



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**SÍNTESIS VERDE DE FTALOCIANINAS PARA EL ESTUDIO DE SUS
PROPIEDADES ÓPTOELECTRÓNICAS Y SU APLICACIÓN COMO
MATERIALES ELECTRÓNICOS ORGÁNICOS**

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

Presentada por:

Ana Guadalupe Martínez Morales # 222470133

Dirigida por:

***José Luis Sosa Sánchez
Director***

***Karim Monfil Leyva
Co-Director***

©BUAP, enero 2024.
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT # 816458

Agradecimientos

Agradezco a los Doctores José Luis Sosa Sánchez y Karim Monfil Leyva por compartir sus conocimientos conmigo y por la dedicación en el desarrollo del presente trabajo.

Gracias a mis compañeros de LaSSO que fueron siempre un apoyo durante la elaboración de la tesis, así como por la bonita amistad que hemos logrado forjar.

También le agradezco a los Doctores Antonio Coyopol Solís, Gabriel Juárez Díaz y Diego Hernán Cuate Gómez por fungir como miembros del jurado y por sus aportes en la mejora de este trabajo.

A Osvaldo Macías, gracias por permitirme estar en tu corazón y en tu vida, por toda la motivación, soporte y cariño que me das, lo cual me inspira a lograr mis metas, esta es solo una de las primeras en nuestras vidas.

Por último, le doy los más sinceros agradecimientos a mi mamá y hermanos por todo el cariño, ayuda y esfuerzo que me han brindado a lo largo de mi vida y en la culminación de la etapa de estudios de maestría.

Resumen

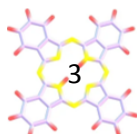
En el presente trabajo se detalla una nueva ruta de síntesis de tres diferentes metalo-ftalocianinas las cuales fueron depositadas con distintas cantidades en películas delgadas por la técnica de depósito spray pirolisis sobre sustratos de silicio tipo n y vidrio portaobjetos para el estudio de sus propiedades optoelectrónicas.

Mediante las caracterizaciones químicas, se comprueba la obtención de las ftalocianinas de zinc, cobalto y níquel; por espectrometría de masas, confirmó la presencia de estos materiales al presentarse el peso del ion molecular de las ftalocianinas. Con la espectroscopia FTIR, se obtuvieron las vibraciones características de un macrociclo de ftalocianina. Y por espectroscopia UV-Vis, se observa la presencia de las bandas Soret y Q que son características de las ftalocianinas.

La perfilometría mecánica permitió conocer los espesores de las películas depositadas y con los espectros de Transmitancia, se permitió el cálculo de la brecha de energía prohibida de las películas delgadas, el cual tiende a disminuir conforme se aumenta la cantidad de ftalocianina depositada.

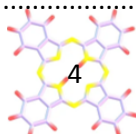
La morfología de las películas varía dependiendo de cada metal y de la cantidad de ftalocianina depositada, se exhiben prismas rectangulares, alambres y nano esferas.

Las curvas I-V revelan la presencia del efecto fotovoltaico lo cual sugiere que los materiales obtenidos se pueden utilizar en celdas solares de tercera generación.

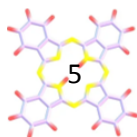


Contenido

ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	8
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1 Antecedentes.....	9
1.2 Justificación.....	11
1.3 Objetivo general.....	12
1.3.1 Objetivos particulares.....	13
1.4 Hipótesis	14
1.5 Contenido de la tesis.....	14
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	16
2.1 Semiconductores orgánicos	16
2.1.1 Metalo-ftalocianinas	18
2.2 Solventes eutécticos profundos (DES).....	24
2.3 Dispositivos optoelectrónicos orgánicos: Celdas Solares.....	27
2.3.1 Celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs).....	29
2.3.2 Celdas solares de Perovskita.....	31
2.4 Técnicas de caracterización	33
2.4.1 Espectrometría de masas	34
2.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	36
2.4.3 Perfilometría Mecánica	40
2.4.4 Espectroscopia UV-Visible	41
2.4.5 Fotoluminiscencia (FL).....	44
2.4.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	46
2.4.7 Curvas I-V (Corriente-Voltaje).....	48
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	51
3.1 Síntesis de Metalo-ftalocianinas.....	52
3.1.1 Síntesis de ftalocianina de zinc (ZnPc)	53
3.1.2 Síntesis de ftalocianina de níquel (NiPc)	56
3.1.3 Síntesis de ftalocianina de cobalto (CoPc)	57
3.2 Purificación de MPcs.....	58
3.3 Depósito de películas delgadas.....	63



