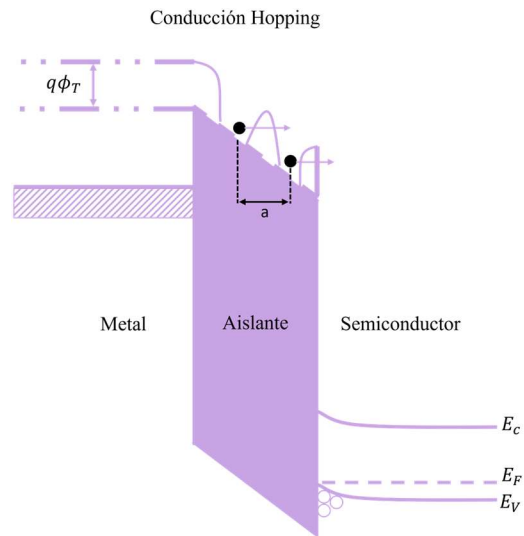


Figura 2.7: Diagrama esquemático de bandas de energía de conducción Hopping [100].

La ecuación 2.3 describe la conducción Hopping [94].

$$J_{(NNH)} = \sigma_0 \exp -\frac{-T_0}{T} E \quad (2.3)$$

Emisión Poole-Frenkel (P-F)

La emisión Poole-Frenkel (P-F) ocurre cuando los electrones atrapados se excitan en la banda de conducción del aislante y el campo eléctrico disminuye la barrera de potencial de Coulomb de los electrones y posteriormente aumenta su probabilidad de ser excitado térmicamente desde las trampas [94]. La ecuación exponencial de P-F es muy similar a la emisión Schottky, excepto que la altura de la barrera de unión (ϕ_B) se reemplaza con la profundidad del pozo de potencial de las trampas (ϕ_T), y el efecto reductor de la barrera P-F es el doble de la emisión de Schottky debido a la inmovilidad de la carga positiva [100]. El diagrama esquemático de bandas de energía P-F se muestra en la Figura 2.8 [94, 100].

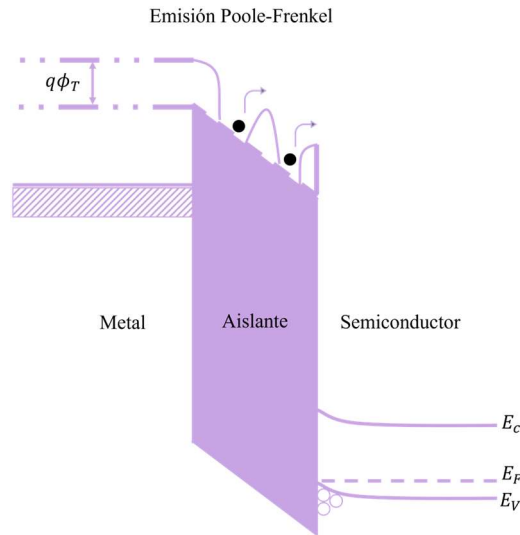


Figura 2.8: Diagrama esquemático de bandas de energía de emisión Poole-Frenkel en estructuras MIS [100].

La ecuación 2.4, describe la densidad de corriente J_{PF} [100].

$$J_{PF} = q\mu N_c E \exp\left[\frac{-q(\phi_T - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon}})}{kT}\right] \quad (2.4)$$

Conducción Iónica

El movimiento de iones bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado se atribuye a la conducción iónica, que es similar a un proceso de difusión [100] (ver Figura 2.9). La densidad de corriente iónica es proporcional a la velocidad que deriva de los iones, su expresión viene dada por la Ecuación 2.5 [94, 100].

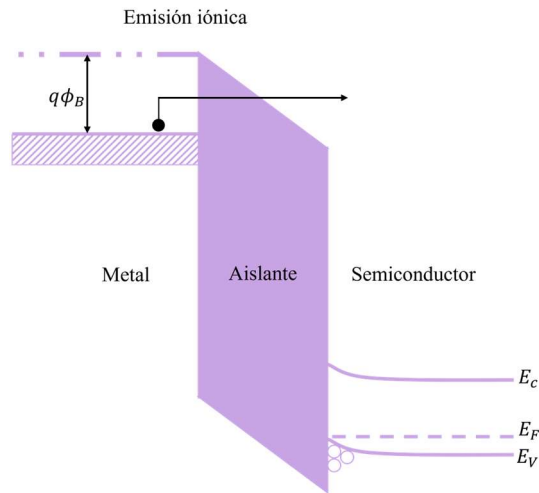


Figura 2.9: Diagrama esquemático de bandas de conducción iónica [94,100].

J_{ionica}

$\propto vr$

$$\cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{kT}\right) \left\{ \exp\left(\frac{1}{2} \frac{re}{kT} E\right) \right.$$

$$\left. - \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{re}{kT} E\right) \right\}$$

(2.5)

Conducción Ohmica

A pesar de que los aislantes presentan por definición una enorme brecha de banda energética, solo se producen unos pocos electrones móviles como resultado de la estimulación térmica. Estos electrones pertenecen a la conducción óhmica, que es relativamente evidente en el HRS y en la que la densidad de corriente es proporcional al campo eléctrico, como se muestra en la Figura 2.10. La densidad de corriente de la conducción óhmica se representa mediante la ecuación 2.6 [94, 100].

$$J_{ohmic} = \sigma E = q\mu N_c E \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \quad (2.6)$$

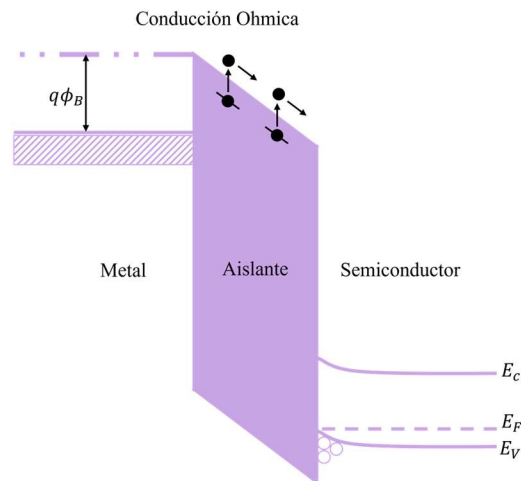


Figura 2.10: Diagrama esquemático de bandas del mecanismo de conducción Ohmica.

Emisión de Schottky

La emisión de Schottky o termoiónica ocurre cuando se inyectan electrones activados térmicamente sobre la barrera de energía en la banda de conducción del aislante como se muestra en la Figura 2.11. Este tipo de fenómeno es uno de los mecanismos de conducción observados con más frecuencia en el aislante, especialmente en condiciones relativamente altas de temperatura [103].

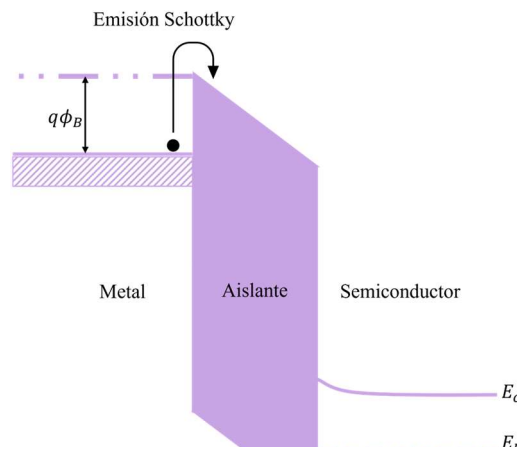


Figura 2.11: Diagrama de bandas del mecanismo de conducción por emisión Schottky.

La densidad de corriente J_{SE} puede ser relacionada con el campo eléctrico (E) y la temperatura (T) por la ecuación de Schottky mostrada en la ecuación 2.7.

$$J_{SE} = \frac{4\pi q m^* (kT)^2}{h^3} \exp \left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon}})}{kT} \right] \quad (2.7)$$

Capítulo 3: Técnicas de Caracterización

3.1. Espectroscopía de Absorción Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectroscopía UV-Vis se fundamenta en la absorción de radiación ultravioleta-visible, que abarca longitudes de onda desde 200 nm hasta 900 nm. Al absorber esta radiación, los electrones de enlace de las moléculas experimentan excitación, elevándolos a estados excitados. Estos electrones de enlace, al absorber la radiación, generan picos de absorción que están directamente relacionados con los distintos tipos de enlaces presentes en el compuesto. Esta técnica resulta invaluable para la identificación de grupos funcionales en una molécula. Las bandas observadas en un espectro UV-Vis proporcionan información característica de los materiales, por ejemplo, la amplitud de las bandas está estrechamente vinculada a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas [104-106].

Por otra parte, de los espectros UV/Vis podemos determinar la banda prohibida (E_g) del material. Esta banda prohibida puede calcularse por medio de la ecuación de Tauc [107], su ecuación es la siguiente:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = C_1(h\nu - E_g) \quad (3.1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación incidente, C_1 es la constante de proporcionalidad, E_g es la banda prohibida del material y n la transición electrónica que presenta el material (la MnPc presenta una transición directa permitida donde $n=0.5$ [43]).

En el marco de este proyecto, se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS-NIR de amplio rango, específicamente un modelo Cary 5000 de Varian (Agilent) con un detector PbSmart, que abarca un espectro desde 175 nm hasta 3300 nm. Los espectros de absorción se obtuvieron mediante

incidencia normal en un rango espectral de 200 nm a 850 nm. La espectroscopía UV-Vis, al ser esencial, desempeña un papel fundamental en la caracterización y análisis de materiales, proporcionando información valiosa sobre sus propiedades y composición.

3.2. Espectroscopía Raman

Es una técnica óptica especializada que implica la conexión de un microscopio óptico convencional a un espectrómetro Raman o un filtro Raman. En este proceso, la muestra se ilumina con luz láser, y se analizan los modos vibracionales del material, generando lo que se conoce como espectro Raman [108]. La principal ventaja de la espectroscopía Raman radica en su capacidad para discernir partes con diferentes composiciones químicas dentro de una muestra. Esta técnica ha demostrado su utilidad en diversos campos, abarcando desde el estudio de películas delgadas, revestimientos, circuitos integrados microelectrónicos y dispositivos fotónicos hasta la investigación de inclusiones minerales, el análisis de pigmentos en obras de arte, y la identificación de narcóticos y explosivos plásticos, así como en investigaciones en tejidos biológicos, entre otros [109-116].

Los espectros Raman de los materiales analizados en este trabajo se obtuvieron en un rango de 400 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} utilizando un sistema de MicroRaman de la marca Horiba-JOBIN YVON, modelo LabRAM-HR, equipado con un láser de Helio-Neón a 632.8 nm.

3.3. Difracción de Rayos X (XRD)

Los rayos X representan una forma de radiación electromagnética de alta energía y con una longitud de onda reducida, aproximadamente del mismo orden que las distancias entre átomos en sólidos. Cuando un haz de rayos X alcanza un material sólido, parte de este se dispersa en todas direcciones debido a la interacción con los electrones asociados a los átomos o iones presentes en su recorrido. No obstante, la porción restante del haz puede provocar el fenómeno de difracción de rayos X, siempre y cuando exista una disposición ordenada de átomos y se

cumplan las condiciones establecidas por la Ley de Bragg. Esta ley establece una relación entre la longitud de onda de los rayos X, la distancia interatómica y el ángulo de incidencia del haz difractado, tal como se expone en la siguiente ecuación (3.2) [117, 118]:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.2)$$

Cuando la Ley de Bragg no se cumple, se origina una interferencia no constructiva, dando como resultado un campo de haz difractado con una intensidad significativamente baja. En contraste, cuando la interferencia es constructiva, se genera un difractograma que ofrece información esencial para la identificación y cuantificación de los componentes en los materiales. Cada componente exhibe un patrón de difracción único, análogo a una huella dactilar, ya que cada sólido cristalino posee un difractograma distintivo [119, 120].

La difracción de rayos X descifra la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el sólido. El principio subyacente es que un haz de rayos X penetra en la muestra y experimenta una difracción a través de los planos cristalinos que la componen. Los ángulos y la intensidad de la difracción son características intrínsecas de una estructura cristalina, y cada línea de difracción se emplea para identificar la naturaleza de los cristales [98, 100]. Además, esta técnica se emplea comúnmente en estudios de fases cristalinas, transiciones de fase, soluciones sólidas, obtención del tamaño de cristal y determinación de diagramas de fase, entre otros [121, 122].

Para obtener los difractogramas de las películas de MnPc y Al_2O_3 , se utilizó un difractómetro de rayos X, el modelo D2 Phaser de la marca Bruker. Este difractómetro sigue una geometría Bragg-Brentano, con un tubo de Cu que emite una longitud de onda de 1.54184 Å y un detector LYNXEYE. El rango de medición de 2θ abarcó de 0 a 60° en una posición horizontal para la medición de la muestra.

3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) destaca como uno de los instrumentos más versátiles para analizar la morfología de microestructuras [123]. Este dispositivo ha sido ampliamente empleado en diversas disciplinas en todo el mundo y se presenta como un método eficaz para el análisis de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, en una escala que abarca desde el nivel nanométrico hasta el micrométrico. Con capacidades de aumento que alcanzan hasta 300,000x e incluso 1,000,000x en algunos modelos modernos, el SEM permite generar imágenes de alta precisión para una amplia variedad de materiales [124, 125].

Las imágenes SEM de las películas de MnPc y Al_2O_3 fueron capturadas utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope (JEOL). Se llevaron a cabo mediciones de sección transversal en las películas de MnPc y Al_2O_3 , obteniendo imágenes detalladas a una escala micrométrica.

3.5. Caracterización Eléctrica

La técnica de caracterización eléctrica describe el comportamiento eléctrico de dispositivos electrónicos (diodos, MIS, celdas solares, fotodetectores, resistores, etc.), mediante la obtención de curvas eléctricas características como; corriente-voltaje (I-V), capacitancia-voltaje (C-V), corriente-tiempo (I-T), entre otras. Para realizar mediciones es necesario un sistema especializado que nos permita aplicar un voltaje de polarización directa e inversa. Un sistema de caracterización eléctrica es el equipo Keithley 4200-SCS (graficador de curvas eléctricas) [126].

El equipo Keithley 4200-SCS realiza caracterizaciones de dispositivos a nivel laboratorio (pruebas pulsadas de corriente directa (DC)), obtención de gráficas en tiempo real, análisis con una alta precisión y una resolución de sub-femto-ampères. Además de ofrecer capacidades más avanzadas disponibles en un sistema de caracterización totalmente integrado, incluyendo una computadora PC con sistema operativo Windows. Con una interfaz auto-documentada, que al

hacer clic acelera y simplifica el proceso de captura de datos, para que el usuario pueda comenzar a analizar los resultados. Las características adicionales permiten capacidades de medición con valores muy pequeños que son adecuados para una variedad de pruebas de confiabilidad [127]. Además, permite aplicar voltajes y corrientes muy precisas entre y a través de polos en un circuito. Por otro parte, al mismo tiempo que aplica un voltaje, el aparato es capaz de medir la corriente inducida. Esto facilita obtener curvas de voltaje-corriente, que permiten obtener características de diferentes semiconductores. De igual forma puede aplicar una corriente a través de un circuito y al mismo tiempo medir el voltaje que da como resultado de esa misma corriente. El equipo Keithley 4200-SCS es capaz de medir corrientes muy pequeñas, en el orden de los femto-amperios (Figura 3.1).

En este trabajo, las caracterizaciones eléctricas de corriente-voltaje y capacitancia-voltaje fueron realizadas en el equipo Keithley 4200-SCS, para las estructuras MnPc/Al₂O₃/Au y MnPc/Al₂O₃/Ag (Figura 3.1).

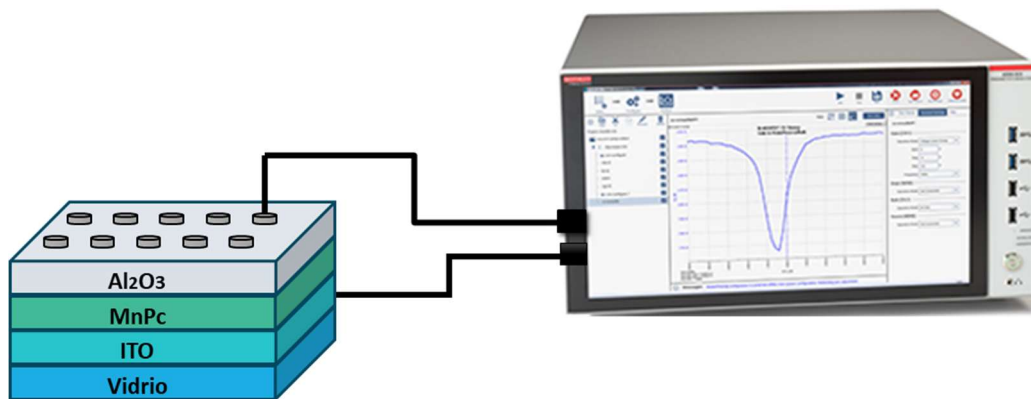


Figura 3.1: Esquema de medición eléctrica.

Capítulo 4: Desarrollo Experimental

En este capítulo, se detalla minuciosamente el procedimiento de depósito de las películas de ftalocianina de manganeso (MnPc) y alúmina (Al_2O_3). Además, se presenta como fue realizado el proceso de fabricación de las estructuras MnPc/ Al_2O_3 /Au y MnPc/ Al_2O_3 /Ag, brindando una visión exhaustiva de cada etapa involucrada en la creación de estas configuraciones. En la Figura 4.1 se muestra un diagrama de la metodología donde se detalla los pasos para llevar a cabo este proyecto.

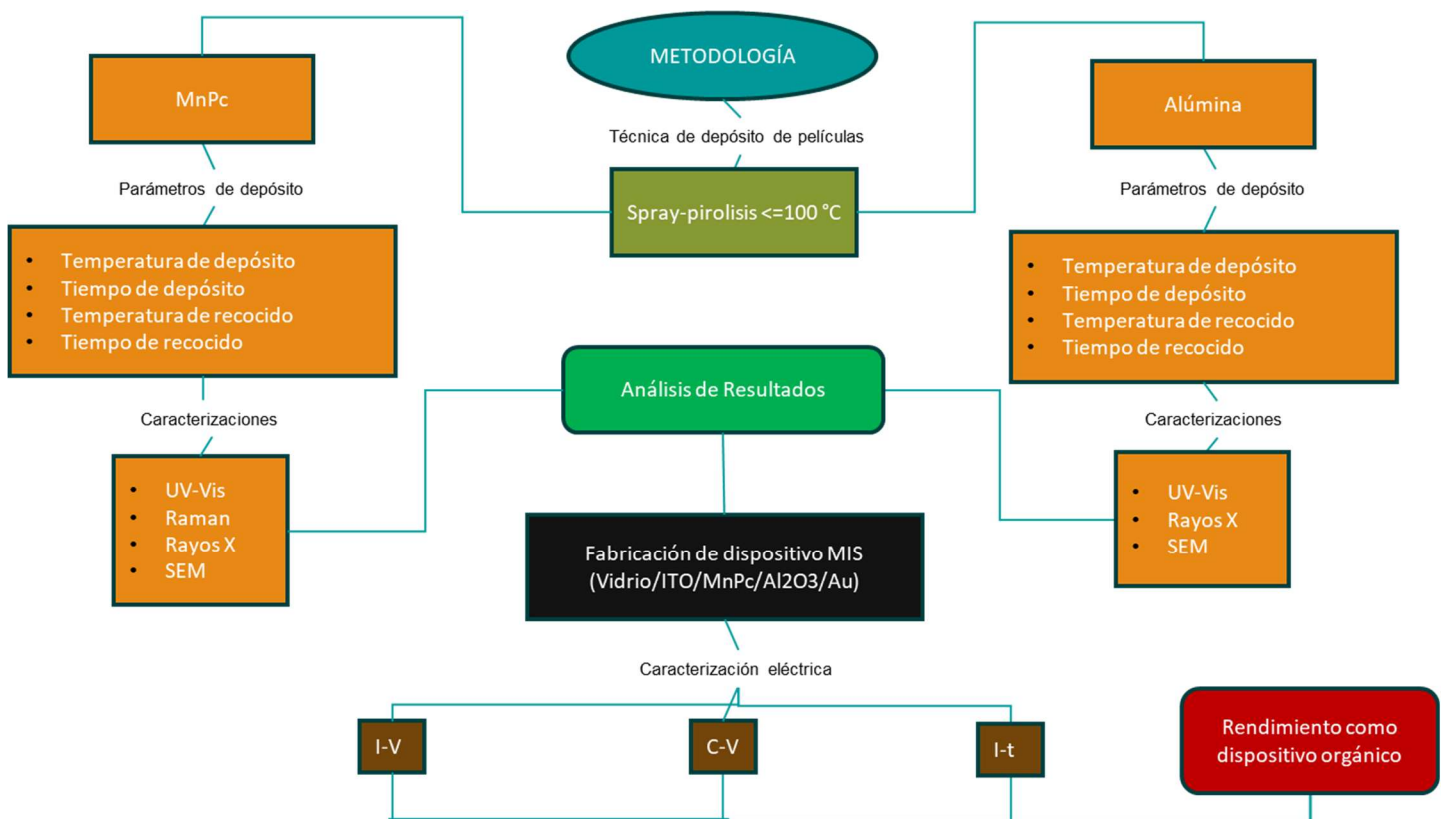


Figura 4.1: Diagrama de metodología para el desarrollo de este trabajo.

4.1. Proceso de fabricación de películas de Ftalocianina de MnPc

Para la obtención de las películas de ftalocianina de manganeso (MnPc), se empleó como soluto una ftalocianina de manganeso II con una pureza al 90 % de la marca Sigma Aldrich y como solvente se empleó etanol (los reactivos fueron utilizados sin necesidad de purificación adicional). La solución resultante tiene una concentración de 0.13 g/ml. Esta solución se sometió a vibración ultrasónica en un equipo Baku BK 2000 con una temperatura de 50°C, para asegurar una mezcla homogénea de la solución, que después fue usada en forma de suspensión en el sistema de depósito de Spray Pirólisis Ultrasónico (ver Figura 4.2).

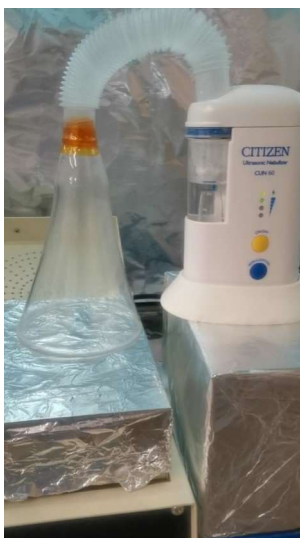


Figura 4.2: Sistema de depósito de Spray-Pirólisis Ultrasónico para obtener películas de MnPc.

Las películas de MnPc se depositaron por un tiempo de 30 minutos, con una temperatura fija de depósito (TD) de 40°C (A1). Posteriormente se realizó un tratamiento térmico con el propósito de eliminar impurezas en las películas. Este recocido se llevó a cabo a dos temperaturas diferentes, primero a 100°C durante 1 hora (A21) y posteriormente a 120°C durante 2 horas (A22). En la tabla 4.1, se listan las etiquetas de las muestras depositadas, además se muestran las variaciones de las temperaturas realizadas (con y sin tratamiento térmico) en el depósito de las películas de MnPc. En la Figura 4.3 se muestra el proceso de las películas obtenidas por Spray Pirólisis Ultrasónico.

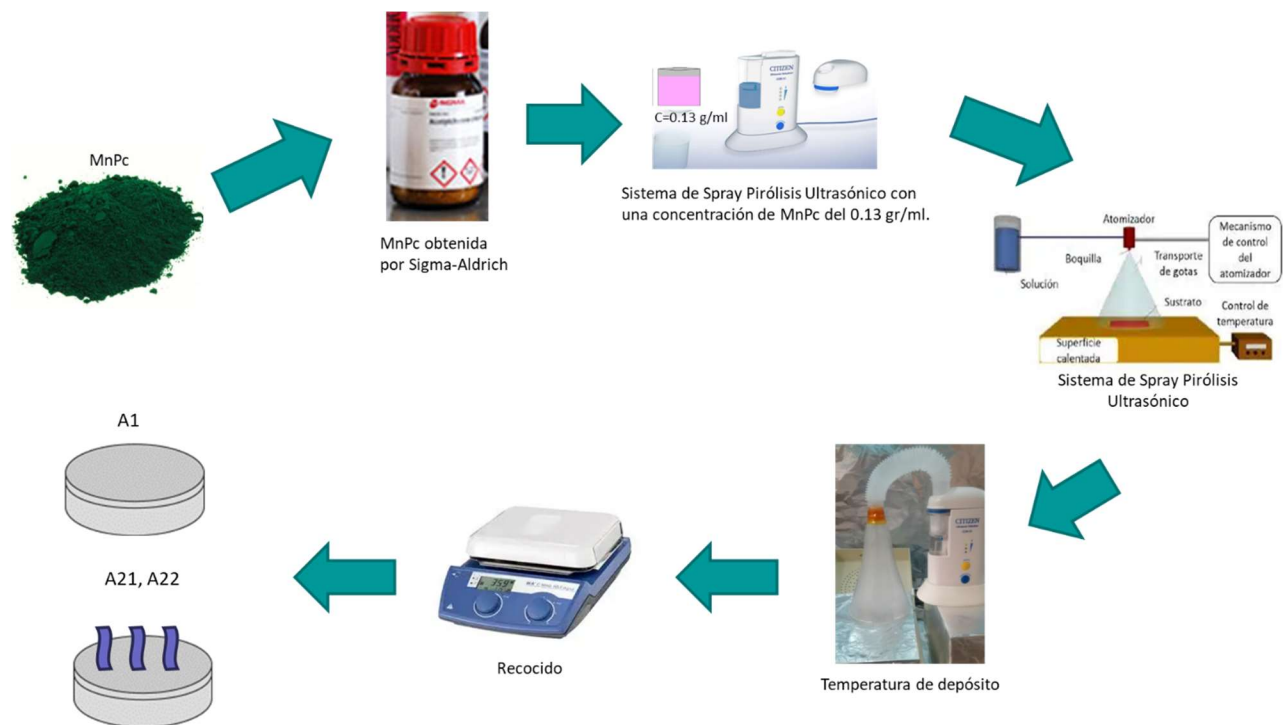


Figura 4.3: Películas de MnPc obtenidas por Spray Pirólisis Ultrasónico.

Tabla 4.1: Parámetros de depósito de las películas de MnPc.

Nombre de las Películas de MnPc	Temperatura de depósito MnPc (°C)	Tiempo de depósito MnPc (min)	Temperatura de recocido de MnPc (°C)	Tiempo de recocido MnPc (hr)
Experimento				
A1	40	30		
A21	40	30	100	1
A22	40	30	120	2

4.2. Proceso de fabricación de películas de Alúmina (Al_2O_3)

Se adquirió alúmina con un 80% de pureza de Sigma Aldrich y se empleó agua destilada (TQE) como solvente para obtener una solución al 4wt%. Los reactivos no requirieron purificación adicional. Para asegurar la uniformidad de la suspensión, se utilizó una tina ultrasónica Baku BK 2000. Los sustratos para las películas de Al_2O_3 fueron vidrios Corning, y se realizaron recocidos térmicos mediante una parrilla térmica (Chemat Technology, modelo TW-4H). Durante el proceso de deposición de las películas de alúmina (Al_2O_3), se mantuvo una temperatura de 50°C y se aplicaron tratamientos térmicos de 5 minutos a diferentes temperaturas de depósito (TD): 40°C (P6), 60°C (P5), 80°C (P4) y 100°C (P1).

Una vez realizado el proceso de depósito, las películas se sometieron a un recocido térmico a una temperatura de recocido (Tr) de 100°C durante 30 minutos utilizando la misma parrilla térmica. Las muestras resultantes después del recocido se identificaron como P1Tr, P4Tr, P5Tr y P6Tr. Además, se depositaron películas de alúmina sin tratamiento térmico en la alúmina, con la finalidad de comparar los resultados. En la Figura 4.4 se observa el procedimiento de depósito de las películas de Al_2O_3 obtenidas por Spray Pirólisis Ultrasónico. En tabla 4.2 se listan las etiquetas de las muestras depositada y todos los parámetros de depósito de la alúmina.

Por último, una vez que se obtuvieron las películas de MnPc y Al_2O_3 , estas fueron caracterizadas para seleccionar las películas con mejores propiedades ópticas y morfológicas, con la finalidad de fabricar estructuras MIS más eficientes. Esto se explica con más detalle y profundidad en la sección de resultados y discusión de este trabajo.

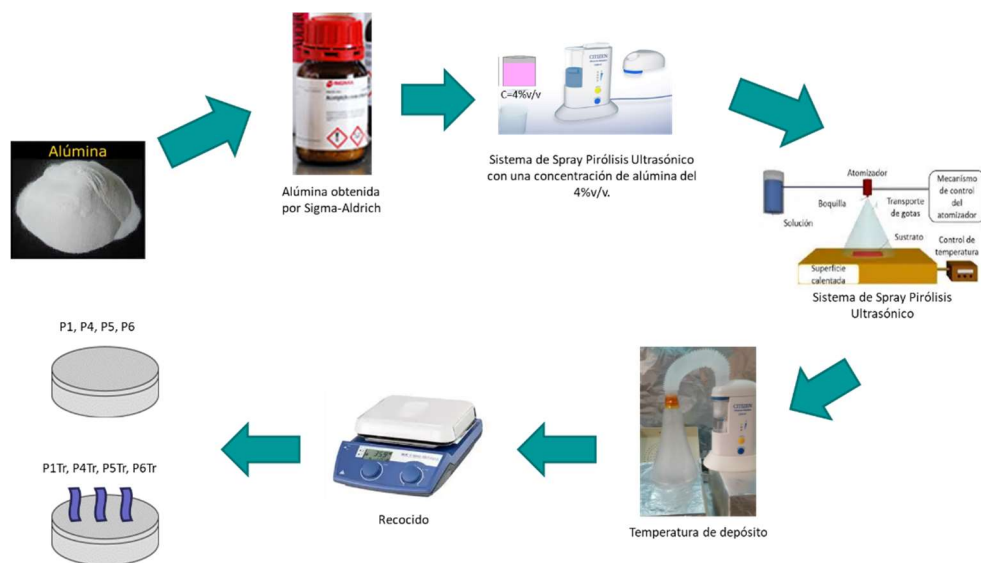


Figura 4.4: Películas obtenidas por Spray Pirólisis Ultrasónico.

Tabla 4.2: Parámetros de depósito de las películas de Al₂O₃.

Nombre de las Películas de Al ₂ O ₃	Temperatura de depósito Al ₂ O ₃ (°C)	Tiempo de depósito Al ₂ O ₃ (min)	Temperatura de recocido Al ₂ O ₃ (°)	Tiempo de recocido Al ₂ O ₃ (min)
Primer Experimento				
P1Tr	100	5	100	30
Segundo Experimento				
P1	100	3		
P4	80	3		
P4Tr	80	3	100	30
P5	60	3		
P5Tr	60	3	100	30
P6	40	3		
P6Tr	40	3	100	30

4.3. Fabricación de estructuras MIS

Para la fabricación de los dispositivos MIS se utilizó una estructura de: Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Ag y Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Au. En dónde el soporte es de Corning, el contacto inferior de ITO, como semiconductor orgánico la ftalocianina de manganeso (MnPc), el dieléctrico de alúmina (Al_2O_3) y como contacto superior oro o plata (Au o Ag), en Figura 4.5 se muestra la estructura descrita.

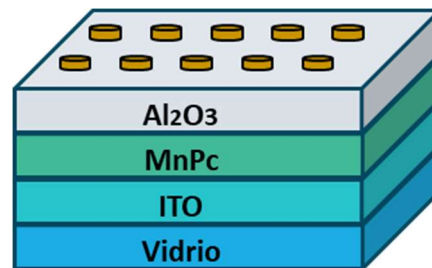


Figura 4.5: Estructura Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Au (o Ag).

Mediante la técnica de Spray Pirólisis Ultrasónico se depositaron cada una de las películas que conforman el dispositivo MIS (Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Au o Ag), los pasos que se siguieron para su fabricación se describen a continuación:

- Primero se depositó sobre el sustrato de Corning recubierto con ITO (Sigma Aldrich) una película de ftalocianina de manganeso mediante el método de Spray Pirólisis Ultrasónico, sus propiedades de depósito de cada película se muestran en la tabla 4.1.
- Posteriormente, se depositó mediante Spray Pirólisis Ultrasónico una película de alúmina y sus propiedades se muestran en la tabla 4.2.
- Finalmente, se depositaron los contactos de oro utilizando una evaporadora, con un tiempo de 5 min, logrando un espesor de contactos de 50 nm y una área de 0.002 cm² y para los contactos de plata se utilizó tinta de plata, posteriormente, se pusieron en un recocido de 30 min con un área del círculo de 0.002 cm².

En Figura 4.6 se muestra cada uno de los pasos descritos de la fabricación del dispositivo MIS, en total se obtuvieron 50 dispositivos (Figura 4.7). En el siguiente capítulo se describirán cada uno de los resultados obtenidos de las películas de MnPc y alúmina, además de los resultados eléctricos de los dispositivos MIS.

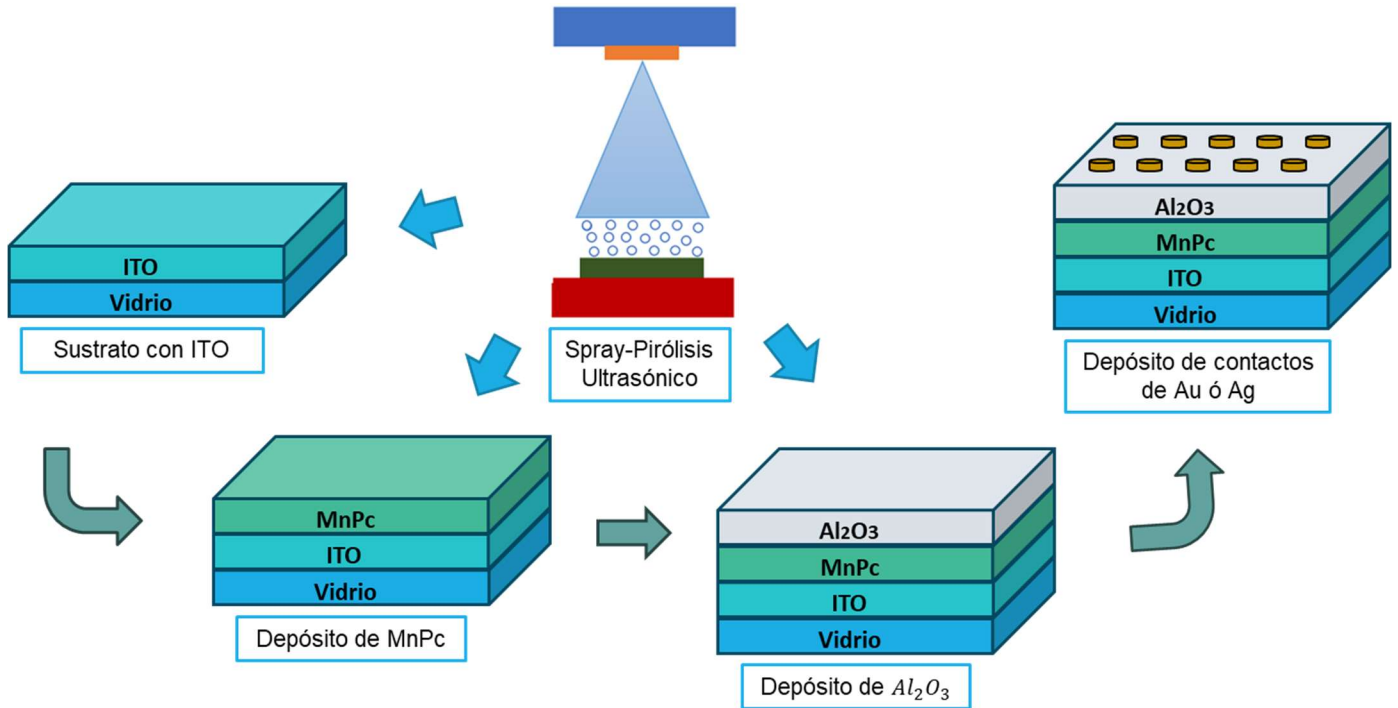


Figura 4.6: Proceso de fabricación de la estructura Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Au ó Ag.



Figura 4.7: Dispositivos Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Au ó Ag.

Capítulo 5: Resultados y Discusión

5.1. Ftalocianina de Manganeso (MnPc)

5.1.1 Espectroscopía UV/Vis

En la Figura 5.1 se muestra el espectro UV-Vis de las películas A1, A21 y A22. Para A1 y A21 se observa una mayor intensidad de absorbancia en comparación con la película A22 que presenta una menor intensidad de absorbancia. Además, se observan sus bandas características: la banda B se presenta en 261 nm, 263 nm y 224 nm para las tres películas, aunque una de ellas presenta una intensidad muy baja con respecto a las otras. La banda Q se presenta en 740 nm con baja intensidad para las tres películas. La otra banda característica de la MnPc se presenta en 252 nm [74]. Por otro lado, se puede apreciar una disminución en la intensidad del pico de absorción de la banda B cuando las películas de MnPc son recocidas a 120°C por 2 horas (A22), esto es debido a la superposición orbital del anillo de la ftalocianina y el metal central.

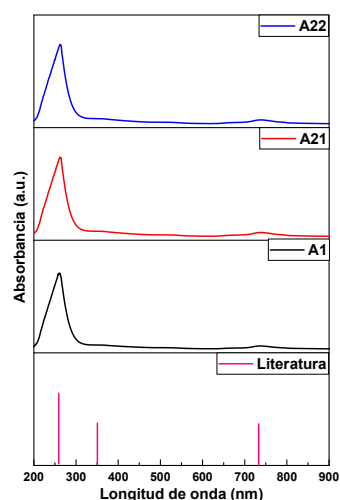


Figura 5.1: Espectros de absorbancia de las películas de MnPc para las muestras A1, A21 y A22.

En la literatura se conoce que el espectro de absorción UV-Vis de las ftalocianinas metálicas son el resultado de electrones π conjugados y orbitales supuestos del metal central. En donde, la banda B está asociada con el metal central que surge de las transiciones π -d [18, 106].

Por otro lado, de la ecuación 3.1, se obtuvieron los valores característicos de la banda prohibida (E_g) de las películas de MnPC. La extrapolación en la gráfica y su intersección con la abscisa x, nos proporciona el valor de E_g , como se muestra en la Figura 5.2, los valores obtenidos de E_g son: A1= 4.41 eV, A21= 4.46 eV y A22= 3.58 eV, que son valores aproximados a los reportados en la literatura [15, 43, 61].

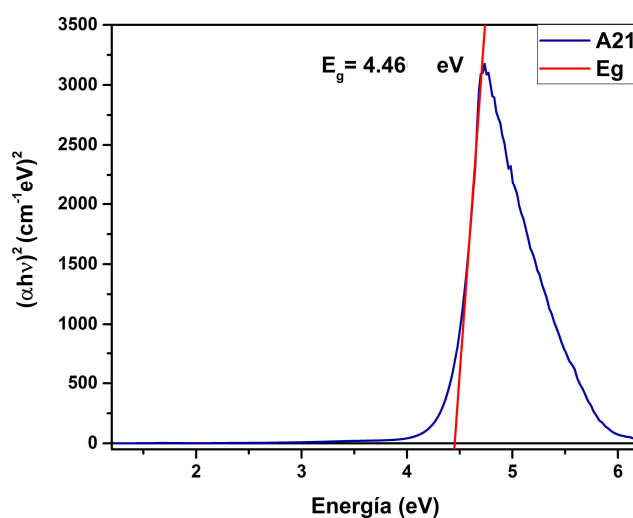


Figura 5.2: Determinación de E_g de la película de MnPc (A21) obtenida por la ecuación de Tauc [15,43].

5.1.2 Espectroscopía Raman

En la Figura 5.3 se muestra el espectro Raman de las películas de MnPc, además en la Tabla 5.1 se enlistan los números de onda y cada uno de los modos vibracionales obtenidos del espectro Raman, se describe cada modo vibracional de acuerdo con su tipo de molécula. Los espectros muestran los anillos de benceno característicos de las ftalocianinas metálicas en los rangos de 677, 1593 y 1610 cm^{-1} . Además, se observa el enlace del anillo-metal en los rangos de 591, 751, 950 -1102 cm^{-1} , 1190 -1394 cm^{-1} y 1518 cm^{-1} . Mientras que las moléculas alrededor del anillo interno y externamente se presentan en los rangos de 831, 1133 y 1430 cm^{-1} [13, 21, 46, 63]. Estos resultados corroboran la formación de una ftalocianina de manganeso, ya que presenta los modos vibracionales característicos de una ftalocianina metálica reportados en la literatura. También, se puede observar que el cambio que existe de la energía del gap es debido a la temperatura de recocido por lo que los modos vibracionales de Raman también se modifican con la misma tendencia de la temperatura, donde los modos vibracionales vibran buscando su estabilidad química y eliminando impurezas que lleguen a existir en la película, de la misma manera en los difractogramas de la siguiente sección se observa la misma tendencia. Por otra parte, se observa (ver Figura 5.3) una disminución en la intensidad de los espectros Raman de las películas al incrementar la temperatura del tratamiento térmico, lo que supone una mejora en el reordenamiento de las moléculas de la MnPc al incrementar la temperatura del tratamiento térmico.

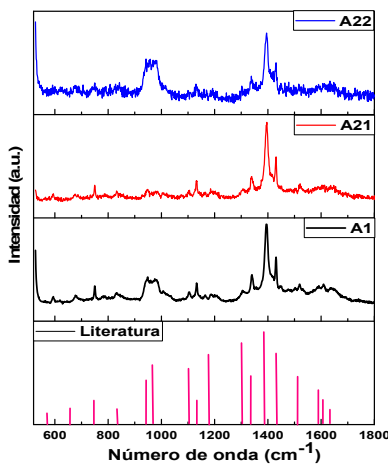


Figura 5.3: Espectro Raman de las películas de MnPc para las muestras A1, A21 y A22.

Tabla 5.1: Descripción de los modos vibracionales de las películas de MnPc [45].

Número de onda (cm^{-1})	Descripción	Modos de vibración
526	Sustrato de Si	Estiramiento en el anillo Elongación
591	Anillo NM Benceno	Deformación
677	Benceno	Tensión Elongación
751	CN_m, CNM Pirrol	Flexión fuera del plano
831	CH	Flexión en el plano Deformación
950	NM, CN_mC Isoindol	Flexión en el plano Deformación
976	NM CN_mC Isoindol	Flexión en el plano Tensión
1102	CH Isoindol NM	Flexión en el plano
1133	CH	Flexión en el plano Tensión
1190	$C_\delta H$ Pirrol, NM	Tensión Flexión en el plano
1306	Isoindol NM CH	Tensión Flexión en el plano
1340	Isoindol NM CH CN_mC	Tensión Flexión en el plano
1394	Pirrol $C_\delta C_\delta NM$ $CN_m C C_\delta H$	Flexión en el plano Tensión
1430	CH $C_\beta C_\beta$	Flexión en el plano Tensión
1518	CN_mC Pirrol CH	Tensión Elongación Flexión en el plano
1593	Benceno $C_\delta H$	Tensión Flexión en el plano
1610	Benceno	Tensión en el anillo

5.1.3 Difracción de Rayos X

Los difractogramas de las películas de MnPc son mostradas en la Figura 5.4. Se observan los picos característicos de difracción para la fase monoclinica de la MnPc, los cuales fueron confirmados mediante las tarjetas cristalográficas y lo que se ha reportado en la literatura [117, 119, 128-132]. En la película A1 se muestra que la película es amorfa y presenta la usencia de pequeños cristalitas en la película sin tener una temperatura de recocido, en la película A21 se observa que la muestra es amorfa y que hay un cambio drástico en el material debido a que presenta una temperatura de recocido y en la película A22, se observa que la película es amorfa pero se nota la formación de pequeños cristales en el cual indica que presenta un pequeño porcentaje de cristalinidad al aumentar la temperatura de recocido. La fase monoclinica es conocida en la gran mayoría de las ftalocianinas metálicas, siendo considerada una fase dominante [133, 134]. Todos los picos de difracción presentan la misma fase, como se muestran en la Tabla 5.2. Además, una peculiaridad observada en los patrones de difracción es que los picos son anchos tendientes a un comportamiento amorfo.