CAPÍTULO 4. RESULTADOS	68
4.1 Espectrometría de masas	68
4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	70
4.3 Perfilometría Mecánica	75
4.4 Espectroscopia UV-Visible	77
4.5 Fotoluminiscencia	85
4.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	88
4.7 Curvas I-V	89
CONCLUSIONES	93
TRABAJO A FUTURO	95
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96



ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1 Enlaces σ y π de una molécula orgánica, donde se compara el traslape entre los orbitales σ y π	16
Figura 2.2 Niveles de energía de una molécula conjugada.....	18
Figura 2.3 (a) Geometría molecular de las MPcs, (b) pigmentos azul y verde de MPcs respectivamente.....	19
Figura 2.4 Elementos de la tabla periódica que pueden alojarse en la cavidad central y formar MPcs.	20
Figura 2.5 Niveles de energía de las MPcs.	21
Figura 2.6 Estructura química de la urea.	26
Figura 2.7 Estructura química del glicerol.	26
Figura 2.8 Gráfica de la eficiencia de las celdas solares emergentes.	28
Figura 2.9 Esquema general de una DSSC.	30
Figura 2.10 Estructura típica de una celda solar de perovskita.	33
Figura 2.11 Espectro de masas de la Pc libre de metal.	35
Figura 2.12 Modos de vibración en las moléculas.	38
Figura 2.13 Espectro FTIR de una Pc libre de metal.	40
Figura 2.14 Topografía de superficie determinada por perfilometría de contacto.	41
Figura 2.15 Espectro de absorbancia de las MPcs.	42
Figura 2.16 Espectros de fotoluminiscencia de Pcs libres de metal de la forma α , β y X... ..	46
Figura 2.17 Diferentes señales para una muestra generada por electrones incidentes....	47
Figura 2.18 Curvas características I-V y P-V de una celda solar.....	49

Capítulo 3

Figura 3.1 Secuencia experimental del trabajo de tesis.	51
Figura 3.2 Diagrama esquemático del proceso de síntesis de MPcs.....	52
Figura 3.3 Secado de los reactivos (a) sólidos y (b) líquido para la síntesis de MPcs.....	53
Figura 3.4 Horno de microondas modificado para los experimentos de síntesis.	54
Figura 3.5 Obtención del Solvente Eutéctico Profundo a base de urea y glicerina.	54
Figura 3.6 Producto obtenido de la síntesis de ZnPc.	55
Figura 3.7 Filtrado del producto de la reacción de síntesis de Zn Pc.	56
Figura 3.8 Producto obtenido de la síntesis de NiPc.	57
Figura 3.9 Producto obtenido de la síntesis de CoPc.	58
Figura 3.10 (a) Métodos de purificación de MPcs, (a) Cromatografía de capa fina; (b) cromatografía en columna; (c) extracción Soxhlet y (d) sublimación.	61
Figura 3.11 Secuencia del procedimiento para la purificación de MPcs mediante la técnica de precipitación.	62
Figura 3.12 Productos de MPcs purificados.	63
Figura 3.13 Montaje del equipo para depositar por la técnica de spray-pirolisis.	64
Figura 3.14 Dispersiones preparadas para depositar por spray pirolisis.	66
Figura 3.15 Muestras de MPcs depositadas por spray pirolisis sobre (a) sustratos de silicio y (b) vidrio portaobjetos.	67

Capítulo 4

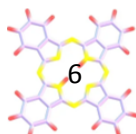
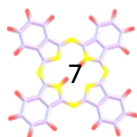
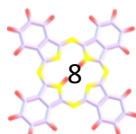


Figura 4.1 Espectros de masas de (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) Ni Pc.....	70
Figura 4.2 Pastillas de ZnPc, NiPc y CoPc.....	71
Figura 4.3 Espectros infrarrojos de (a) Zn Pc, (b) Co Pc y (c) Ni Pc.	73
Figura 4.4 Pruebas de solubilidad de (a) ZnPc, (b) NiPc y (c) CoPc.	78
Figura 4.5 Espectros de absorción UV-Vis en solución de (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) NiPc...	80
Figura 4.5 Espectros de transmitancia de (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) NiPc.	78
Figura 4.6 Espectros de fotoluminiscencia de (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) NiPc.....	82
Figura 4.7 Bandas prohibidas obtenidas mediante la técnica de Grafica de Tauc de las películas de (a) Zn5, (b) Zn10, (c) Zn15, (d) Co5, (e) Co10, (f) Co15, (g) Ni5, (h) Ni10 e (i) Ni15.....	84
Figura 4.8 Espectros de fotoluminiscencia de (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) NiPc.....	87
Figura 4.9 Micrografías de (a) Zn 5, (b) Zn 10 y (c) Zn 15.	89
Figura 4.10 Micrografías de (a) Co 5, (b) Co 10 y (c) Co 15.	89
Figura 4.11 Micrografías de (a) Ni 5, (b) Ni 10 y (c) Ni 15.	89
Figura 4.12 Curvas I-V de las películas de (a) Zn5, (b) Zn10, (c) Zn15, (d) Co5, (e) Co10, (f) Co15, (g) Ni5, (h) Ni10 e (i)Ni15.....	91