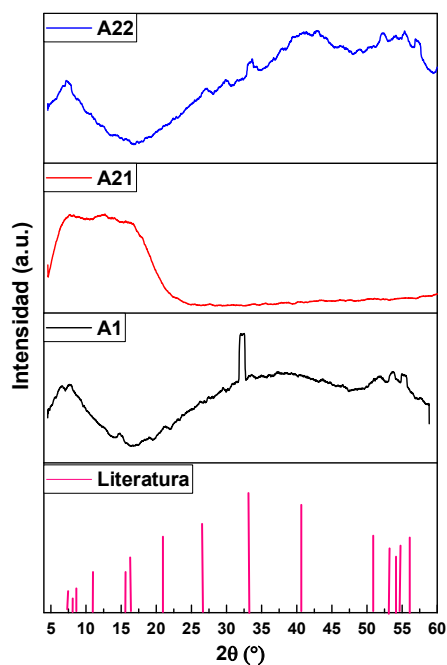


Figura 5.4: Difractogramas de las películas de MnPc.

Tabla 5.2: Planos cristalográficos y fase cristalina de cada pico mostrado en el difractograma de Rayos X [128, 129].

2 θ (°)	(hkl)	Fase cristalina
Película A1		
8.34	101	Monoclínica
15.44	102	
21.72	113	
33.11	220	
52.79	422	
54.82	511	
56.40	511	
Película A21		
7.93	020	Monoclínica
12.9	210	
16.29	102	
Película A22		
7.5	011	Monoclínica
26.9	-312	
29.6	-315	
33.3	220	
40.74	400	
51.6	422	
54.5	422	
56.1	511	

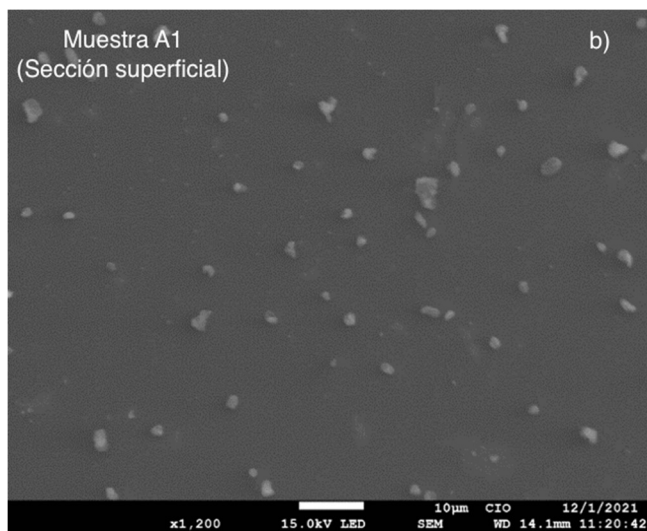
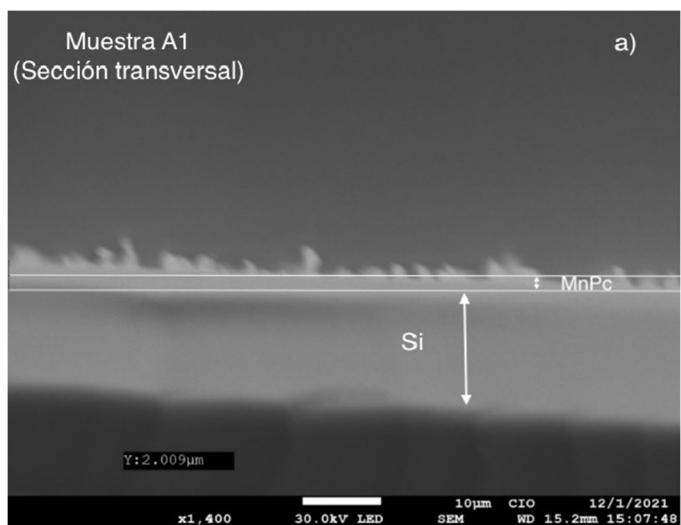
5.1.4 Morfología

La morfología de las películas de MnPc se determinó mediante imágenes SEM. Las Figuras 5.5 a), c) y e) muestran el corte transversal de cada película, a partir de estas imágenes se estima el espesor de cada película, obteniendo valores de $2.009 \mu\text{m}$, $1.232 \mu\text{m}$ y $0.374 \mu\text{m}$ para las muestras A1, A21 y A22, respectivamente. Además, en dichas películas se presentan pequeños grumos en la superficie de la película donde los espesores disminuyen con la presencia de temperatura. Debido a que las moléculas vibran y rompen enlaces buscando su orden molecular o estabilidad química [135, 136]. En general, las películas obtenidas por Spray Pirólisis Ultrasónico tienen un espesor uniforme y es posible tener un buen control de su espesor, lo que permite su uso en diferentes aplicaciones.

Adicionalmente, las Figuras 5.5 b), d) y f) muestran la morfología superficial de las películas de MnPc. Los tamaños promedios de partícula medios para las muestras A1, A21 y A22 son de $0,169 \mu\text{m}$, $1,77 \mu\text{m}$ y $2,204 \mu\text{m}$, respectivamente. Las imágenes SEM muestran partículas circulares o esféricas y algunas de ellas se acumulan para formar cúmulos con varias partículas esféricas, haciéndolos más grandes. El tamaño de las partículas crece debido a la presencia de pequeños cristales, donde las moléculas buscan su orden molecular cuando se incrementa la temperatura, como lo muestra en los difractogramas de rayos X de las muestras A1, A21 y A22. Además, vemos que su banda prohibida disminuye debido a la presencia de estos cristales. Se sabe que la temperatura produce diferentes enlaces de oxígeno cuando se transforma el material. Dado que el oxígeno juega un papel crucial en la formación de mono-capas, por lo tanto, necesita un tratamiento térmico, a diferentes temperaturas para su cristalización hasta lograr una estructura policristalina. En otras palabras, la energía de formación de fase requiere la optimización de la temperatura para lograr una sola fase del compuesto. La presencia de oxígeno o vacancias de oxígeno hace que la banda prohibida del material varíe a medida que aumenta la temperatura y que se presenten diferentes fases en las películas de MnPc, variando el tamaño de las partículas de cada película [135, 136].

En la película A1 hay una mayor presencia de vacancias de oxígeno en la superficie de la película, sin embargo, al aplicar temperatura, estas vacancias de oxígeno se eliminan para formar mono-capas en las películas A21 y A22, donde cambiará el valor de la banda prohibida

y el tamaño de las partículas que se dispersarán en la superficie de las películas A21 y A22. El estudio de sus propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de películas de MnPc ha sido estudiado previamente por: K. R. Rajesh et al [137], B.R. Sridevi [138] y Dapeng Li [139]. En donde, utilizaron diferentes formas de depósito para conocer sus propiedades físicas y químicas con el fin de ser aplicadas a una área específica.



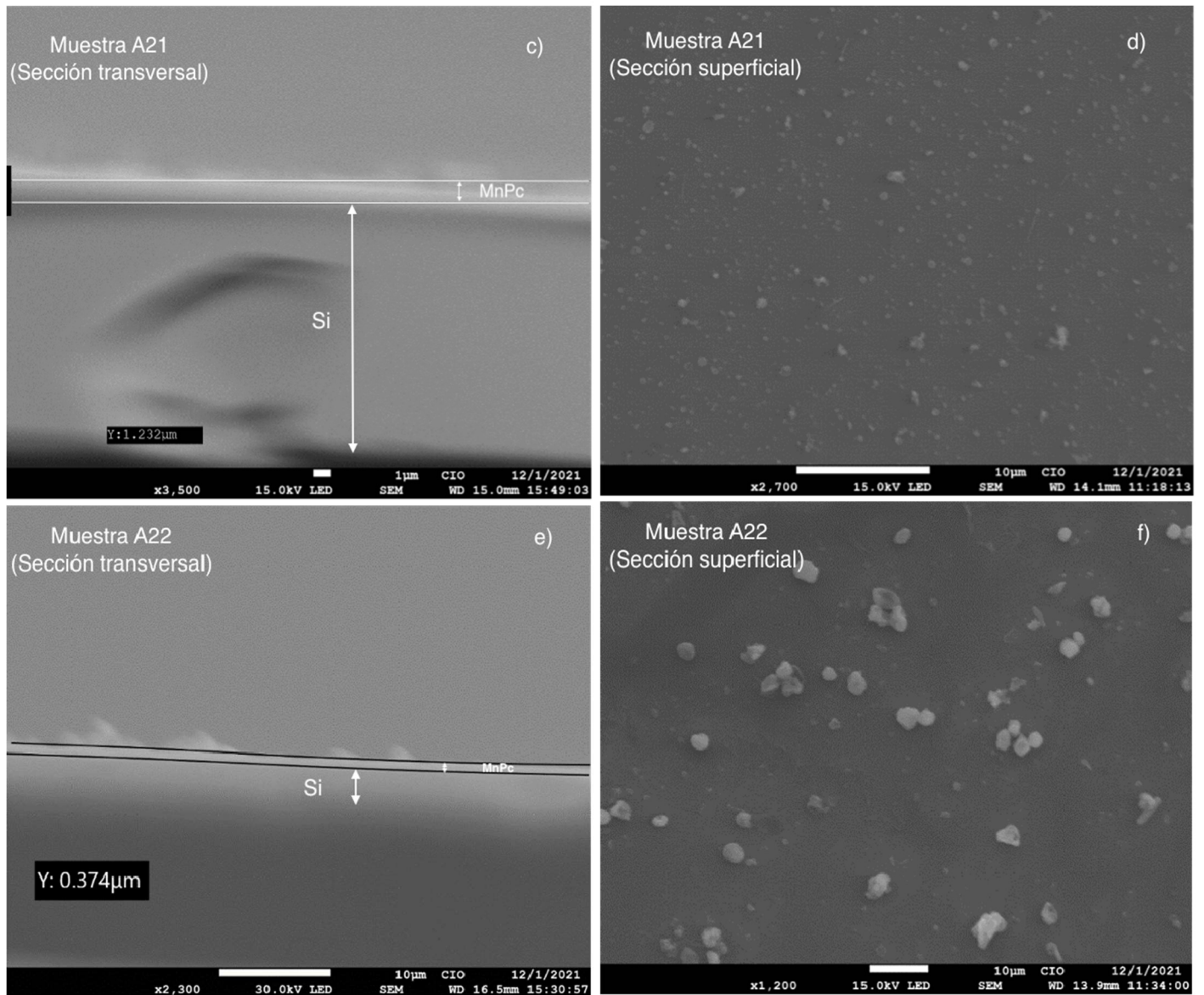


Figura 5.5: a), c), e) Sección transversal (imágenes SEM) de las películas de MnPc A1, A21, A22 y b), d), f) morfología superficial (imágenes SEM) de las películas de MnPc A1, A21 y A22.

Los resultados obtenidos de las películas de MnPc muestra la presencia del material en los sustratos de vidrios o silicio depositadas a bajas temperaturas por lo que permite que se puedan depositar en diferentes sustratos como: cartón, plásticos, etc. Por lo tanto, se puede aplicar en la tecnología flexible en compuestos orgánicos para diferentes dispositivos orgánicos flexibles [75-130].

5.2. Alúmina (Al_2O_3)

5.2.1. Espectroscopía UV/Vis

En la Figura 5.6 se muestra el espectro UV/Vis de las películas P1, P4, P5 y P6 de Al_2O_3 antes (a) y después (b) del recocido. Su banda característica de la alúmina (Al_2O_3) es 210 nm-280 nm [140, 141]. En la Figura 5.6 a), las películas P1, P4, P5 y P6 muestran una intensidad mayor, donde las películas P1, P4 y P6 tienen su banda en 263 nm y la película P5 en 255 nm. La Figura 5.6 b) muestra las películas P1, P4, P5 y P6 con recocido de 100°C presentando sus bandas con una alta intensidad y para las muestras P1, P4 y P5 tienen su banda en 259 nm y P6 en 261.5 nm.

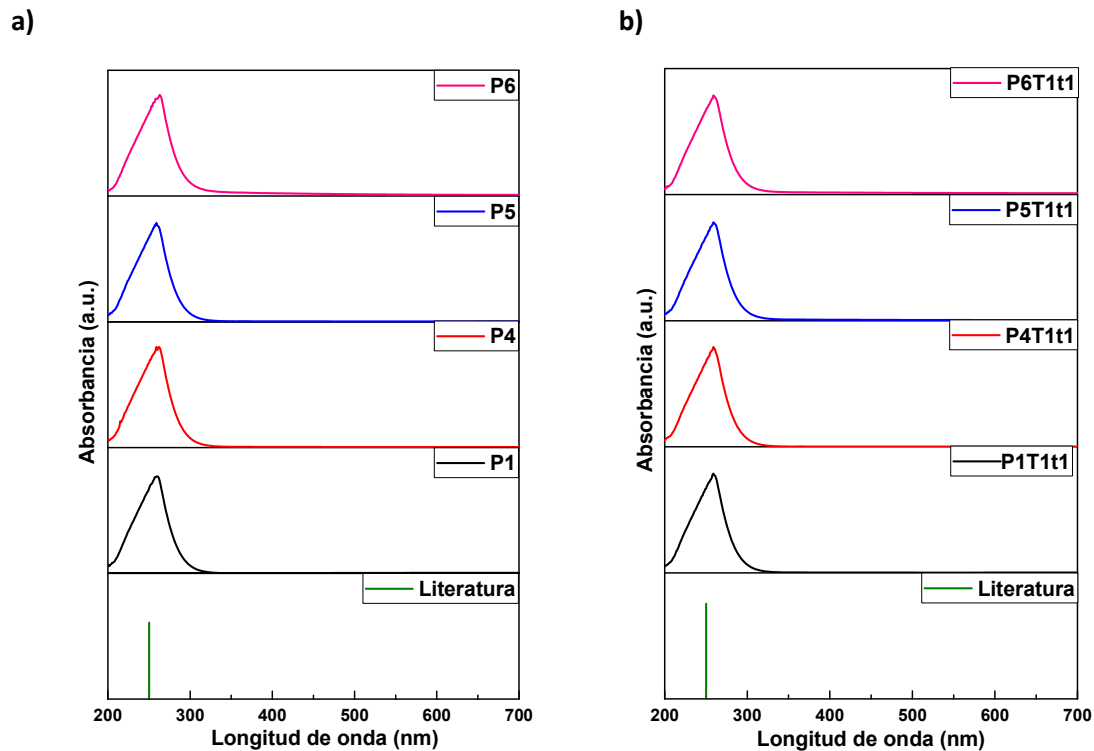


Figura 5.6: Espectros de absorción UV-Vis obtenidos de las películas de Al_2O_3 . a) antes del recocido (a) y b) después del recocido.

En la Figura 5.7 se muestra la banda energética de las películas P1, P4, P5 y P6 de Al_2O_3 . La Figura 5.7 (a) presenta la banda energética de 4.42 eV-4.43 eV sin recocido, la Figura 5.7 (b) presenta una energía de 4.42 eV-4.48 eV con recocido. Las películas presentan una banda prohibida similar sin y con recocido que es de 4.42 eV a 4.48 eV. Estas energías fueron obtenidas mediante la ecuación de Tauc 3.1 [107], obteniendo sus datos y realizando el diagrama de extrapolación para conocer la banda prohibida (E_g) como se muestra en la Figura 5.7. Las películas de Al_2O_3 (P1, P4, P5, P6 y P1Tr, P4Tr, P5Tr, P6Tr) depositadas a bajas temperaturas (100°C, 80°C, 60°C, 40°C) y con recocido (100°C) presentan una similitud en la banda característica de la alúmina y sus bandas prohibidas ópticas son similares a la de una α -alúmina y γ -alúmina depositadas a altas temperaturas [142, 143].

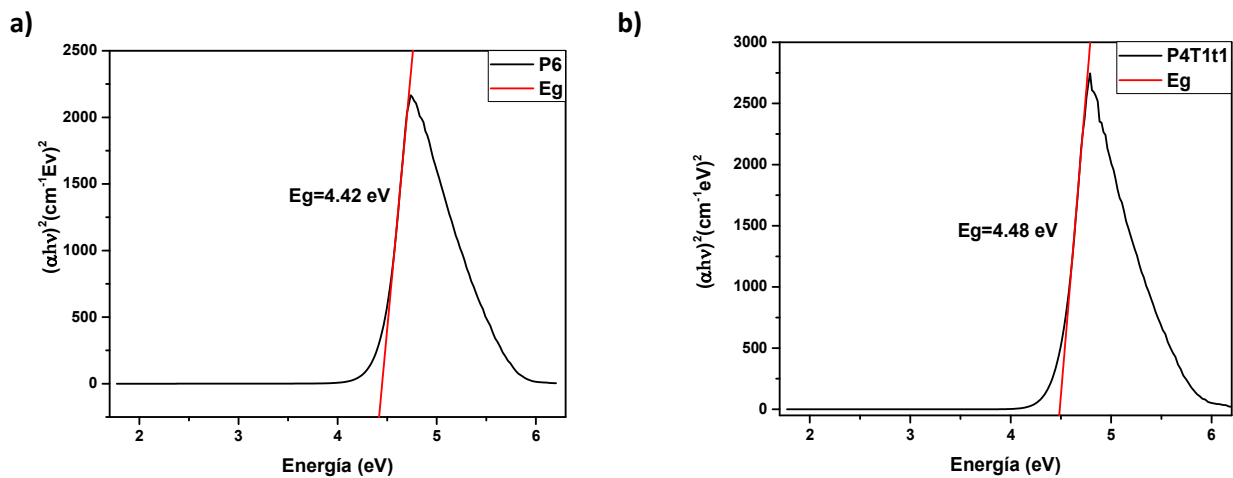


Figura 5.7: Bandas prohibidas de las películas de Al_2O_3 antes del recocido (a) y después del recocido (b).

5.2.2. Difracción de Rayos X

La Figura 5.8 muestra los difractogramas de las películas P1, P5 y P6 (a) sin recocido y para las películas P5 y P6 (b) con recocido. Los difractogramas muestran que las películas son amorfas y presentan una baja cristalinidad por lo que se hacen presentes los primeros picos característicos de la alúmina. En la Figura 5.8 a) y b) se observa el mismo comportamiento en los difractogramas para las películas sin tratamiento y con tratamiento térmico.

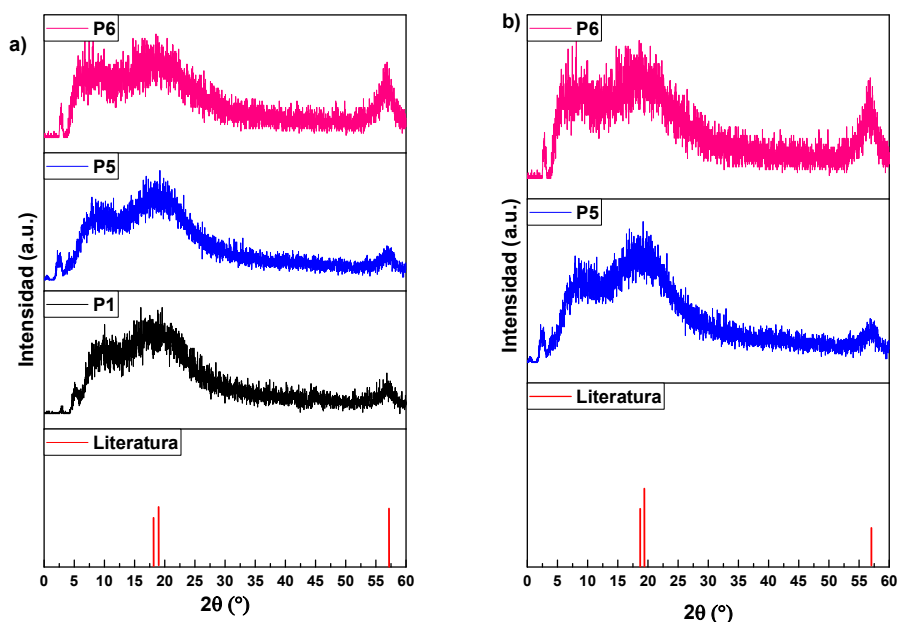


Figura 5.8: Difractogramas de las películas de Al_2O_3 , a) sin recocido y b) con recocido.

En Tabla 5.3, se muestran los primeros picos característicos de la alúmina, estos picos presentan diferentes planos cristalográficos y un sistema cristalino tetragonal que son reportados en fichas cristalográficas y en la literatura [144].

Tabla 5.3: Tabla cristalográfica con los planos y estructura cristalina de las películas de Al_2O_3 [145].

Nombre de Película	$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	Fase cristalina
Sin recocido			
P1	18	104	Tetragonal
	56.7	114	
P5	18.46	104	
	56.86	114	
P6	18.78	104	
	57.02	114	
Con recocido			
P5	18.93	104	Tetragonal
	57.17	114	
P6	19.09	113	
	57.2	114	

La baja cristalinidad que presentan las películas se debe a la estructura que es menos ordenada en comparación con las fases cristalinas más definidas como α -alúmina y γ -alúmina [142]. Esto podría deberse a las condiciones de depósito a baja temperatura, que pueden no permitir un ordenamiento cristalino completo. La presencia de picos en el patrón de difracción de Rayos X nos indica que, a pesar de la baja cristalinidad, hay ciertos ordenamientos estructurales que generan picos visibles. Estos picos podrían corresponder a planos cristalinos específicos o reflexiones características de la fase tetragonal [143, 145, 146]. En un sistema tetragonal, los ejes a y b son perpendiculares, y los ángulos entre ellos son de 90 grados [145].

Se ha reportado por R. Bharthasaradhi y L.C. Nehru que la alúmina se ha depositado arriba de 500°C utilizando un método de coprecipitación y se obtienen los planos característicos de la alúmina, y en este trabajo se utilizó bajas temperaturas cerca de 100°C para obtener las películas de alúmina, utilizando un sistema de depósito de spray pirólisis ultrasónico [144], lo que permite, que su depósito sea en diferentes sustratos (flexibles o cartón), con la finalidad de que este material aislante en forma de película pueda ser utilizado en dispositivos flexibles.

5.2.3. Morfología

La morfología de las películas de Al_2O_3 se determinó mediante imágenes SEM. En la Figura 5.9 se muestra las imágenes SEM en sección transversal, se observa que la película P4 con un depósito de 80°C que tiene un espesor promedio de 1.82 μm . Se observan gránulos aglomerados en la sección transversal de la película y no es uniforme debido a la baja temperatura de depósito. Por lo tanto, consideramos que el espesor de la película es de 1.82 μm , mientras que el espesor del grumo observado es de 7.28 μm , lo cual hace un total de las películas más el aglomerado de 9.1 μm .

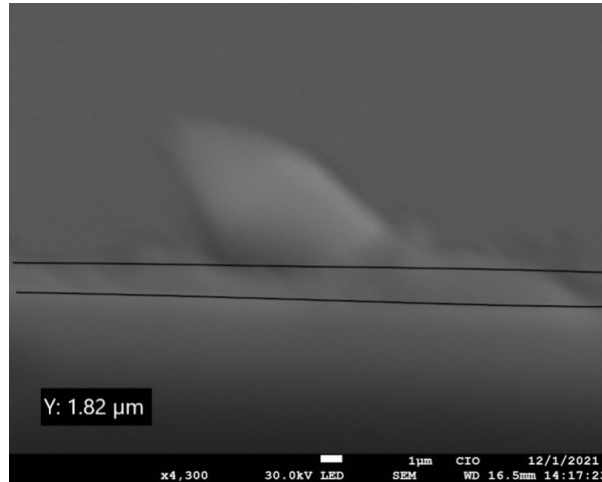


Figura 5.9: Imágenes SEM de la sección transversal de las películas de Al₂O₃.

La Figura 5.10 muestra la morfología superficial de la película P4, se observa en la superficie de la película esferas dispersadas. Estas esferas presentan un tamaño promedio de 7.252 μm aproximadamente. Estas esferas pueden influir en propiedades como la rugosidad o la adhesión superficial [147].

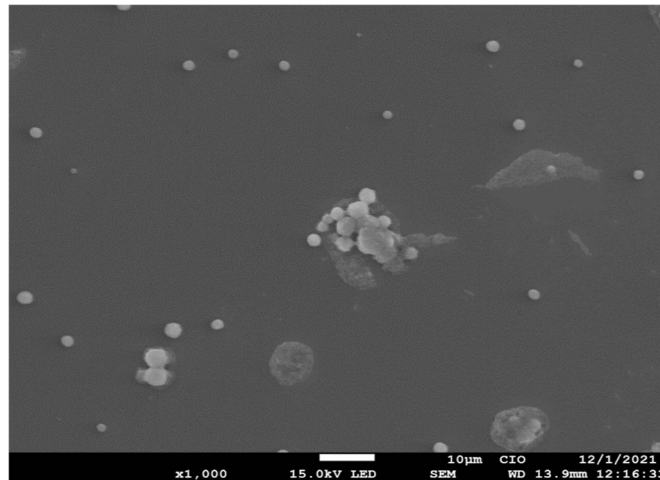


Figura 5.10: Morfología superficial de la película P4.

En la Figura 5.11 se identifica una partícula grande en la película con un tamaño de $1.7 \mu\text{m}$. La presencia de estas partículas puede tener implicaciones para las propiedades estructurales, debido a que se depositó a baja temperatura sin recocido térmico lo que puede influir en la morfología y en la estructura de la película [148, 149].

La formación de esferas en la película puede estar relacionada con varios factores, como la velocidad de depósito, la temperatura, la presión y la composición química de los precursores. Estas esferas pueden representar aglomeraciones de material que se condensan durante el depósito debido a la baja temperatura de depósito y al proceso de Spray Pirólisis Ultrasónico y la interacción de los precursores en el sustrato [148, 149].

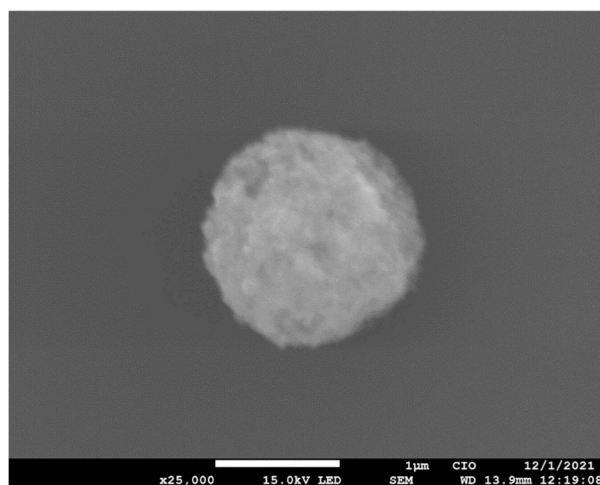


Figura 5.11: Imágenes SEM del tamaño promedio de las partículas de la película P4.

En la Figura 5.12 se muestra la composición elemental de las películas a) P4 y b) P5 sin y con recocido, sus porcentajes elementales de las películas se muestran en la Tabla 5.4. La película P4 fue depositada a 80°C y muestra un porcentaje de aluminio de 44.7 % y de oxígeno de 55.3 %. Para la película P5 que presenta un recocido de 100°C , su porcentaje elemental de aluminio es 47.9 % y de oxígeno es 52.1 %. Al presentar un recocido en la película P5 se observa el aumento porcentual de la alúmina de 3.2 % pero en el caso del porcentaje del oxígeno

disminuye un 3.2 %. Por lo que nos indica que al estar aumentando la temperatura de recocido va a haber cambios en la composición del material [142, 144].

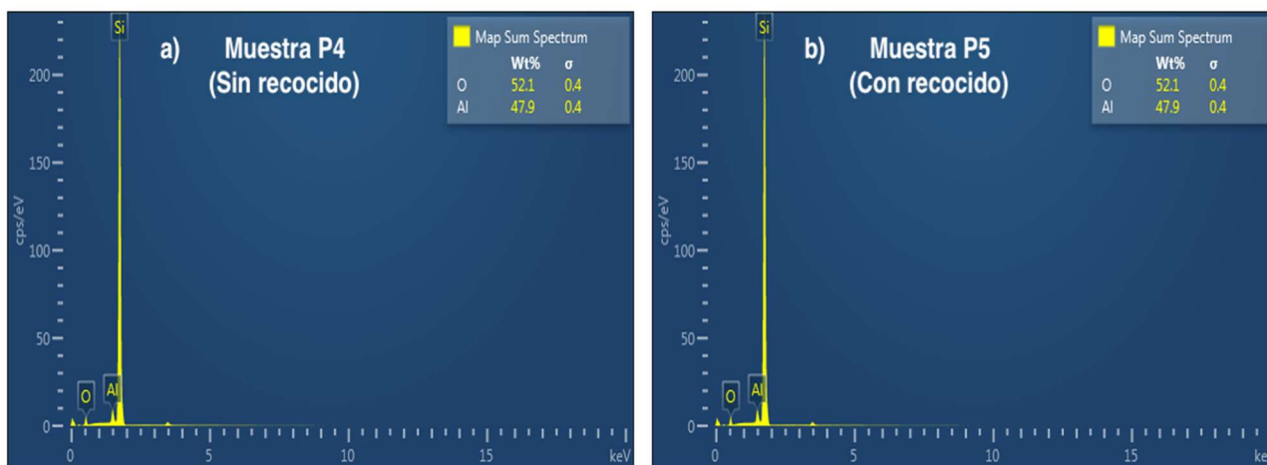


Figura 5.12: Imagen de la composición química de las películas (EDS) de la muestra P4.

Tabla 5.4: Composición química de la Al_2O_3 .

Muestras	%Wt Al	%Wt O
P4	44.7	55.3
P5	47.9	52.1

La Figura 5.13 muestra un mapeo elemental de las películas P4 y P5. La Figura 5.13 se observa cómo está distribuido los elementos en la película, estos elementos son aluminio, oxígeno y silicio. La presencia de aluminio y oxígeno es por el compuesto de alúmina y el silicio es por el sustrato donde se encuentra la película. La presencia de estos elementos muestra la distribución de cada uno de ellos en la película mostrándose de diferentes colores como el verde para el silicio, rojo para el oxígeno y azul para el aluminio. En la Figura 5.13 a) se observa la esfera que está compuesta de aluminio y oxígeno, para la Figura 5.13 b) se observa cómo están distribuidos los elementos en la superficie de la película, y se muestra que hay concentraciones más altas de aluminio y oxígeno en ciertas áreas de la superficie de la película debido a que la película no es homogénea en toda la superficie, esto es porque se utilizan temperaturas bajas de depósito de 80°C (P4), lo que no permite una mejor homogeneidad en la película. En la Figura 5.13 c) se muestra la película P5 que tiene una temperatura de recocido de 100°C (P5), se observa la presencia de aluminio y oxígeno en la superficie de la película, pero no hay homogeneidad en la película debido a la temperatura de recocido por lo que se observan gotas dispersas en toda la superficie de la película. En general, en las películas se observa que cuando existe temperatura de recocido se empiezan a formar aglomeraciones buscando la formación de la película en toda la superficie [143].

En los resultados de la alúmina se obtuvieron las características del material al ser depositado a bajas temperaturas por medio de un sistema de Spray Pirólisis Ultrasónico. Este óxido nos permite trabajar en diferentes sustratos (cartón, plástico) debido a la baja temperatura que se utiliza para ser depositado este material, por lo que, se puede aplicar en diferentes dispositivos flexibles [143-147].

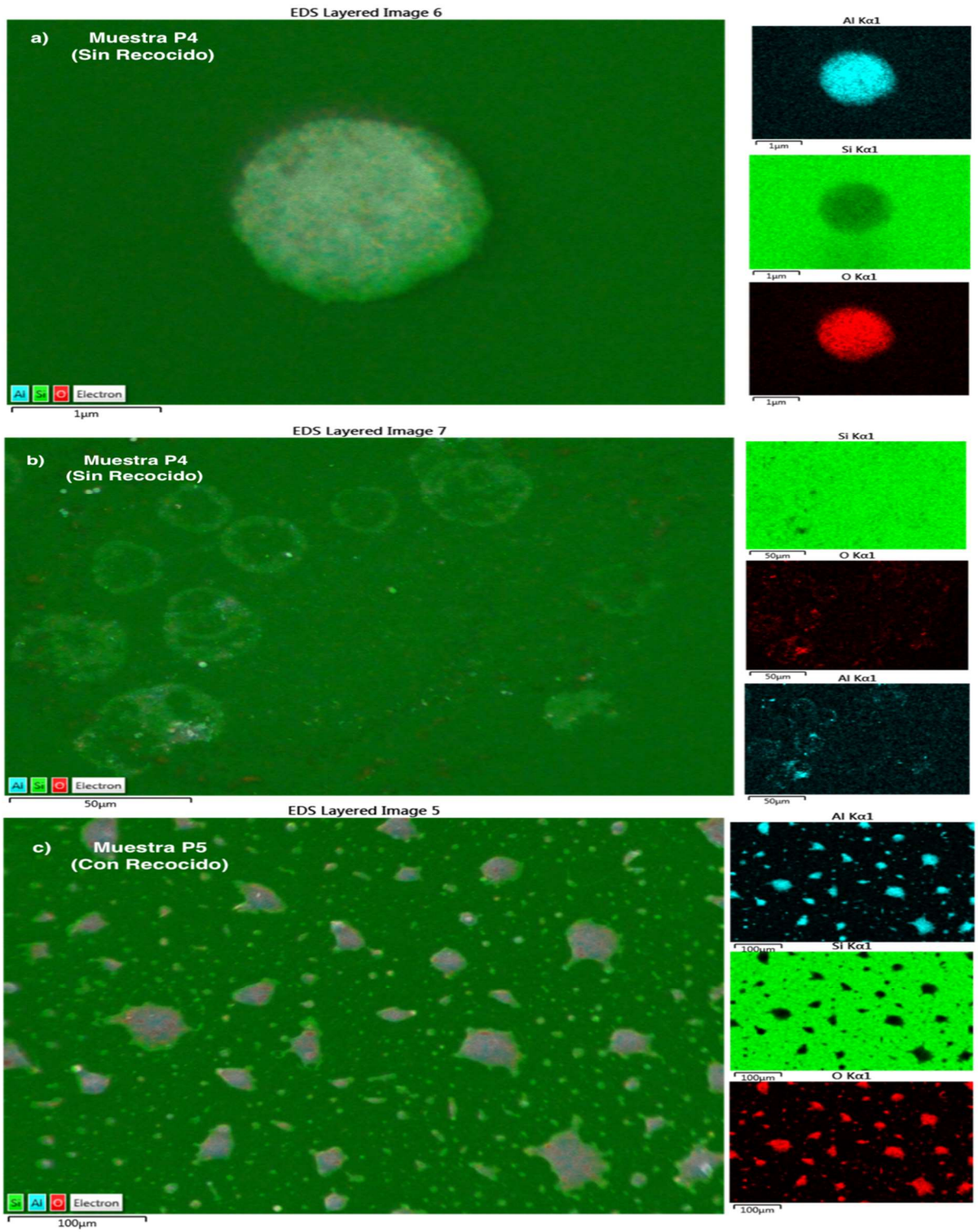


Figura 5.13: Mapeo elemental de las películas P4 (a), (b) y P5 (c).

5.3. Dispositivos MIS

De los resultados obtenidos consideramos para el dispositivos MIS las películas de MnPc y Al_2O_3 , se tomaron en cuenta para la MnPc las muestras con una temperatura de depósito de 40 °C, sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 120 °C, en el caso de la alúmina se consideró una temperatura de depósito de 100 °C y 80 °C sin tratamiento térmico, ya que de acuerdo a los resultados de rayos X y Raman el recocido no modifica sus propiedades, además la película sigue siendo amorfa lo cual nos confirma que es un óxido la alúmina. En el caso de la MnPc, la temperatura de depósito y el incremento de recocido disminuye la intensidad de los picos en el espectro Raman, lo que explica tener mejor reordenamiento de las moléculas en la MnPc, como se observa en los resultados de rayos X, contribuyendo con una disminución del espesor de la película. En Tabla 5.5, se muestran los parámetros de las películas de MnPc y Al_2O_3 utilizadas para la fabricación del dispositivo MIS, con la finalidad de observar su comportamiento eléctrico al variar la temperatura del recocido en la MnPc y temperatura de depósito en la Al_2O_3 . El dispositivo tiene una estructura de Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Au y Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Ag, como se muestra en la Figura 5.3.1 la estructura de los dispositivos MIS y en la Figura 5.3.2 se muestra un esquema de diagrama de bandas de energía de una estructura MIS similar a la descrita en este trabajo.

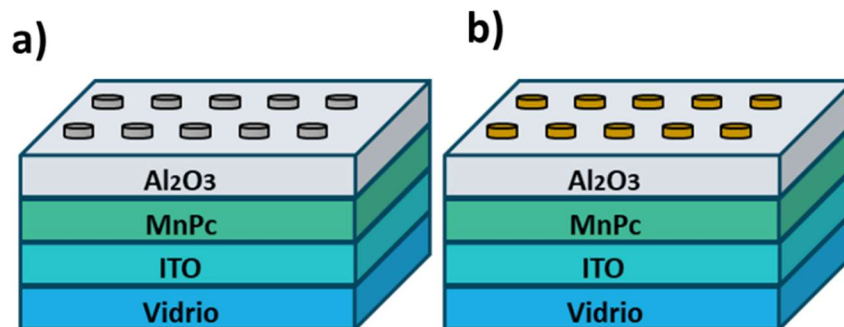


Figura 5.3.1: Dispositivos MIS formados por a) Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Ag y b) Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Au.

5.3.1 Caracterización eléctrica

Caracterización I-V (Corriente-Voltaje)

A las estructuras de Corning/ITO/MnPc/Al₂O₃/Ag se les realizó caracterización eléctrica y se obtuvieron las curvas de corriente vs voltaje de los dispositivos MIS en polarización directa y polarización inversa. Por otro lado, para las estructuras de Corning/ITO/MnPc/Al₂O₃/Au se les realizó caracterización eléctrica, en donde se observa el comportamiento eléctrico de los dispositivos MOS en polarización directa y polarización inversa, por lo que se analizaron sus mecanismos de conducción.

En la Figura 5.14 se muestra la curva de corriente-voltaje de la estructura Corning/ITO/MnPc/Al₂O₃/Ag, el semiconductor fue depositado a 40°C sin tratamiento térmico y el dieléctrico fue depositado a 100°C con la misma temperatura de recocido. Al dispositivo se le realizó una primera medición con un barrido de -90 V a 90V en condiciones de oscuridad. En polarización directa se observa un corrimiento en 25 V donde inicia el incremento exponencial de la corriente y tenemos una corriente en nanoamperes hasta este voltaje, a medida que el voltaje aumenta la corriente tiene un incremento a microamperes el cual es estable hasta los 90 V. En polarización inversa se observa un corrimiento en -23 V donde tenemos una corriente en nanoamperes hasta este voltaje, después inicia el incremento de la corriente exponencialmente, teniendo un salto de corriente a -30 V, como se describe más adelante. Se puede ver un comportamiento resistivo en -20 V a 20 V en la Figura 5.14, posteriormente se ve una alta conducción en -30 V y a 30 V, donde vuelve a tener un comportamiento resistivo de ese voltaje en adelante, teniendo el comportamiento físico similar a un dispositivo MIS [150]. Esto se debe a que presenta un espesor mayor el dieléctrico de alúmina de 1.82 µm y no permite que exista una buena conducción en el dispositivo MIS. En nuestro caso buscamos tener más conducción a menores voltajes para encontrar el efecto electroluminiscente, el cual se busca se presente a menores voltajes de conducción.

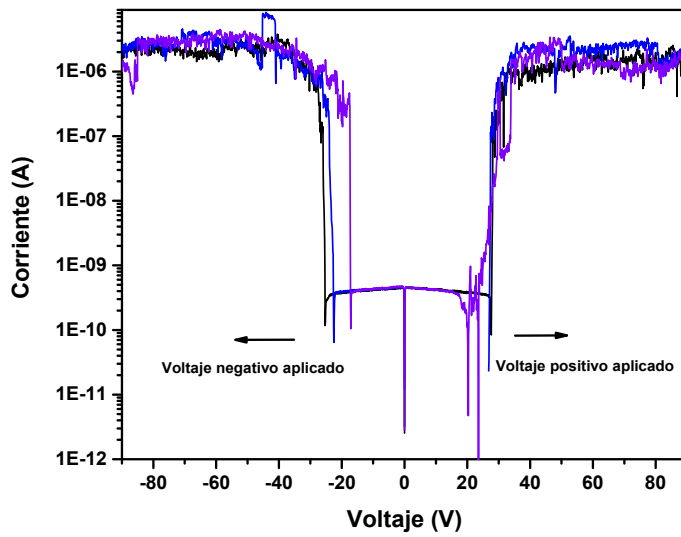


Figura 5.14: Curva de corriente-voltaje de la muestra A1P1Tr.

En la Figura 5.15 se muestra la curva de corriente-voltaje de la estructura Corning/ITO/MnPc/Al₂O₃/Ag, el semiconductor fue depositado a 40°C con tratamiento térmico de 100°C y el dieléctrico fue depositado a 100°C con la misma temperatura de recocido. Al dispositivo se le realizó una primera medición con un barrido de -90 V a 90V en condiciones de oscuridad. En polarización directa se observa un corrimiento en 30 V donde inicia el incremento exponencial de la corriente a medida que el voltaje aumenta. En polarización inversa se observa un corrimiento en -20 V donde inicia el incremento de la corriente exponencialmente, como se describe más adelante. Se puede ver un comportamiento resistivo en la estructura MIS [150] a voltaje menores a 20 V. Esto se debe a que presenta un espesor mayor el dieléctrico de 1.82 μm y no permite que exista una buena conducción en el dispositivo MIS. Igual que en el caso de la muestra A1P1Tr de la figura 5.14 buscamos tener más conducción a menores voltajes para encontrar el efecto electroluminiscente, el cual se busca y se presente a menores voltajes de conducción. Estas estructuras se realizaron durante la pandemia donde la plata se depositó manualmente, debido a esto se buscó realizar una estructura con la alúmina más delgada y con un contacto metálico más estable y con buenas propiedades eléctricas. Por lo tanto, se procede a realizar otra estructura con un espesor menor en la alúmina y un contacto de oro que nos proporcione más conducción para el dispositivo optoelectrónico que estamos buscando, se realiza la estructura Corning/ITO/MnPc/Al₂O₃/Au que a continuación mostramos sus resultados.