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Transiciones electrónicas permitidas de las MPcs	21
Tabla 2 Etiquetado de las muestras a depositar.	65
Tabla 3 Posiciones de bandas FTIR y asignaciones del tipo de vibración para los compuestos ZnPc, CoPc y NiPc (F= señal fuerte, M= señal media y D=señal débil)	74
Tabla 4 Medición perfilométrica de la ZnPc.....	76
Tabla 5 Medición perfilométrica de la CoPc.	76
Tabla 6 Medición perfilométrica de la NiPc	76
Tabla 7 Promedio de espesores de las MPcs.	77
Tabla 8 Absorciones de los compuestos.....	80
Tabla 9 Valores de la brecha de energía prohibida de las películas delgadas de MPcs.	84



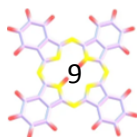
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

La Ingeniería Molecular de materiales funcionales avanzados con un diseño más específico para resolver los retos planteados en las áreas de energía y medio ambiente, ha logrado captar el interés de muchos grupos de investigación en el mundo para su implementación y desarrollo.

En particular, la síntesis de materiales semiconductores orgánicos con propiedades determinadas por el diseño molecular previo para tener el desempeño requerido en un dispositivo optoelectrónico, es un área de oportunidad con mucho futuro y que demanda de un esfuerzo interdisciplinario, donde se incluyen investigadores de las áreas de la química, física, ingeniería electrónica y con conocimiento de las diferentes técnicas de caracterización de las propiedades físicas, químicas y estructurales de los materiales sintetizados.

En este contexto, se menciona que los materiales a sintetizar en este trabajo son las llamadas Metalo-ftalocianinas (MPcs), las cuales son compuestos de coordinación aromáticos que resaltan por sus propiedades de tener una estabilidad excepcional comparada con la mayoría de los materiales orgánicos electrónicos. La alta estabilidad química y térmica de las MPcs, así como sus propiedades fotoquímicas y redox, hacen que estos materiales sean una excelente opción para

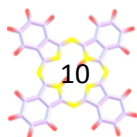


su aplicación en diferentes áreas de la tecnología y que incluyen: la energía solar fotovoltaica [1], sensores de gas [2], terapia fotodinámica de cáncer [3], etc.

Por otro lado, se sabe que la síntesis convencional de MPcs se realiza con solventes tóxicos y requiere de tiempos de reacción muy largos y de altas temperaturas [4]. Por eso se han desarrollado métodos nuevos para la síntesis de MPcs que sean amigables con el medio ambiente además de hacer uso de fuentes alternativas de energía y en particular, en este proyecto de tesis de maestría se hace la propuesta de realizar la síntesis usando un solvente eutéctico profundo (DES, Deep Eutectic Solvent, por sus siglas en inglés), que favorezca la reacción para que el procedimiento resulte ser más ecológico, reproducible, económico y eficiente.

En aras de encontrar un método eficiente, para la obtención de MPcs, se realizaron varios intentos preliminares de síntesis para conocer cómo se comportaban las diferentes reacciones a partir de la detección de los cambios de color, la variación de la temperatura y del solvente eutéctico empleado para la síntesis, así como del tiempo de reacción. Al inicio se calentó la mezcla de reacción con la parrilla, para poder establecer un procedimiento de síntesis efectivo y reproducible.

Ya con el conocimiento previo se decidió optimizar el procedimiento de la reacción y para eso se procedió a secar previamente los reactivos y a calentar la mezcla de reacción con un horno de microondas en condiciones de atmósfera inerte, lo cual resultó en un cambio notable en cuanto a tiempos de reacción, rendimientos y eficiencia.