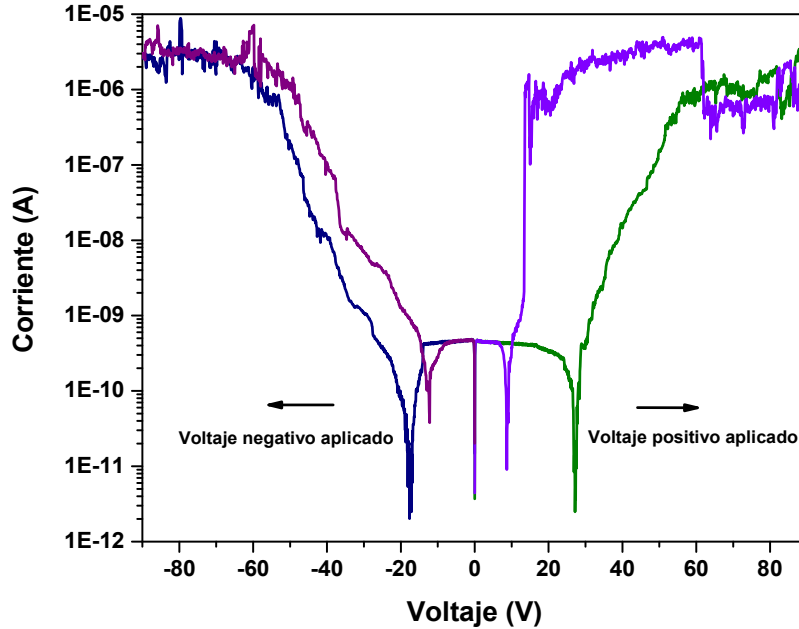


Figura 5.15: Curva de corriente-voltaje de la muestra A21P1Tr.

En la Figura 5.16 se muestra la curva pristina de corriente-voltaje de la estructura Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Au, el semiconductor fue depositado a $40^{\circ}C$ sin tratamiento térmico. Al dispositivo se le realizó una primera medición con un barrido de -2 V a 2V en condiciones de oscuridad. En polarización directa se observa un incremento exponencial de la corriente a medida que el voltaje aumenta. En polarización inversa se observa el incremento de la corriente exponencialmente, teniendo un salto de corriente a -0.8 V, como se describe más adelante. Se puede ver un comportamiento de contacto óhmico de la estructura MIS [150]. Donde, para este dispositivo se tiene un espesor en el dieléctrico de $3.80E-4 \mu m$, este espesor es el mismo para todas las siguientes muestras. Por lo que presenta mejor conducción en el dispositivo MIS.

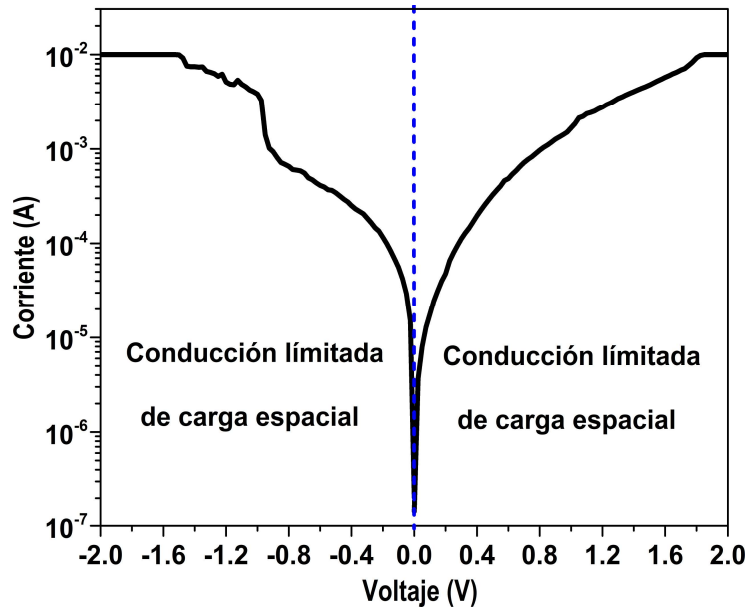


Figura 5.16: Curva pristina de corriente-voltaje de muestra A1-P1.

En la Figura 5.17(a) se muestra la curva de densidad de corriente-voltaje en polarización directa, en la cual se obtienen los mecanismos de conducción. El mecanismo que presenta el dispositivo es de conducción limitada de carga espacial, mostrando sus tres regiones características. La primera región es la ley de Ohm que va desde 0.01 V – 0.1 V. La segunda región es la ley de Child's que va desde 0.1 V - 1 V y la tercera región es donde se presenta el incremento de corriente que va desde 1 V – 2 V, la cual es la SCLC.

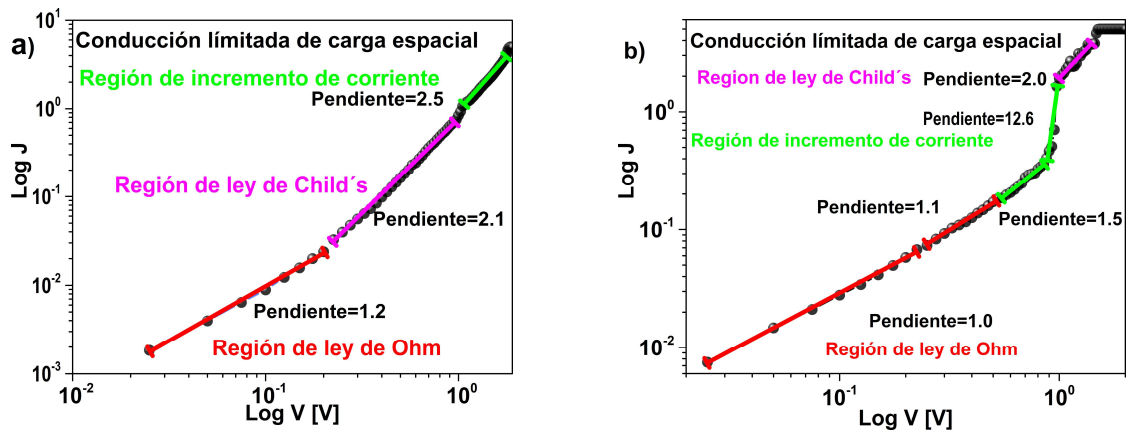


Figura 5.17: Curva de densidad de corriente-voltaje en polarización a) directa y b) inversa de muestra A1-P1.

En la Figura 5.17(b) se observa la curva de densidad de corriente – voltaje en polarización inversa. El mecanismo que presenta el dispositivo es de conducción limitada por carga espacial en donde se muestra sus tres regiones, la ley de Ohm que va de 0.01 V – 0.5 V, el incremento de corriente que va de 0.5 V – 1 V y finalmente la ley de Child’s que va de 1 V a 2 V.

El mecanismo exhibido en los dispositivos, conocido como SCLC (Space-Charge Limited Current), guarda una estrecha relación con la densidad de trampas de tipo aceptor, específicamente huecos. Esta asociación es fundamental, ya que está intrínsecamente ligada a la densidad de estados efectiva presente en la banda de valencia y a la concentración total de trampas en MnPc [150]. La densidad de estados, a su vez, se configura a partir de estados híbridos entre los orbitales de Mn 3d y los orbitales π (SOMO), por lo tanto, SOMO esta desocupada de electrones los cuales se encuentran notablemente cercanos al nivel de Fermi [81, 151-154]. Este entrelazamiento de niveles y estados orbitales no solo define las propiedades eléctricas del sistema, sino que también influye de manera significativa en la conducción de corriente a través del dispositivo, contribuyendo así al comportamiento observado en SCLC.

En la Figura 5.18 se muestra la segunda medición del dispositivo en condiciones de oscuridad de una curva de corriente-voltaje aplicando un barrido de -2 V a 2 V. En polarización directa se observa un incremento exponencial de la corriente cuando el voltaje aumenta. En polarización inversa se muestra que la corriente es independiente al voltaje aplicado, el incremento de la corriente es exponencial, teniendo un salto de corriente en -0.7 V. Se puede ver un comportamiento óhmico y Schottky.

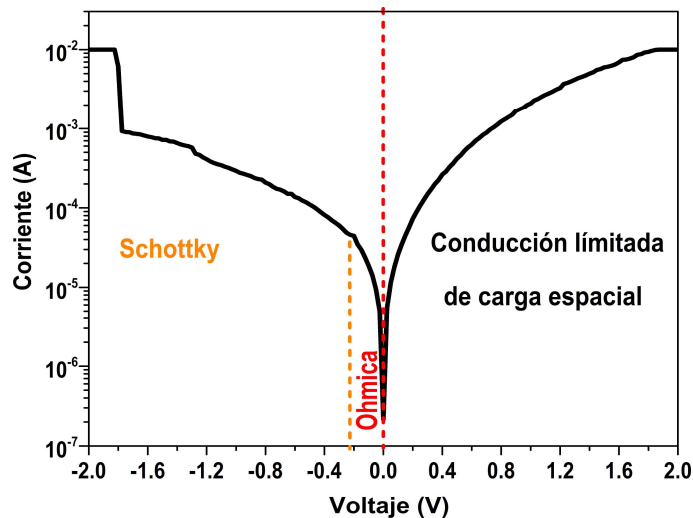


Figura 5.18: Curva de corriente-voltaje de muestra A1-P1 (segunda medición).

En la Figura 5.19 a) se muestra la curva de densidad de corriente – voltaje en polarización directa para señalar el mecanismo de conducción que presenta el dispositivo el cuál resultado ser el de condición limitada de carga espacial y presenta tres regiones y son las siguientes: ley de Ohm en 0.01 V – 0.1 V, ley de Child’s que va desde 0.01 V- 0.1 V y el incremento de corriente desde 0.1 V - 1 V. En la Figura 5.19 b) y c) se observa la curva de densidad de corriente-voltaje y densidad de corriente / campo eléctrico en polarización inversa para conocer los mecanismos de conducción del dispositivo. El primer mecanismo (b) es conducción Óhmica que va de 0.01 V– 0.1 V y el segundo (c) es el mecanismo de emisión Schottky que va de 25 a 70 KV/m. Los mecanismos que presentan los dispositivos en la segunda medición se deben a que el SOMO se ocupó de portadores cambiando los mecanismos de polarización inversa de SCLC a óhmico a bajo voltaje y Schottky con un voltaje mayor a -0.3 V [155].

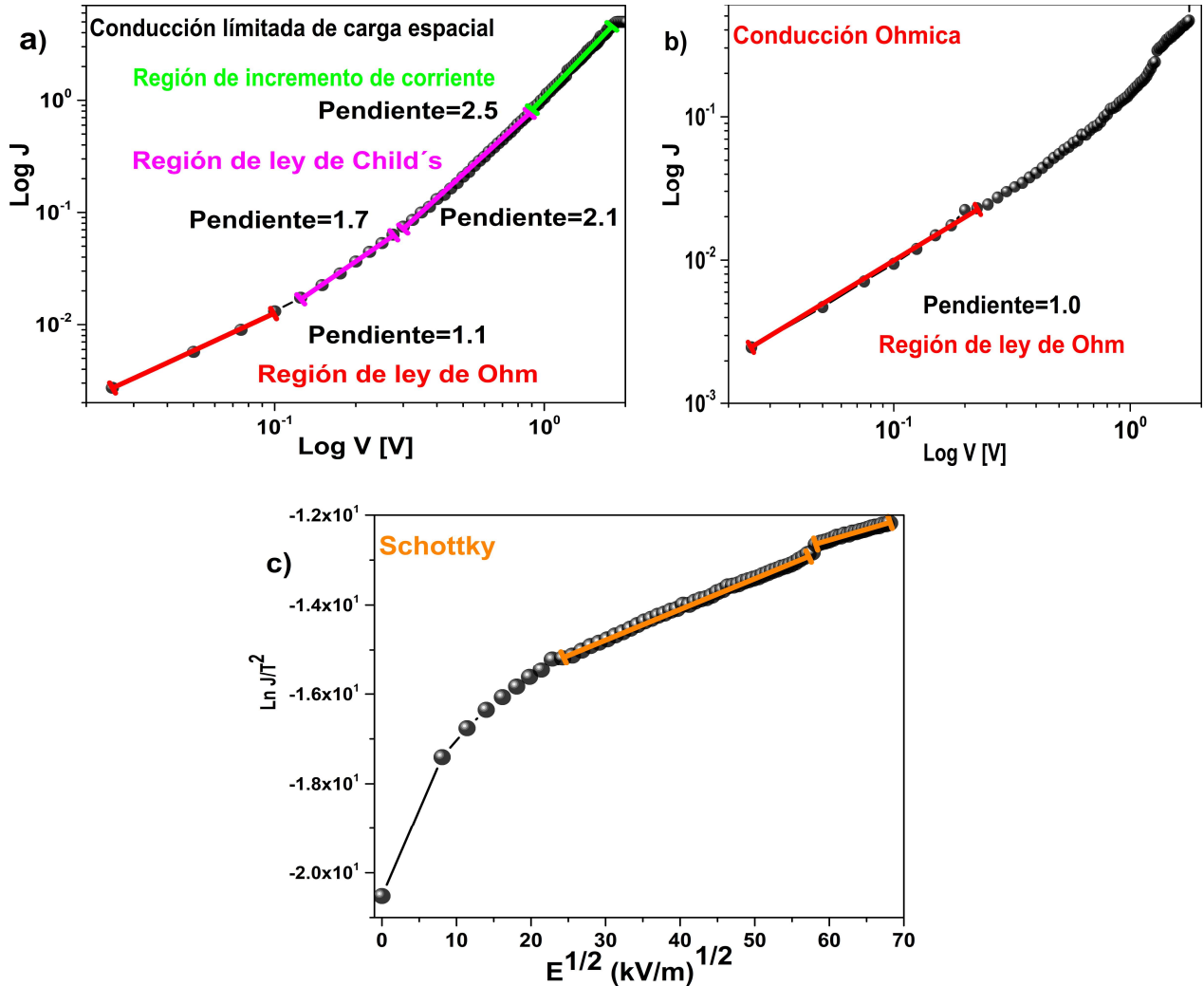


Figura 5.19: Curva de densidad de corriente-voltaje en polarización a) directa y b) inversa y c) densidad de corriente/temperatura de muestra A1-P1 (segunda medición).

En la Figura 5.20 se muestra la curva corriente-voltaje de la estructura Corning/ITO/MnPc/Al₂O₃/Au, donde el semiconductor fue depositado a 40°C con un recocido de 120°C. Al dispositivo se le realizó una primera medición en condiciones de oscuridad con un barrido aplicado de -1.6 V a 1.6 V. En polarización directa, se observa un incremento de la

corriente exponencialmente y se nota una saturación de la corriente en 0.8 V que es la máxima que permite el dispositivo. En polarización inversa también se muestra el incremento de la corriente, sin embargo, este incremento no denota un comportamiento exponencial hasta -0.5 V. En esta curva se observa un comportamiento Ohmico y emisión Schottky.

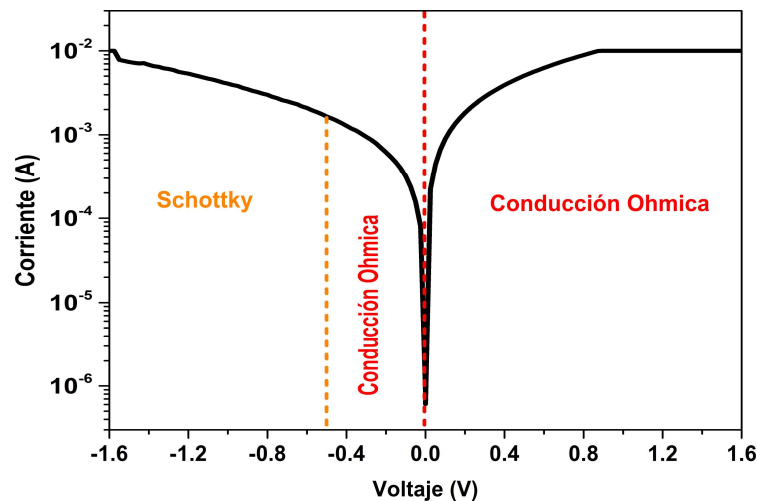


Figura 5.20: Curva pristina de corriente-voltaje de muestra A22-P1.

En la Figura 5.21 a) se muestra la curva de densidad de corriente – voltaje en polarización positiva para mostrar el mecanismo de conducción que presenta el dispositivo. Los mecanismos de conducción que presenta el dispositivo son dos, el primer mecanismo de conducción es óhmica y está en la región de 0.07 V – 0.8 V y el segundo mecanismo se encuentra en 35 kV/m a 70 kV/m que es emisión Schottky. Para polarización inversa el mecanismo de conducción que presenta es conducción óhmica que está presente en 0.07 V a 0.7 V [155].

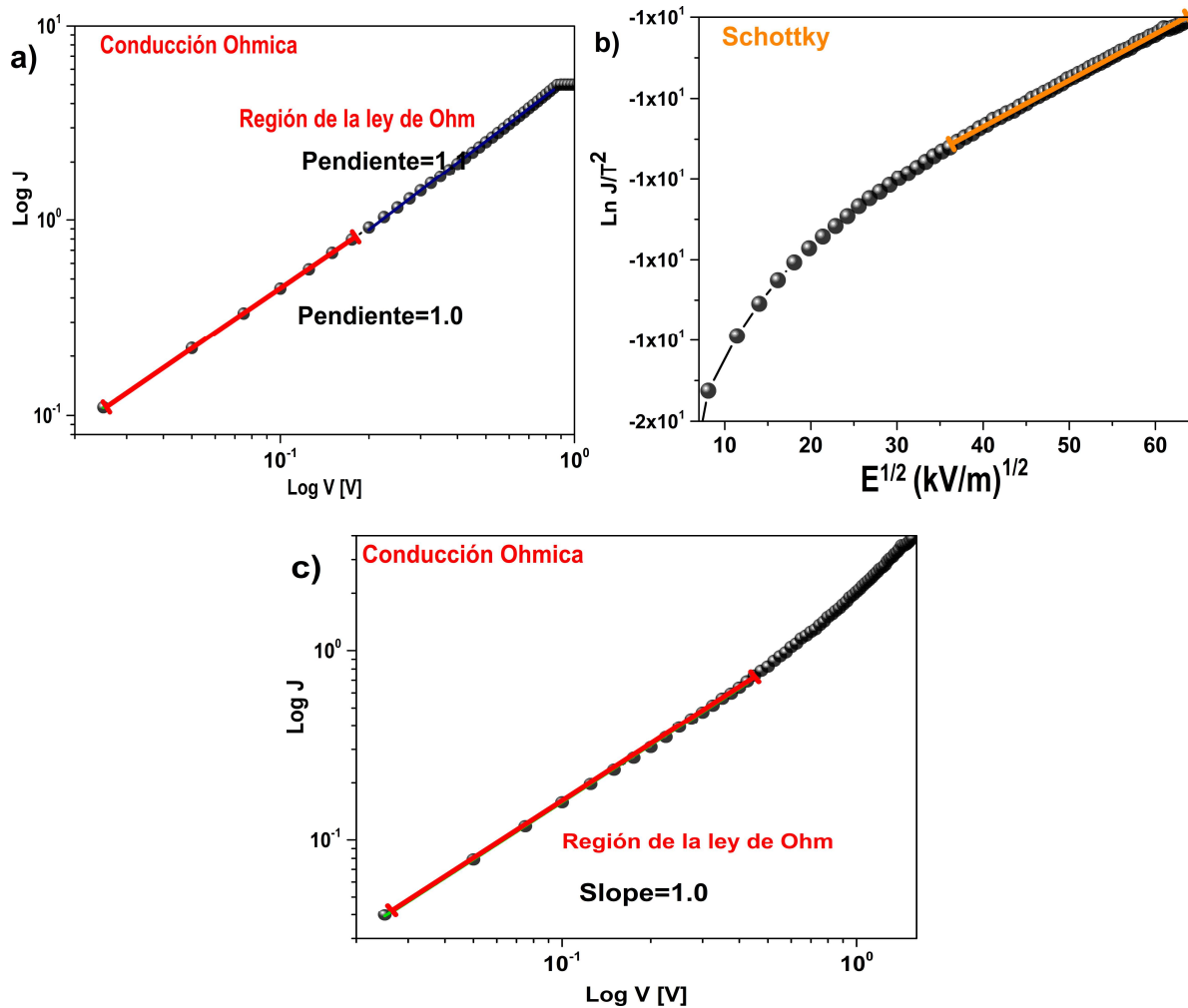


Figura 5.21: Curva de densidad de corriente-voltaje en polarización a) directa y b) densidad de corriente / temperatura y c) inversa de muestra A22-P1.

En la Figura 5.22 se muestra la curva corriente-voltaje de la estructura Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Au, donde el semiconductor fue depositado a $40^\circ C$ con un recocido de $120^\circ C$. Al dispositivo se le realizó una segunda medición en condiciones de oscuridad con un barrido aplicado de -1.6 V a 1.6 V. En polarización directa, se observa un incremento de la corriente exponencialmente y se nota una saturación de la corriente en 0.10 V que es la máxima que permite el dispositivo. En polarización inversa también se muestra el incremento de la corriente exponencialmente. Esta curva presenta un comportamiento de conducción limitada de carga espacial.

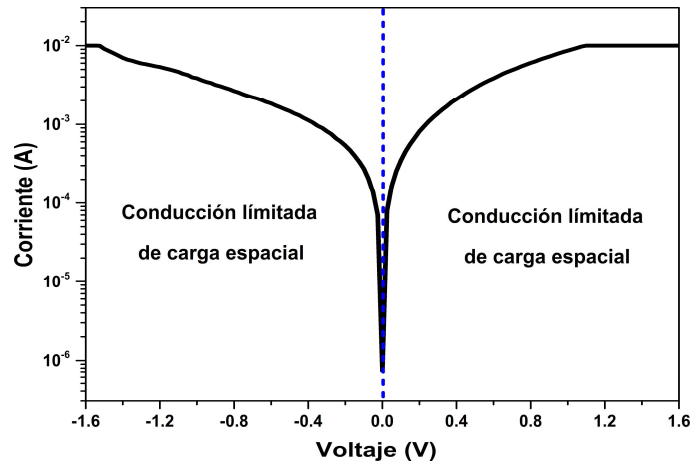


Figura 5.22: Curva de corriente-voltaje de muestra A22-P1 (segunda medición).

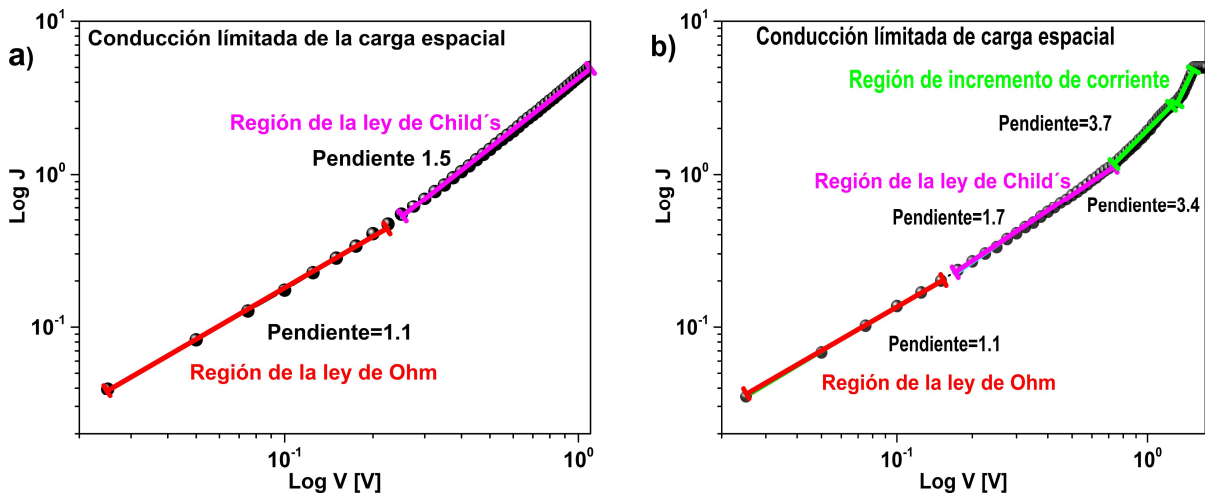


Figura 5.23: Curva de densidad de corriente-voltaje en polarización a) directa y b) inversa de muestra A22-P1 (segunda medición).

En la Figura 5.23 a) se muestra la curva de densidad de corriente-voltaje en polarización directa para observar el mecanismo de conducción que presenta el dispositivo, el cual es Ohmica y está presente en 0.09 V – 0.85 V. En la Figura 5.23 b) y c) se observan dos mecanismos de conducción en polarización inversa del dispositivo. En la primera (b) curva de densidad de

corriente sobre temperatura - voltaje se observa el mecanismo de conducción por emisión de Schottky que va de 37 kV/m– 65 kV/m. La segunda (b) curva de densidad de corriente – voltaje se observa el mecanismo de conducción Ohmica que va de 0.075 V- 0.82 V.

Los mecanismos que muestra la Figura 5.20 se deben al reordenamiento de las moléculas en la presencia de la temperatura de recocido mostrando conducción óhmica y emisión de Schottky. Cuando se incrementa la temperatura de depósito hay cambios en la distribución de grano de las películas, reduciendo los defectos de las películas. Esto podría explicar porque no predomina el mecanismo de conducción SCLC y el cambio en los mecanismos de conducción entre las muestras sin tratamiento y con tratamiento [156].

En la Figura 5.22 se muestra la segunda medición del dispositivo en condiciones de oscuridad de una curva de corriente-voltaje aplicando un barrido de -1.6 V a 1.6 V. En polarización directa se observa un incremento exponencial de la corriente cuando el voltaje aumenta, a 1 V se nota una saturación de la corriente que es la máxima que permite el dispositivo. En polarización inversa se muestra que la corriente aumenta exponencialmente. Se puede ver un comportamiento de conducción limitada de carga espacial.

En la Figura 5.23 a) se muestra la curva de densidad de corriente – voltaje en polarización directa para observar el mecanismo de conducción que presenta el dispositivo. Su mecanismo de conducción es conducción limitada por carga espacial y está presente en dos regiones. La primera es la ley de Ohm y se encuentra de 0.085 V – 0.75 V. La segunda es la ley de Child's y se encuentra de 0.75 V – 1 V. En la Figura 5.23 b) se observa la curva de densidad de corriente – voltaje en polarización inversa para conocer el mecanismo de conducción que presenta el dispositivo. El mecanismo de conducción es conducción limitada de carga espacial y está integrada por tres regiones. Estas regiones están presentes en 0.075 V a 0.84 V llamado ley de Ohm, la siguiente está en 0.84 V a 0.25 V llamado la ley de Child's y, por último, se encuentra en 0.25 V a 1.3 V llamado el incremento de corriente. El cambio mostrado en los mecanismos de conducción entre la primera medición y la segunda medición se puede deber a un cambio en la altura de la barrera Schottky, ya que el tratamiento térmico modifica la estructura molecular de la película de MnPc, así mismo se modifica la altura del SOMO y por consecuencia existirán cambios en atrapamiento de carga [157].

En la Figura 5.24 se muestra la primera medición del dispositivo donde se observa la curva I-V de la estructura Corning/ITO/MnPc/Al₂O₃/Au, donde el semiconductor fue depositado a 40°C sin recocido, con un barrido aplicado de -1.6 V a 1.6 V, en obscuridad. En polarización directa existe un incremento de la corriente exponencialmente, a 1.5 V se nota una saturación de la corriente que es la máxima que permite el dispositivo. En polarización inversa se muestra el incremento de la corriente exponencialmente, teniendo un salto de corriente en -0.6 V. Se puede ver un comportamiento de conducción limitada de carga espacial.

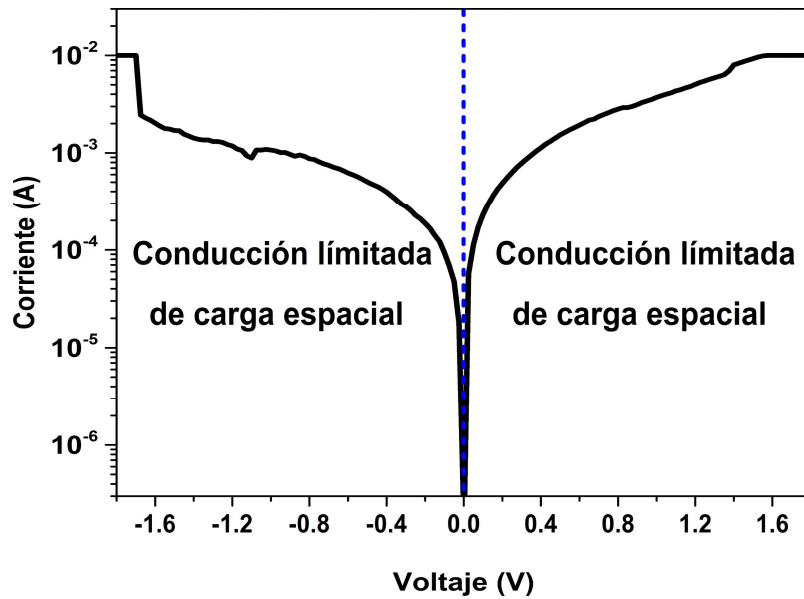


Figura 5.24: Curva pristina de corriente-voltaje de muestra A1-P4.

En la Figura 5.25 a) se observa la curva de densidad de corriente – voltaje en polarización directa para conocer los mecanismos de conducción que presenta el dispositivo. Su mecanismo de conducción es conducción limitada de carga espacial y se presenta por dos regiones. La primera está presente en 0.075 V a 0.2 V llamada ley de Ohm, la segunda se hace presente en 0.2 V a 1.3 V llamada ley de Child’s. En la Figura 5.25 b) se muestra la curva densidad de corriente – voltaje en polarización inversa del dispositivo. Su mecanismo de conducción es conducción limitada de carga espacial y se muestra en dos regiones. La ley de Ohm está en 0.05 V a 0.3 V. La ley de Child’s va de 1.2 V a 1.5 V.

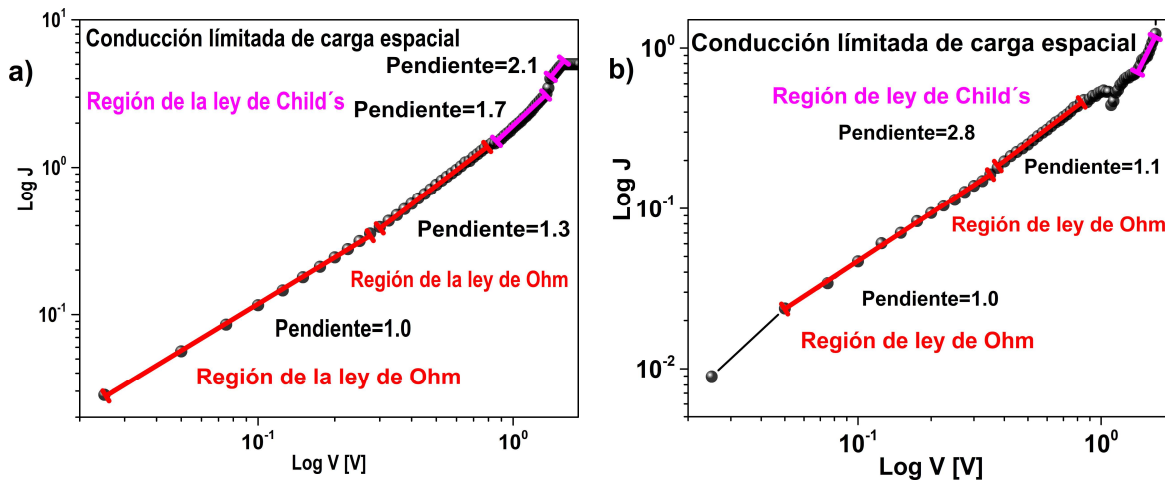


Figura 5.25: Curva pristina de densidad de corriente-voltaje en polarización a) directa y b) inversa de muestra A1-P4.

En las estructuras A1P1 (Figura 5.14) y la estructura A1P4 (Figura 5.24) muestran un comportamiento similar de mecanismos de conducción de SCLC a pesar de que el óxido en la estructura A1P4 fue depositado a 80 °C, mostrando la ausencia de la región de incremento de corriente, en la región de la ley de Ohm cambia su rango de 0 V a $\pm 1V$. Este efecto se debe a las cargas positivas localizadas en el interfaz semiconductor/dieléctrico que se encuentran para la película de Al_2O_3 , depositada a bajas temperaturas [158, 159].

En la Figura 5.26 se muestra la curva de corriente - voltaje de la segunda medición en oscuridad del dispositivo donde se le aplico un barrido de -1.6 V a 1.6 V. En polarización directa se muestra el incremento de la corriente exponencialmente, sin embargo, este incremento no denota un comportamiento exponencial hasta 0.52 V y en inversa de hasta -0.38 V. Se puede ver un comportamiento de conducción Ohmica y emisión Schottky.

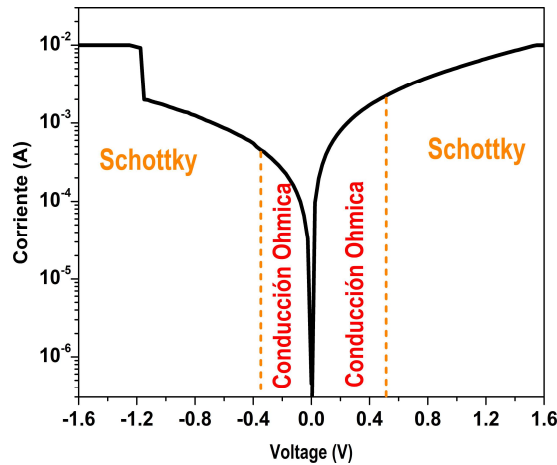
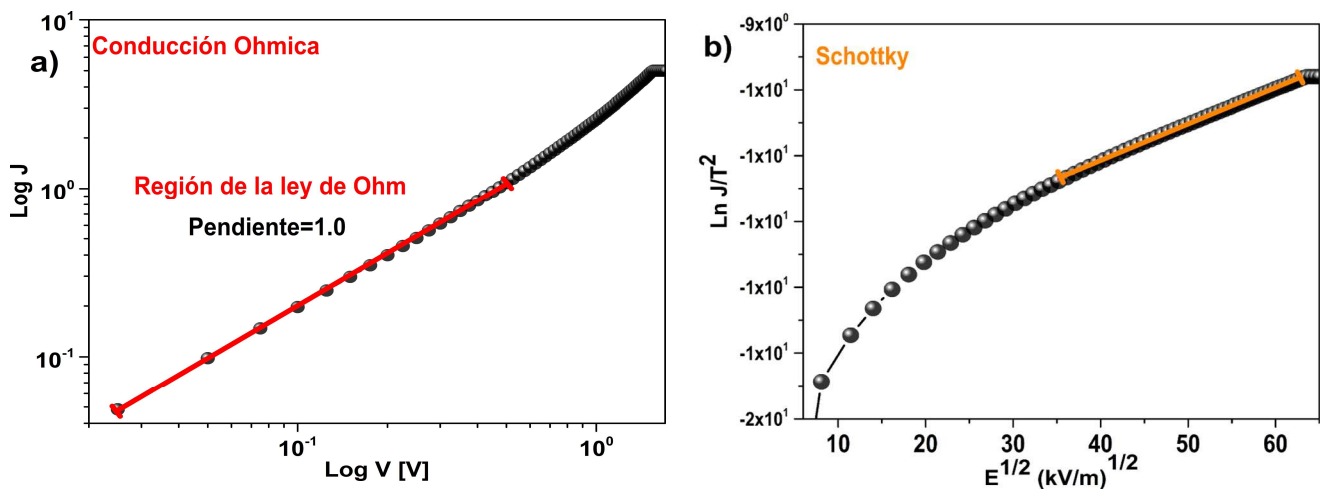


Figura 5.26: Curva de corriente-voltaje de muestra A1-P4 (segunda medición).

En la Figura 5.27 a) y b) se observa la curva de densidad de corriente – voltaje y densidad de corriente/temperatura – voltaje en polarización directa para conocer los mecanismos de conducción que presenta el dispositivo. Presenta dos mecanismos de conducción y son conducción Ohmica que va de 0.075 V a 0.5 V y emisión Schottky que va de 35 kV/m a 65 kV/m. En la Figura 6 c) y d) se observa la curva de densidad de corriente – voltaje y densidad de corriente/temperatura – voltaje en polarización inversa para conocer los mecanismos de conducción que presenta el dispositivo. El dispositivo presenta dos mecanismos de conducción y son conducción Ohmica que va de 0.075 V a 0.6 V y emisión Schottky que va de 35 kV/m a 65 kV/m.



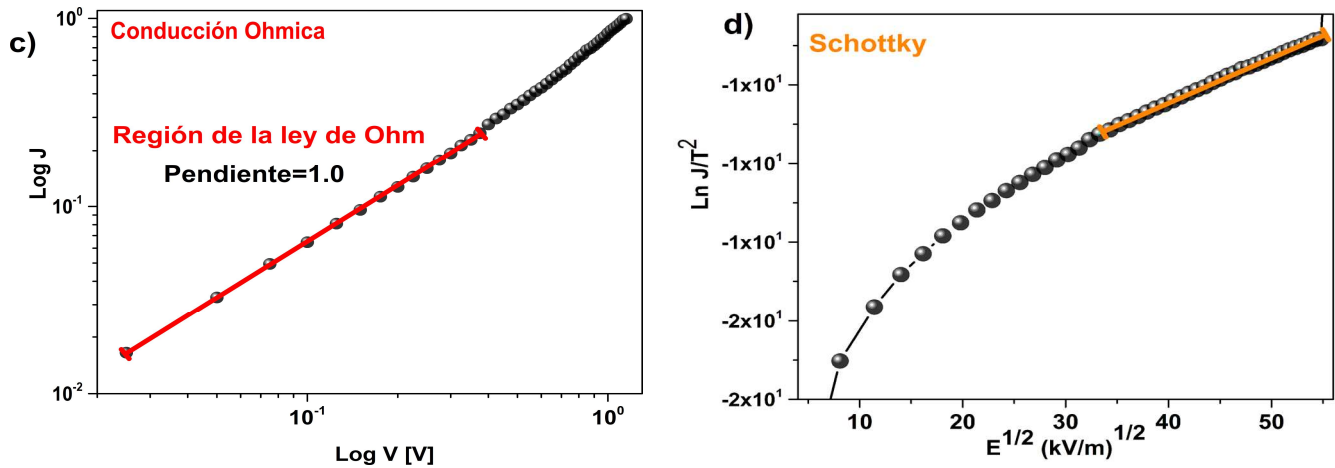


Figura 5.27: Curva de densidad de corriente-voltaje en polarización directa de a) densidad de corriente-voltaje y b) densidad de corriente/temperatura-voltaje, e inversión en c) y d) de la muestra A1-P4.

En la segunda medición de la Figura 5.26 se observa dos mecanismos de conducción debido a la relación de cargas hacia el dieléctrico (Al_2O_3) por lo tanto, cambiando los mecanismos de conducción de SCLC a óhmico (a bajo voltaje) y Emisión Schottky con un voltaje mayor a ± 0.5 V, porque sus portadores están llenos en el interfaz [156].

Caracterización C-V (Capacitancia-Voltaje)

En la figura 5.28 se muestra la curva de C-V, con un comportamiento típico de un dispositivo MIS orgánico, con una transición de deserción a inversión a medida que aumenta el voltaje aplicado. De acuerdo con los resultados obtenidos de las curvas I-V el mecanismo de conducción dominante es el SCLC para una película de MnPc sin tratamiento térmico, lo que se traduce en una mayor cantidad de defectos dentro de la película como cargas fijas, cargas atrapadas en la interface y cargas móviles, que pueden observarse en la curva C-V de la Figura 5.28, con un barrido de -1 V a 1 V, en donde hay un incremento de la capacitancia debido a las

trampas cargadas positivamente en la interfaz del dieléctrico/semiconductor ($Al_2O_3/MnPc$) dentro de la región de acumulación [160]. Las características C-V de otras estructuras $Al_2O_3/MnPc$ son muy parecidas a la mostrada cuando presentan el mecanismo de conducción SCLC, en algunos casos no se llegó a determinar el comportamiento C-V tipo MIS en las estructuras, esto es debido a su alta conducción.

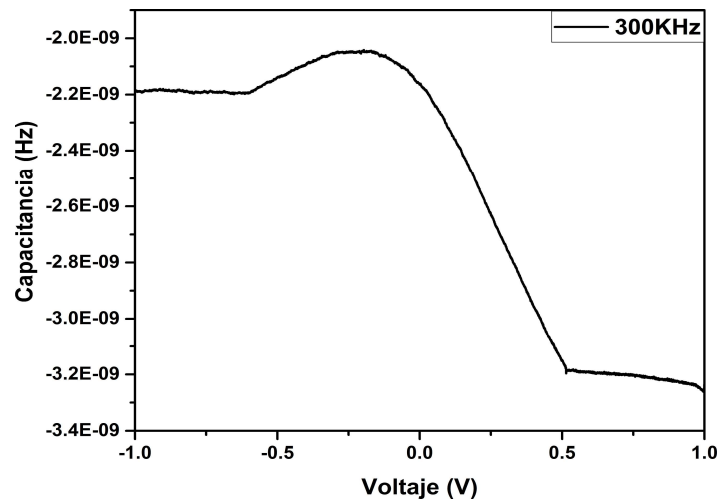


Figura 5.28: Curva de capacitancia-voltaje de la muestra A1-P4 sin recocido.

Caracterización I-V (Corriente-Voltaje) e I-t (Corriente-tiempo) en oscuridad y con luz

En la figura 5.29 a) se muestra la curva I-V donde se observa las curvas con una barrido de 1 V a -1 V en oscuridad y con luz donde se observa como la corriente va aumentando exponencialmente en polarización directa y en polarización inversa se observa como la corriente va aumentando hasta -0.8 V en la presencia de la luz blanca comparada con la de oscuridad, esto indica que el dispositivo MIS tiene respuesta fotoeléctrica en ese rango de voltaje, en el b) se muestra la curva I-t donde se observa que con luz tenemos un incremento en la fotocorriente con respecto a la corriente en oscuridad, esto es indicativo de que nuestro dispositivo MIS sirve como un fotodetector. De acuerdo con estos resultados las curvas I-t en presencia de la luz, su fotocorriente aumenta en casi un medio de orden de magnitud. Por lo tanto, el dispositivo puede funcionar como un fotodetector.