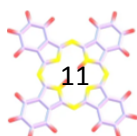


Los productos obtenidos, se depositaron mediante la técnica de spray pirolisis sobre sustratos de silicio para estudiar sus propiedades y realizar las caracterizaciones ópticas, eléctricas y morfológicas y su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

1.2 Justificación

Actualmente, los semiconductores orgánicos han cobrado un gran interés, debido a las diversas ventajas que presentan como, por ejemplo, su flexibilidad mecánica que permite que se puedan depositar sobre sustratos flexibles como el plástico o el papel, su peso al igual que su costo, son bajos, su fabricación se da a bajas temperaturas y se tiene la posibilidad de poder modificar sus propiedades, o sea, **funcionalizarlos** a nuestra voluntad al cambiar su estructura base. Esto ha permitido su aplicación en diferentes áreas, como en la salud, en las tecnologías de información y comunicación, en la generación y almacenamiento de energía, etc. como ya fue mencionado previamente para el caso de las metalo-ftalocianinas.

Un aspecto que es muy importante considerar para ese trabajo de tesis, es la aplicación de los semiconductores orgánicos como las MPcs en el área de generación de energía, principalmente el desarrollo de las Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante (DSSCs, por sus siglas en inglés, Dye Sensitized Solar Cells), que han sido el objetivo de muchas propuestas de investigación relevantes en las dos últimas décadas.

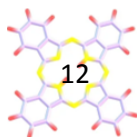


En la conversión de energía, se prefieren dispositivos como las DSSCs y las Celdas Solares de Perovskitas (PSCs), debido a que representan una alternativa viable, de bajo costo y efectiva para la generación de energía fotovoltaica en contraste con los módulos comerciales existentes que son fabricados a base de silicio policristalino para convertir la energía solar en electricidad [5].

El Laboratorio de Síntesis de Semiconductores Orgánicos (LaSSO) del Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, cuenta con la infraestructura requerida para la síntesis de ftalocianinas usando métodos convencionales y, más recientemente, con protocolos de química verde los cuales son amigables para el medio ambiente, dentro de los cuales se hace uso del horno de microondas adaptado para realizar síntesis así como el concentrador solar. Todo lo anterior justifica el desarrollo del presente tema de tesis para sintetizar MPcs con una nueva metodología y así estudiar las propiedades ópticas y eléctricas para determinar su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, en particular en celdas solares y en dispositivos de almacenamiento de energía (baterías y supercapacitores).

1.3 Objetivo general

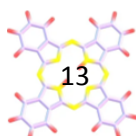
Sintetizar diferentes metalo-ftalocianinas usando un protocolo de química verde con un solvente eutéctico profundo e investigar las propiedades ópticas, estructurales y composicionales de los productos y de películas delgadas de ftalocianinas con diferentes elementos metálicos, depositadas por la técnica de



spray pirolisis sobre sustratos de silicio tipo n y vidrio portaobjetos para desarrollar una aplicación en el área de optoelectrónica.

1.3.1 Objetivos particulares

1. Sintetizar compuestos de ftalocianina, con tres diferentes sales metálicas, siguiendo los principios de la Química Verde.
2. Comprobar que se obtuvieron los diferentes compuestos de metaloftalocianinas mediante las técnicas de análisis de espectrometría de masas, espectroscopia ultravioleta-visible y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier -FT-IR-.
3. Depositar películas delgadas de ftalocianinas mediante la técnica de spray pirolisis sobre sustratos de silicio tipo n y vidrio portaobjetos, variando la cantidad del producto de ftalocianina.
4. Realizar la caracterización de películas de ftalocianinas mediante, perfilometría mecánica, fotoluminiscencia y microscopia electrónica de barrido (SEM).
5. Estudiar la viabilidad de las películas delgadas de las diferentes metaloftalocianinas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos mediante el análisis con las técnicas de caracterización eléctrica que incluyen las curvas I-V.



1.4 Hipótesis

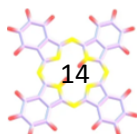
El desarrollo de un nuevo protocolo de síntesis de ftalocianinas nos permitirá obtener materiales optoelectrónicos con protocolos de Química Verde que serán caracterizados para conocer sus propiedades físicas, químicas y ópticas a través de mediciones de espectrometría de masas, espectroscopia ultravioleta-visible, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X, espectroscopia electrónica de barrido, fotoluminiscencia y curvas I-V para su posible aplicación como materiales optoelectrónicos orgánicos.

1.5 Contenido de la tesis

En este trabajo de tesis se presentan cinco capítulos organizados de la siguiente manera:

El primer capítulo corresponde a la introducción, en la cual se mencionan los antecedentes, los objetivos y la hipótesis del trabajo de tesis.