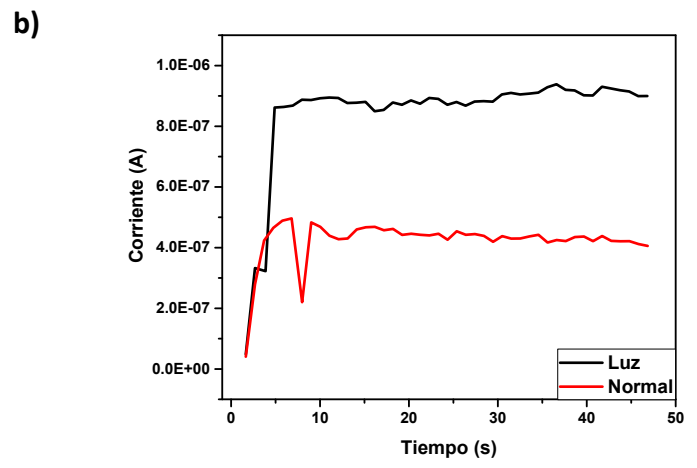
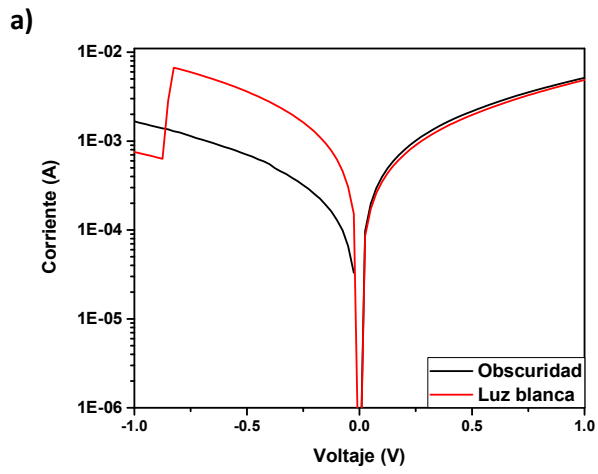


Figura 5.29: a) Curva de corriente-voltaje y b) corriente-tiempo de la muestra A1-P4 sin recocido.

Capítulo 6: Conclusiones

- Se obtuvieron películas de MnPc y Al₂O₃ mediante un sistema de Spray Pirólisis Ultrasónico depositadas a bajas temperaturas lo cual permite que estas películas se puedan depositar en diferentes sustratos (plástico, cartón, etc.) y se puedan desarrollar dispositivos flexibles
- De los resultados obtenidos de las películas de MnPc como son; los espectros UV/Vis, Raman, DRX y SEM se observa cambios característicos cuando una película es depositada a diferentes temperaturas y cuando presentan un recocido.
- Los resultados obtenidos de las películas de Al₂O₃ revelan cambios distintos al analizar los espectros UV/Vis, DRX, SEM y EDS. Se observan variaciones cuando la película se deposita a diferentes temperaturas, así como durante el proceso de recocido.
- En los dispositivos MIS fabricados con la estructura vidrio/ITO/MnPc/Al₂O₃/Ag, se observó que la capa gruesa de Al₂O₃ y el contacto de Ag obstaculizan una conducción eficiente en el dispositivo.
- Por otro lado, al analizar los dispositivos MIS con la estructura vidrio/ITO/MnPc/Al₂O₃/Au, se evidenció una mejora significativa en las curvas I-V. Esto se atribuye a la presencia de una capa delgada de Al₂O₃ y un óptimo contacto en el Au, lo cual promueve una conducción eléctrica más eficiente en estos dispositivos.
- En relación con los dispositivos MIS (vidrio/ITO/MnPc/Al₂O₃/Au), se lograron identificar los mecanismos de conducción. Estos incluyen la conducción limitada por carga espacial (SCLC) y Schottky. La presencia de oxígeno en las películas de MnPc y de Al₂O₃ se asocia con la manifestación de estos mecanismos de conducción. Estos hallazgos proporcionan una comprensión más profunda de los procesos de conducción en estos dispositivos.

Trabajo a Futuro

- Mejorar las propiedades y los espesores de las películas de MnPc y Al₂O₃.
- Desarrollar dispositivos MIS utilizando sustratos flexibles.

Índice de Tablas

Tabla 1.1.- Movilidades de huecos de algunas ftalocianinas metálicas [33,47].....	11
Tabla 2.1: Línea de tiempo de los sucesos que han tenido las ftalocianinas [49, 51].....	15
Tabla 2.2: Línea de tiempo de los sucesos que ha tenido la alúmina [88].	21
Tabla 4.1: Parámetros de depósito de las películas de MnPc.....	40
Tabla 5.1: Descripción de los modos vibracionales de las películas de MnPc [45].	48
Tabla 5.2: Planos cristalográficos y fase cristalina de cada pico mostrado en el difractogramas de Rayos X [128, 129].	50
Tabla 5.3: Tabla cristalográfica con los planos y estructura cristalina. [145].	56
Tabla 5.4: Composición química de la Al ₂ O ₃	60
Tabla 5.5: Películas de MnPc y Al ₂ O ₃ usadas para la fabricación del dispositivo MIS.....	64

Índice de Figuras

Figura 1.1: Esquema representativo de niveles energéticos en a) Semiconductor inorgánico y b) Semiconductor orgánico.	8
Figura 1.1: Esquema representativo de niveles energéticos en a) Semiconductor inorgánico y b) Semiconductor orgánico.	8
Figura 2.1: a) Ftalocianina de hidrógeno (H ₂ Pc) y b) Ftalocianina metálica (MPc) [51].	16
Figura 2.2: Diagrama esquemático de la estructura MPc con elementos que forman las ftalocianinas metálicas [52, 53]. Figura 2.1: a) Ftalocianina de hidrógeno (H ₂ Pc) y b) Ftalocianina metálica (MPc) [51].	16
Figura 2.2: Diagrama esquemático de la estructura MPc con elementos que forman las ftalocianinas metálicas [52, 53].....	17
Figura 2.3: Estructura MIS [94].	24
Figura 2.4: Diagrama de bandas de una estructura MIS semiconductor tipo p [94-97].	25

Figura 2.6: Diagrama de bandas de energía para Tunelamiento Directo [100].	27
Figura 2.7: Diagrama esquemático de bandas de energía de conducción Hopping [100].	28
Figura 2.8: Diagrama esquemático de bandas de energía de emisión Poole-Frenkel en estructuras MIS [100].	29
Figura 2.9: Diagrama esquemático de bandas de conducción iónica [94,100].	30
Figura 2.10: Diagrama esquemático de bandas del mecanismo de conducción Ohmica.	31
Figura 2.11: Diagrama de bandas del mecanismo de conducción por emisión Schottky.	32
Figura 3.1: Esquema de medición eléctrica.	37
Figura 4.1: Diagrama de metodología para el desarrollo de este trabajo.	38
Figura 4.2: Sistema de depósito de spray-pirólisis ultrasónico para obtener películas de MnPc.	39
Figura 4.3: Películas de MnPc obtenidas por spray pirólisis ultrasónico.	40
Figura 4.4: Películas obtenidas por spray pirólisis ultrasónico.	42
Tabla 4.2: Parámetros de depósito de las películas de Al ₂ O ₃ .	42
Figura 4.5: Estructura Corning/ITO/Pc/Al ₂ O ₃ /Au o Ag.	43
Figura 4.6: Proceso de fabricación de la estructura Corning/ITO/Pc/Al ₂ O ₃ /Au ó Ag.	44
Figura 4.7: Dispositivos Corning/ITO/Pc/Al ₂ O ₃ /Au ó Ag.	44
Figura 5.1: Espectros de absorbancia de las películas de MnPc para las muestras A1, A21 y A22.	45
Figura 5.2: Determinación de E _g de la película de MnPc (A21) obtenida por la ecuación de Tauc [15,43].	46
Figura 5.3: Espectro Raman de las películas de MnPc para las muestras A1, A21 y A22.	48
Figura 5.4: Difractogramas de las ftalocianinas de Manganeso.	49
Figura 5.5: a), c), e) Sección transversal (imágenes SEM) de las películas de MnPc A1, A21, A22 y b), d), f) morfología superficial (imágenes SEM) de las películas de MnPc A1, A21 y A22.	53
Figura 5.6: Espectros de absorbancia UV-Vis obtenidos de las películas de Al ₂ O ₃ . a) antes del recocido (a) y b) después del recocido.	54
Figura 5.7: Bandas prohibidas de las películas de Al ₂ O ₃ antes del recocido (a) y después del recocido (b).	55
Figura 5.8: Difractogramas de las películas de Al ₂ O ₃ , a) sin recocido y b) con recocido.	56

Figura 5.9: Imágenes SEM de la sección transversal de las películas de Al_2O_3	58
Figura 5.10: Morfología superficial de la película P4.....	58
Figura 5.11: Imágenes SEM del diámetro y tamaño promedio de las partículas de la película P4.	59
Figura 5.12: Imagen de la composición química de las películas (EDS) de la muestra P4.	60
Figura 5.13: Mapeo elemental de las películas P4 (a), (b) y P5 (c).....	62
Figura 5.3.1: Dispositivos MIS formados por a) Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Ag y b) Corning/ITO/MnPc/ Al_2O_3 /Au.	63
Figura 5.3.2: Esquema y diagrama de a) niveles de energía en un sistema MIS antes del contacto y b)) después del contacto de una estructura MIS en equilibrio térmico [94-97].	64
Figura 5.14: Curva de corriente -voltaje de la muestra A1P1Tr.....	66
Figura 5.15: Curva de corriente-voltaje de la muestra A21P1Tr.....	67
Figura 5.16: Curva pristina de corriente-voltaje de muestra A1-P1.	68
Figura 5.17: Curva de densidad de corriente-voltaje en polarización a) directa y b) inversa de muestra A1-P1.	68
Figura 5.18: Curva de corriente-voltaje de muestra A1-P1 (segunda medición).....	70
Figura 5.19: Curva de densidad de corriente-voltaje en polarización a) directa y b) inversa y c) densidad de corriente/temperatura de muestra A1-P1 (segunda medición).	71
Figura 5.20: Curva pristina de corriente-voltaje de muestra A22-P1.	72
Figura 5.21: Curva de densidad de corriente-voltaje en polarización a) directa y b) densidad de corriente / temperatura y c) inversa de muestra A22-P1.....	73
Figura 5.22: Curva de corriente-voltaje de muestra A22-P1 (segunda medición).....	74
Figura 5.23: Curva de densidad de corriente-voltaje en polarización a) directa y b) inversa de muestra A22-P1 (segunda medición).....	74
Figura 5.24: Curva pristina de corriente-voltaje de muestra A1-P4.	76
Figura 5.25: Curva pristina de densidad de corriente-voltaje en polarización a) directa y b) inversa de muestra A1-P4.....	77
Figura 5.26: Curva de corriente-voltaje de muestra A1-P4 (segunda medición).....	78
Figura 5.27: Curva de densidad de corriente-voltaje en polarización directa de a) densidad de corriente-voltaje y b) densidad de corriente/temperatura-voltaje, e inversión en c) y d) de la muestra A1-P4.	

.....	79
Figura 5.28: Curva de capacitancia-voltaje de la muestra A1-P4 sin recocido.	80
Figura 5.29: a) Curva de corriente-voltaje y b) corriente-tiempo de la muestra A1-P4 sin recocido. ...	81

Bibliografía

- [1] J. McMurry, *Química Orgánica*. Editorial Thomson Book, 2008, ISBN: 978-607-481-349-4.
- [2] J. C. Autino, G. P. Romanelli y D. M. Ruiz, «Introducción a la química orgánica, » *Series: Libros de Cátedra*, 2013.
- [3] J. Pei, X.-B. Lu, B. Yu y Z.-X. Yu, *Organic Chemistry for the Future*, 2018.
- [4] K. P. Madhuri, N. S. John, S. Angappane, P. K. Santra y F. Bertram, «Influence of iodine doping on the structure, morphology, and physical properties of manganese phthalocyanine thin films, » *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 49, pages. 28 075-28 084, 2018.
- [5] M. Marín Suárez del Toro et al., *Desarrollo de nuevas fases sensoras ópticas para el control de oxígeno molecular con aplicaciones biotecnológicas, industriales y clínicas*. Universidad de Granada, 2013.
- [6] R. Alcubilla, I. Martín, A. Orpella, J. Puigdollers, M. Vetter y C. Voz, «Tecnología electrónica de semiconductores orgánicos: fabricación de transistores en aulas docentes, » 1970.
- [7] R. Ponce-Ortiz et al., «Semiconductores orgánicos basados en oligotiofenos tetraciano sustituidos: estudio espectroscópico, electroquímico y teórico, » 2008.
- [8] J. E. Moreno Orea et al., «Determinación de la energía de brecha prohibida de compuestos presentes en mezclas de polvos: sistemas bifásicos, » B.S. thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2018.
- [9] G. Sánchez-Obrero, «Electrodos de PVC/TTF-TCNQ modificados. Aplicación como sensores y biosensores electroquímicos, » 2013.

-
- [10] D. M. Sedlovets et al., «Synthesis and structure of high-quality films of copper polyphthalocyanine–2D conductive polymer, » *Materials Research Bulletin*, vol. 48, no 10, pages. 3955-3960, 2013.
- [11] G. de la Torre, C. G. Claessens y T. Torres, «Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology, » *Chemical communications*, n.o 20, pages. 2000-2015, 2007.
- [12] M. Grobosch, C. Schmidt, R. Kraus y M. Knupfer, «Electronic properties of transition metal phthalocyanines: The impact of the central metal atom (d5–d10), » *Organic Electronics*, vol. 11, n.o 9, pages. 1483-1488, 2010.
- [13] Z. Liu, H. S. Kwok y A. Djurisic, «The optical functions of metal phthalocyanines, » *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, n.o 5, page. 678, 2004.
- [14] C. C. Leznoff, L. S. Black, A. Hiebert, P. W. Causey, D. Christendat y A. Lever, «Red manganese phthalocyanines from highly hindered hexadecaalkoxyphthalocyanines, » *Inorganic chemistry acta*, vol. 359, n.o 9, pages. 2690-2699, 2006.
- [15] M. J. Cook, «Phthalocyanine thin films, » *Pure and Applied Chemistry*, vol. 71, n.o 11, pages. 2145-2151, 1999.
- [16] J. Mei, Y. Diao, A. L. Appleton, L. Fang y Z. Bao, «Integrated materials design of organic semiconductors for field-effect transistors, » *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n.o 18, pages. 6724-6746, 2013.
- [17] J. Choi, H. Zhang y J. H. Choi, «Modulating optoelectronic properties of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors by photoinduced charge transfer, » *ACS nano*, vol. 10, n.o 1, pages. 1671-1680, 2016.
- [18] T. Jia et al., «Metallophthalocyanine derivatives utilized as cathode interlayers for polymer solar cells: a practical approach to prepare a uniform film, » *RSC advances*, vol. 6, n.o 46, pages. 40 442-40 449, 2016.
- [19] P. Sen y S. Zeki Yildiz, «Substituted manganese phthalocyanines as bleach catalysts: synthesis, characterization and the investigation of de-aggregation behavior with LiCl in solutions, » *Research on Chemical Intermediates*, vol. 45, pages. 687-707, 2019.

-
- [20] J. Marshall, «FT Raman Spectrum and Band Assignments for Metal-Free Phthalocyanine (H₂Pc), » *Material Science Research India*, vol. 7, n.o 1, pages. 221-224, 2010.
- [21] Z. Liu, H. S. Kwok y A. Djurisic, «The optical functions of metal phthalocyanines, » *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, n.o 5, page. 678, 2004.
- [22] P. Peumans, S. Uchida y S. R. Forrest, «Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films, » *Nature*, vol. 425, n.o 6954, pages. 158-162, 2003.
- [23] W. H. Flora, H. K. Hall y N. R. Armstrong, «Guest emission processes in doped organic light-emitting diodes: Use of phthalocyanine and naphthalocyanine near-IR dopants, » *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n.o 5, pages. 1142-1150, 2003.
- [24] M. I. Newton, T. Starke, M. Willis y G. McHale, «NO₂ detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices, » *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 67, n.o 3, pages. 307-311, 2000.
- [25] J. Spadavecchia, G. Ciccarella, R. Rella, S. Capone y P. Siciliano, «Metallophthalocyanines thin films in array configuration for electronic optical nose applications, » *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 96, n.o 3, pages. 489-497, 2003.
- [26] J. C. Bommer y J. D. Spikes, «Phthalocyanines: properties and applications, » *Photochemistry and Photobiology*, vol. 53, n.o 3, pages. 419-419, 1991.
- [27] G. Guillaud, J. Simon y J. Germain, «Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors, » *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 178, pages. 1433-1484, 1998.
- [28] J. D. Wright, P. Roisin, G. P. Rigby, E. Erkizia, R. J. Nolte y S. C. Thorpe, «Effects of metal salts on structural, electrical and gas-sensing properties of crown-ether-substituted phthalocyanines and related compounds, » *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 16, n.o 1-3, pages. 301-305, 1993.
- [29] A. Erdogmus, I. A. Akinbulu y T. Nyokong, «Synthesis and electrochemical properties of new cobalt and manganese phthalocyanine complexes tetra-substituted with 3, 4-(methylenedioxy)-phenoxy, » *Polyhedron*, vol. 29, n.o 11, pages. 2352-2363, 2010.

-
- [30] A. Günsel, M. Kandaz, F. Yakuphanoglu y W. Farooq, «Extraction of electronic parameters of organic diode fabricated with NIR absorbing functional manganese phthalocyanine organic semiconductor, › *Synthetic Metals*, vol. 161, n.o 15-16, pages. 1477-1482, 2011.
- [31] D. Waas, F. Rückerl, M. Knupfer y B. Büchner, «Energy-level alignment at interfaces between manganese phthalocyanine and C60, › *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 8, n.o 1, pages. 927-932, 2017.
- [32] Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang y J. Jiang, «Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines, › *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 67, n.o 5, pages. 1232-1246, 2007.
- [33] G. Saini, S. Singh, S. Kaur, R. Kumar, V. Sathe y S. Tripathi, «Zinc phthalocyanine thin film and chemical analyte interaction studies by density functional theory and vibrational techniques, › *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, n.o 22, page. 225 006, 2009.
- [34] A. Opitz et al., «Microstructure and charge carrier transport in phthalocyanine based semiconductor blends, › *MRS Online Proceedings Library*, vol. 1154, pages. 1-6, 2008.
- [35] A. Saleh, S. Hraibat, R.-L. Kitaneh, M. Abu-Samreh y S. Musameh, «Dielectric response and electric properties of organic semiconducting phthalocyanine thin films, › *Journal of semiconductors*, vol. 33, n.o 8, page. 082 002, 2012.
- [36] L. Meng et al., «Synthesis, structure, and optical properties of manganese phthalocyanine thin films and nanostructures, › *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 27, n.o 3, pages. 329-332, 2017.
- [37] M. El-Nahass, A. Farid, A. Attia y H. Ali, «Structural properties and UV to NIR absorption spectra of metal-free phthalocyanine (H⁻ 2Pc) thin films, › *FIZIKA A-ZAGREB-*, vol. 15, n.o 1/4, page. 147, 2006.
- [38] M. El-Nahass, A. Atta, H. El-Sayed y E. El-Zaidia, «Structural and optical properties of thermal evaporated magnesium phthalocyanine (MgPc) thin films, › *Applied Surface Science*, vol. 254, n.o 8, pages. 2458-2465, 2008.

-
- [39] S. Gupta y T. N. Misra, «Manganese phthalocyanine for the detection of fish freshness by its trimethylamine emission, › *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 41, n.o 1-3, pages. 199-202, 1997.
- [40] R. B. Chaabane, A. Ltaief, L. Kaabi, H. B. Ouada, N. Jaffrezic-Renault y J. Davenas, «Influence of ambient atmosphere on the electrical properties of organic thin film transistors, › *Materials Science and Engineering: C*, vol. 26, n.o 2-3, pages. 514-518, 2006.
- [41] R. Seoudi, G. El-Bahy y Z. El Sayed, «Ultraviolet and visible spectroscopic studies of phthalocyanine and its complexes thin films, › *Optical Materials*, vol. 29, n.o 2-3, pages. 304-312, 2006.
- [42] M.-S. Liao y S. Scheiner, «Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, metal= Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, › *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, n.o 22, pages. 9780-9791, 2001.
- [43] K. Rajesh y C. Menon, «Optical studies of manganese phthalocyanine thin films, › *Materials Letters*, vol. 51, n.o 3, pages. 266-269, 2001.
- [44] G. Joshi, N. Saxena, T. Sharma, V. Dixit y S. Misra, «Bandgap determination of chemically doped polyaniline materials from reflectance measurements, › 2003.
- [45] D. R. Tackley, G. Dent y W. E. Smith, «Phthalocyanines: structure and vibrations, › *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n.o 8, pages. 1419-1426, 2001.
- [46] A. Ziminov, S. Ramsh, E. Terukov, I. Trapeznikova, V. Shamanin y T. Yurre, «Correlation dependences in infrared spectra of metal phthalocyanines, › *Semiconductors*, vol. 40, pages. 1131-1136, 2006.
- [47] H.-G. Mack, «Experimental and Theoretical Investigations on the IR and Raman Spectra for CuPc and TiOPc, › 2013.
- [48] Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang y J. Jiang, «Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines, › *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 67, n.o 5, pages. 1232-1246, 2007.

-
- [49] A. L. Thomas, *Phthalocyanine research and applications*. CRC Press, 1990.
- [50] C. Krull, *Electronic structure of metal phthalocyanines on Ag (100)*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [51] A. T. García Suárez et al., «Síntesis y caracterización de la ftalocianina de aluminio sulfonada mediante ácido clorosulfónico, » 2016.
- [52] R. R. Cranston y B. H. Lessard, «Metal phthalocyanines: Thin-film formation, microstructure, and physical properties, » *RSC advances*, vol. 11, n.o 35, pages. 21 716-21 737, 2021.
- [53] H.-g. Wang, Q. Wu, L. Cheng, L. Chen, M. Li y G. Zhu, «Porphyrin-and phthalocyanine-based systems for rechargeable batteries, » *Energy Storage Materials*, 2022.
- [54] J. van den Brink y A. F. Morpurgo, «Magnetic blue, » *Nature*, vol. 450, n.o 7167, pages. 177-178, 2007.
- [55] G. de la Torre, C. G. Claessens y T. Torres, «Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology, » *Chemical communications*, n.o 20, pages. 2000-2015, 2007.
- [56] C. Leznoff, A. Lever et al., «Properties and Applications, » *VCH New York*, 1989.
- [57] M. A. Dahlen, «The phthalocyanines a new class of synthetic pigments and dyes, » *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 31, n.o 7, pages. 839-847, 1939.
- [58] C. G. Claessens, U. Hahn y T. Torres, «Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications, » *The Chemical Record*, vol. 8, n.o 2, pages. 75-97, 2008.
- [59] T. D. Anthopoulos y T. S. Shafai, «Oxygen induced p-doping of α -nickel phthalocyanine vacuum sublimed films: Implication for its use in organic photovoltaics, » *Applied Physics Letters*, vol. 82, n.o 10, pages. 1628-1630, 2003.
- [60] R. Seoudi, G. El-Bahy y Z. El Sayed, «Ultraviolet and visible spectroscopic studies of phthalocyanine and its complexes thin films, » *Optical Materials*, vol. 29, n.o 2-3, pages. 304-312, 2006.

-
- [61] S. Baba, A. Suzuki y T. Oku, «Electronic structures and magnetic/optical properties of metal phthalocyanine complexes, » en *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing, vol. 1709, 2016.
- [62] Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang y J. Jiang, «Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines, » *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 67, n.o 5, pages. 1232-1246, 2007.
- [63] D. R. Tackley, G. Dent y W. E. Smith, «Phthalocyanines: structure and vibrations, » *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n.o 8, pages. 1419-1426, 2001.
- [64] G. de la Torre, C. G. Claessens y T. Torres, «Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology, » *Chemical communications*, n.o 20, pages. 2000-2015, 2007.
- [65] M. M. Pierson y B. L. Pierson, «Beginnings and endings: Keys to better engineering technical writing, » *Writing and Speaking in the Technology Professions: A Practical Guide*, pages. 24-29, 2015.
- [66] D. M. Sedlovets et al., «Synthesis and structure of high-quality films of copper polyphthalocyanine–2D con- ductive polymer, » *Materials Research Bulletin*, vol. 48, n.o 10, pages. 3955-3960, 2013.
- [67] M.-S. Liao y S. Scheiner, «Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, metal= Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, » *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, n.o 22, pages. 9780-9791, 2001.
- [68] P. Erk y H. HENGELSBERG, «Phthalocyanine dyes and pigments, » *The porphyrin handbook*, vol. 19, pages. 105-149, 2003.
- [69] K. Xiao, Y. Liu, G. Yu y D. Zhu, «Influence of the substrate temperature during deposition on film characteristics of copper phthalocyanine and field-effect transistor properties, » *Applied Physics A*, vol. 77, pages. 367-370, 2003.

-
- [70] L. S. Santos, R. Landers e Y. Gushikem, «Application of manganese (II) phthalocyanine synthesized in situ in the SiO₂/SnO₂ mixed oxide matrix for determination of dissolved oxygen by electrochemical techniques, › *Talanta*, vol. 85, n.o 2, pages. 1213-1216, 2011.
- [71] J. Kruid, R. Fogel y J. L. Limson, «Quantitative methylene blue decolourisation assays as rapid screening tools for assessing the efficiency of catalytic reactions, › *Chemosphere*, vol. 175, pages. 247-252, 2017.
- [72] D. Zou, W. Zhao, B. Cui, D. Li y D. Liu, «Adsorption of gas molecules on a manganese phthalocyanine molecular device and its possibility as a gas sensor, › *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, n.o 3, pages. 2048-2056, 2018.
- [73] A. Hussain, «Charge transport properties of metal/metal-phthalocyanine/n-Si structures, › 2010.
- [74] K. Rajesh y C. Menon, «Optical studies of manganese phthalocyanine thin films, › *Materials Letters*, vol. 51, n.o 3, pages. 266-269, 2001.
- [75] C. Barraclough, R. Martin, S. Mitra y R. Sherwood, «Paramagnetic Anisotropy, Electronic Structure, and Ferromagnetism in Spin S= 3/2 Manganese (II) Phthalocyanine, › *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, n.o 5, pages. 1638-1642, 1970.
- [76] S. Mitra, A. Gregson, W. E. Hatfield y R. R. Weller, «Single-crystal magnetic study on ferromagnetic manganese (II) phthalocyaninate, › *Inorganic Chemistry*, vol. 22, n.o 12, pages. 1729-1732, 1983.
- [77] Y. Taguchi, T. Miyake, S. Margadonna, K. Kato, K. Prassides e Y. Iwasa, «Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Li-Doped Manganese-Phthalocyanine, Li_x [MnPc] (0 < x < 4), › *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, n.o 10, pages. 3313-3323, 2006.
- [78] S. Heutz et al., «Molecular thin films: A new type of magnetic switch, › *Advanced Materials*, vol. 19, n.o 21, pages. 3618-3622, 2007.
- [79] U. Mazur y K. Hipps, «Orbital-mediated tunneling, inelastic electron tunneling, and electrochemical potentials for metal phthalocyanine thin films, › *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, n.o 44, pages. 9721-9727, 1999.

-
- [80] F. Haidu et al., «Influence of film thickness and air exposure on the transport gap of manganese phthalocyanine, › *AIP Advances*, vol. 3, n.o 6, pages. 3313-3323, 2013.
- [81] I. E. Brumboiu et al., «Elucidating the 3d electronic configuration in manganese phthalocyanine, › *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, n.o 5, pages. 927-932, 2014.
- [82] L. Liu, T. Dienel, R. Widmer y O. Gröning, «Interplay between energy-level position and charging effect of manganese phthalocyanines on an atomically thin insulator, › *ACS nano*, vol. 9, n.o 10, pages. 10 125-10 132, 2015.
- [83] J. Zhu, Y. Shen, F. Gu, J. Tao y J. Zhang, «Optical and photoelectric properties of manganese (II) phthalocyanine epoxy derivative, › *Materials Letters*, vol. 61, n.o 14-15, pages. 3086-3088, 2007.
- [84] A. Günsel, M. Kandaz, F. Yakuphanoglu y W. Farooq, «Extraction of electronic parameters of organic diode fabricated with NIR absorbing functional manganese phthalocyanine organic semiconductor, › *Synthetic Metals*, vol. 161, n.o 15-16, pages. 1477-1482, 2011.
- [85] L. Meng et al., «Synthesis, structure, and optical properties of manganese phthalocyanine thin films and nanostructures, › *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 27, n.o 3, pages. 329-332, 2017.
- [86] P. Sen y S. Zeki Yildiz, «Substituted manganese phthalocyanines as bleach catalysts: synthesis, characterization and the investigation of aggregation behavior with LiCl in solutions, › *Research on Chemical Intermediates*, vol. 45, n.o 10, pages. 687-707, 2019.
- [87] R. H. Doremus, «Alumina» *Ceramic and glass materials: Structure, properties and processing*, 10, vol. 128, Springer, 2008, pages. 1-26.
- [88] K. M. Reese y W. Cundiff, «Alumina» *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 47, n.o 9, pages. 1672-1680, 1955.
- [89] K. Davis, «Material Review: Alumina (Al₂O₃)., › *School of Doctoral Studies European Union Journal*, vol. 128, n.o 2, pages. 3313-3323, 2010.

-
- [90] R. Stevens y J. Binner, «Structure, properties and production of β -alumina, » *Journal of materials science*, vol. 19, n.o 10, pages. 695-715, 1984.
- [91] I. Levin y D. Brandon, «Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences, » *Journal of the american ceramic society*, vol. 81, n.o 8, pages. 1995-2012, 1998.
- [92] M. Bertilorenzi y P. Mioche, «Between strategy and diplomacy. history of alumina alternative technologies (1900s-1980s), » *Cahiers d'histoire de l'aluminium*, vol. 128, n.o 2, pages. 42-63, 2013.
- [93] J. T. Lin, *Temperature history and microstructure of alumina*. University of California, Berkeley, 1992, vol. 128, pages. 3313-3323.
- [94] D. A. Neaman, *Semiconductor physics and devices*. Irwin, 1992, vol. 128, pages. 3313-3323.
- [95] B. El-Kareh, «The MOS Structure, » *Silicon Devices and Process Integration: Deep Submicron and Nano-Scale Technologies*, vol. 128, n.o 10, pages. 213-272, 2009.
- [96] P. Julián, *Dispositivos semiconductores: principios y modelos*. Alpha Editorial, 2013, vol. 128, pag. 3313-3323.
- [97] R. L. Boylestad y L. Nashelsky, *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*. PEARSON educación, 2003, vol. 128, pag. 3313-3323.
- [98] A. Rose, «Space-charge-limited currents in solids, » *Physical Review*, vol. 97, n.o 6, page. 1538, 1955.
- [99] Y. Seo, S. Lee, I. An, C. Song y H. Jeong, «Conduction mechanism of leakage current due to the traps in ZrO₂ thin film, » *Semiconductor science and technology*, vol. 24, n.o 11, pages. 115 016, 2009.
- [100] E. W. Lim y R. Ismail, «Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey, » *Electronics*, vol. 4, n.o 10, pages. 586-613, 2015. web: <https://api.semanticscholar.org/Corpus>, ID: 6418947.

-
- [101] L.-E. Yu, S. Kim, M. K. Ryu, S. Y. Choi e Y. Choi, «Structure Effects on Resistive Switching of $Al/TiO_x/Al$ Devices for RRAM Applications, » *IEEE Electron Device Letters*, vol. 29, n.o 10, pages. 331-333, 2008. link: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:7640890>.
- [102] P. N. Murgatroyd, «Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect, » *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 3, n.o 10, pages. 151-156, 1970. link: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:250765910>.
- [103] Y. Sharma, S. P. Pavunny, E. Fachini, J. F. Scott y R. S. Katiyar, «Nonpolar resistive memory switching with all four possible resistive switching modes in amorphous $LaHoO_3$ thin films, » *Journal of Applied Physics*, vol. 118, n.o 9, pages. 3313-3323, 2015.
- [104] F. C. Jentoft, «Diffuse reflectance IR and UV-vis spectroscopy, » *Fritz Haber Institut der Max Planck Gesellschaft. Alemania. Berlin*, vol. 128, n.o 10, pages. 3313-3323, 2004.
- [105] W. W. Wendlandt, *Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy*. Springer, 1968, vol. 128, pages. 3313-3323.
- [106] G. Kortüm, *Reflectance spectroscopy: principles, methods, applications*. Springer Science & Business Media, 2012, vol. 128, pages. 3313-3323.
- [107] J. Tauc, R. Grigorovici y A. Vancu, «Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, » *physica status solidi (b)*, vol. 15, n.o 2, pages. 627-637, 1966.
- [108] G. Turrell y J. Corset, *Raman microscopy: developments and applications*. Academic Press, 1996, vol. 128, pages. 3313-3323.
- [109] G. Turrell y J. Corset, *Raman microscopy: developments and applications*. Academic Press, 1996, vol. 128, pages. 3313-3323.
- [110] G. Turrell, M. Delhaye y P. Dhamelincourt, «Characteristics of Raman microscopy, » en *Raman microscopy*, 10, vol. 128, Elsevier, 1996, pages. 27-49.
- [111] B. P. Winnewisser y J. K. Watson, «The A matrix in molecular vibration–rotation theory, » *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 205, n.o 2, pages. 227-231, 2001.
- [112] P. Graves y D. Gardiner, «Practical raman spectroscopy, » *Springer*, vol. 10, n.o 10, pages. 978-3, 1989.

-
- [113]N. Colthup, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier, 2012, vol. 128, pages. 3313-3323.
- [114]J. Grasselli, F. Walder, C. Petty y G. Kemeny, «Industrial applications of Raman spectroscopy, » *Journal of molecular structure*, vol. 294, n.o 10, pages. 207-210, 1993.
- [115]M. Diem, *Modern vibrational spectroscopy and micro-spectroscopy: theory, instrumentation and biomedical applications*. John Wiley & Sons, 2015, vol. 128, pages. 3313-3323.
- [116]J. R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003, vol. 128, pages. 3313-3323.
- [117]C. Hammond, *The basics of crystallography and diffraction*. International Union of Crystallography texts on crystallography, 2015, vol. 21, pages. 3313-3323.
- [118]B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956, vol. 128, pages. 3313-3323.
- [119]C. Giacovazzo, *Fundamentals of crystallography*. Oxford university press, USA, 2002, vol. 7, pages. 3313-3323.
- [120]I. Pilz, O. Glatter y O. Kratky, « [11] Small-angle x-ray scattering, » en *Methods in enzymology*, 10, vol. 61, Elsevier, 1979, pages. 148-249.
- [121]W. H. Bragg y W. L. Bragg, «The reflection of X-rays by crystals, » *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 88, n.o 605, pages. 428-438, 1913.
- [122]R. J. Flanagan, E. Cuypers, H. H. Maurer y R. Whelpton, *Fundamentals of Analytical Toxicology: Clinical and Forensic*. John Wiley & Sons, 2020, vol. 128, pages. 3313-3323.
- [123]J. Renau-Piqueras y M. Faura, «Principios básicos del microscopio electrónico de barrido, » *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, n.o 10, pags. 3313-3323, 1994.
- [124]J. I. C. Penagos, «Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), » *Elementos*, vol. 3, n.o 3, pags. 133-146, 2013.

-
- [125] C. Galan y C. V. Martin, «Espeleotemas subacuáticas de yeso y gipsita en el río subterráneo de moonmilk de Alzola: caracterización química y estructural por microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopio de fuerzas atómicas (AFM), espectroscopía Raman y espectroscopía por fotoelectrones de rayos X (XPS)» *S. Ciencias Aranzadi* <http://www.aranzadi-zientziak.org/fileadmin/docs/espeleologia/Global.Moon2009.pdf>, vol. 128, n.º 10, págs. 3313-3323, 2009.
- [126] K. IT y D. IS, «Techniques for Proper and Efficient Characterization, Validation, and Reliability Testing of Power Semiconductor Devices, » *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, n.º 10, pages. 3313-3323, 2006.
- [127] I. AGREATER MEASURE OF CONF, «1.888. KEITHLEY (US only), » *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, n.º 10, pages. 3313-3323, 2006.
- [128] M. El-Nahass, A. Atta, H. El-Sayed y E. El-Zaidia, «Structural and optical properties of thermal evaporated magnesium phthalocyanine (MgPc) thin films, » *Applied Surface Science*, vol. 254, n.º 8, pages. 2458-2465, 2008.
- [129] M. T. Hussein, K. A. Aadim y E. K. Hassan, «Structural and surface morphology analysis of copper phthalocyanine thin film prepared by pulsed laser deposition and thermal evaporation techniques, » *Advances in Materials Physics and Chemistry*, vol. 6, n.º 04, pages. 85-97, 2016.
- [130] J. Mahmood et al., «Two-dimensional amine and hydroxy functionalized fused aromatic covalent organic framework, » *Communications Chemistry*, vol. 3, n.º 1, pag. 31, 2020.
- [131] M. Neamtu, C. Nadejde, L. Brinza, O. Dragos, D. Gherghel y A. Paul, «Iron phthalocyanine-sensitized magnetic catalysts for BPA photodegradation, » *Scientific Reports*, vol. 10, n.º 1, pag. 5376, 2020.
- [132] N. Touka, H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi y M. Sebais, «Copper phthalocyanine nanocrystals embedded into polymer host: Preparation and structural characterization, » *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, vol. 13, n.º 1, pages. 52-56, 2013.

-
- [133] X. Ji et al., «Cobalt phthalocyanine nanowires: Growth, crystal structure, and optical properties, » *Crystal Research and Technology*, vol. 51, n.o 2, pages. 154-159, 2016.
- [134] G. Liu, S. Liu, Q. Lu, H. Sun y Z. Xiu, «BiVO₄/cobalt phthalocyanine (CoPc) nanofiber heterostructures: synthesis, characterization and application in photodegradation of methylene blue, » *Rsc Advances*, vol. 4, n.o 96, pages. 53 402-53 406, 2014.
- [135] J. Kangsabanik, H. Borkar, Bhawna, M. S. Siddiqui, M. Aslam y A. Alam, «Origin of High Nonradiative Recombination and Relevant Optoelectronic Properties of Ba₂Bi_{1-x}Nb_{1-x}O₆: Candidate for Photo (electro) catalysis and Photovoltaic Applications? » *Advanced Optical Materials*, vol. 8, n.o 24, pag. 2 000 901, 2020.
- [136] L. Mao et al., «Chemical and structural diversity of hybrid layered double perovskite halides, » *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, n.o 48, pages. 19 099-19 109, 2019.
- [137] K. Rajesh y C. Menon, «Optical studies of manganese phthalocyanine thin films, » *Materials Letters*, vol. 51, n.o 3, pages. 266-269, 2001.
- [138] B. Sridevi, P. A. Hoskeri y C. Joseph, «Effect of annealing on the optical, structural and electrochromic properties of vacuum evaporated manganese phthalocyanine thin films, » *Thin Solid Films*, vol. 723, n.o 10, pag. 138 584, 2021.
- [139] D. Li et al., «A novel and green route for solvothermal synthesis of manganese phthalocyanine crystals, » *Dyes and Pigments*, vol. 113, n.o 10, pages. 200-204, 2015.
- [140] I. Costina y R. Franchy, «Band gap of amorphous and well-ordered Al₂O₃ on Ni₃Al (100), » *Applied physics letters*, vol. 78, n.o 26, pages. 4139-4141, 2001.
- [141] P. Prashanth et al., «Synthesis, characterizations, antibacterial and photoluminescence studies of solution combustion-derived α -Al₂O₃ nanoparticles, » *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 3, n.o 3, pages. 345-351, 2015.
- [142] F. Di Quarto, A. Zaffora, F. Di Franco y M. Santamaria, «A Generalized Semiempirical Approach to the Modeling of the Optical Band Gap of Ternary Al-(Ga, Nb, Ta, W) Oxides Containing Different Alumina Polymorphs, » *Inorganic Chemistry*, vol. 60, n.o 3, pages. 1419-1435, 2021.

-
- [143]A. K. Kaviti y S. R. Akkala, «Influence of anodization time on Al₂O₃ nanoporous morphology and optical properties using energy band gap at room temperature, » *Results in Engineering*, vol. 17, n.o 10, pag. 100 816, 2023.
- [144]R. Bharthasaradhi y L. Nehru, «Structural and phase transition of α -Al₂O₃ powders obtained by co-precipitation method, » *Phase Transitions*, vol. 89, n.o 1, pages. 77-83, 2016.
- [145]M. Li, M. Yao, Z. Su, W. Gao y X. Yao, «Improved breakdown strength and energy density of Al₂O₃/nano- ZrO₂ composite films via enhanced interfacial repairing behavior, » *Ceramics International*, vol. 44, n.o 17, pages. 21 428-21 436, 2018.
- [146]E. Lenei, L. Isac y A. Duta, «Synthesis of alumina thin films by spray pyrolysis, » *Rev. Roum. Chim*, vol. 55, n.o 3, pages. 161-165, 2010.
- [147]G. Thompson, «Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, » *Thin solid films*, vol. 297, n.o 1-2, pages. 192-201, 1997.
- [148]G. Peitao, X. Zhilin, X. Yiyu, H. Caihua y Z. Lixin, «Morphology and transmittance of porous alumina on glass substrate, » *Applied Surface Science*, vol. 257, n.o 8, pages. 3307-3312, 2011.
- [149]P. S. Patil, «Versatility of chemical spray pyrolysis technique, » *Materials Chemistry and physics*, vol. 59, n.o 3, pages. 185-198, 1999.
- [150]K. Rajesh y C. Menon, «Electrical and optical properties of vacuum deposited MnPc thin films, » *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 47, n.o 10, pages. 171-176, 2005.
- [151]F. Ruckerl et al., «Charge transfer from and to manganese phthalocyanine: bulk materials and interfaces, » *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 8, n.o 1, pages. 1601-1615, 2017.
- [152]M. Grobosch et al., «Identification of the electronic states of manganese phthalocyanine close to the Fermi level, » *Chemical Physics Letters*, vol. 505, n.o 4-6, pages. 122-125, 2011.

-
- [153] L. Andjelkovic, S. Stepanovic, F. Vlahovic, M. Zlatar y M. Gruden, «Resolving the origin of the multi-mode Jahn–Teller effect in metallophthalocyanines, › *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, n.o 42, pages. 29 122-29 130, 2016.
- [154] N. Marom y L. Kronik, «Density functional theory of transition metal phthalocyanines, II: aelectronic structure of MnPc and FePc symmetry and symmetry breaking, › *Applied Physics A*, vol. 95, n.o 10, pages. 165-172, 2009.
- [155] Y. Sadaoka, T. Jones y W. Göpel, «Effect of heat pretreatment on the electrical conductance of lead phthlocyanine films for NO₂ gas detection, › *Journal of materials science letters*, vol. 8, n.o 9, pages. 1095-1097, 1989.
- [156] M. E. Sánchez Vergara, M. J. Canseco Juarez, R. Ballinas Indili, G. Carmona Reyes, J. R. Alvarez Bada y C. Alvarez Toledano, «Studies on the Structure, Optical, and Electrical Properties of Doped Manganese (III) Phthalocyanine Chloride Films for Optoelectronic Device Applications, › *Coatings*, vol. 12, n.o 2, pages. 246, 2022.
- [157] Ö. Güllü y A. Türüt, «Electrical analysis of organic dye-based MIS Schottky contacts, › *Microelectronic Engineering*, vol. 87, n.o 12, pages. 2482-2487, 2010.
- [158] J. Rafi, M. Zabala, O. Beldarrain y F. Campabadal, «Deposition temperature and thermal annealing effects on the electrical characteristics of atomic layer deposited Al₂O₃ films on silicon, › *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, n.o 5, G108, 2011.
- [159] D. M. Fleetwood y R. D. Schrimpf, *Defects in microelectronic materials and devices*. CRC press, 2008, vol. 128, pages. 3313-3323.
- [160] M. Canlica, M. Coskun, A. Altindal y T. Nyokong, «Schottky barrier diode parameters of Ag/MgPc/p-Si structure, › *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 16, n.o 07n08, pages. 855-860, 2012.