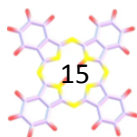
En el segundo capítulo se plantea el marco teórico, donde se incluyen los conceptos más importantes para tener un panorama general sobre los semiconductores orgánicos, particularmente de las ftalocianinas, así como sus aplicaciones y propiedades. De igual manera, se da una descripción con más detalle acerca del uso de los solventes eutécticos profundos en protocolos de síntesis que siguen los principios de la Química Verde y de los dispositivos optoelectrónicos orgánicos, esencialmente las celdas solares sensibilizadas por colorantes.



El capítulo tres se enfoca en la parte experimental, en la síntesis de las metalofalocianinas, así como su purificación y depósito sobre sustratos de silicio y vidrio portaobjetos para su caracterización.

En el capítulo cuarto, se presentan los resultados, donde se analizan, correlacionan y discuten la información obtenida de la composición, la microestructura y las propiedades optoelectrónicas de las películas de metalofalocianinas en función de la concentración de las mismas.

Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo y el trabajo a desarrollar en el futuro.

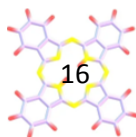


CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Semiconductores orgánicos

A partir de la invención del transistor, el silicio y el germanio fueron los materiales más utilizados en la fabricación de dispositivos electrónicos, siendo esta, una tecnología costosa y que requiere de muchas condiciones de pureza para un desempeño adecuado. Al iniciar el siglo XXI, la electrónica dio un giro inesperado con la introducción de los llamados semiconductores orgánicos, para fabricar nuevos dispositivos como pantallas flexibles, circuitos integrados y celdas solares más asequibles.

Los semiconductores orgánicos se caracterizan por tener enlaces σ , los cuales son el soporte de las moléculas y que son enlaces muy fuertes y un sistema de electrones π conjugados, que están formados por orbitales p_z puros de los átomos de carbono con hibridación sp^2 con una fuerza de enlace débil, esto se ejemplifica en la Figura 2.1.



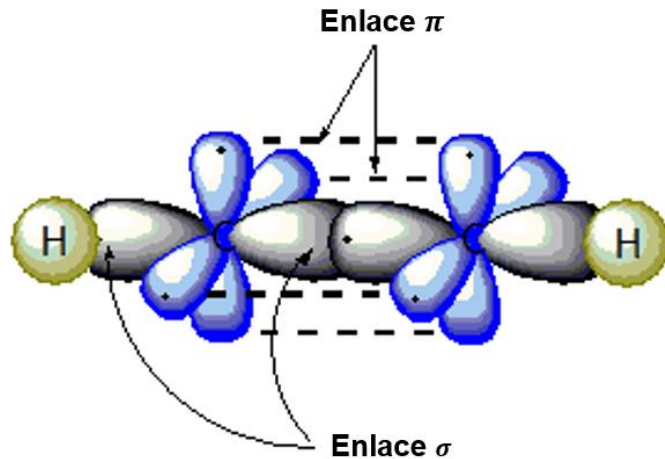


Figura 2.1 Enlaces σ y π de una molécula orgánica, donde se compara el traslape entre los orbitales σ y π .

Las propiedades de los semiconductores orgánicos se diferencian completamente de los inorgánicos. En el caso de los semiconductores orgánicos, estos presentan atracción electrostática de van der Waals, por lo que conlleva a que los enlaces intermoleculares sean notoriamente más débiles en comparación con los semiconductores inorgánicos que cuentan con enlaces covalentes, como, por ejemplo, el del silicio, arseniuro de galio etc.

Lo anterior se puede percibir en las propiedades mecánicas como su menor dureza; en las propiedades termodinámicas, se percibe un punto de fusión más bajo; en cuanto a las propiedades ópticas, se ven modificadas debido a alguna deslocalización débil de las funciones de onda electrónicas entre moléculas vecinas, cambiando también el transporte de los portadores de carga.

Otro aspecto para comparar, es que a diferencia de los semiconductores inorgánicos que tienen marcadas tres brechas de energía (banda de conducción, banda prohibida y banda de valencia) en los semiconductores orgánicos se

diferencian dos orbitales de frontera, uno de orbitales enlazantes comprendido por el HOMO (por sus siglas en inglés, Highest Occupied Molecular Orbital) y otro de orbitales antienlazantes, el cual comprende al LUMO (por sus siglas en inglés, Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Una representación de estos orbitales se observa en la Figura 2.2 donde se puede notar que la excitación electrónica más baja se encuentra entre el orbital π enlazante y el orbital π^* antienlazante.

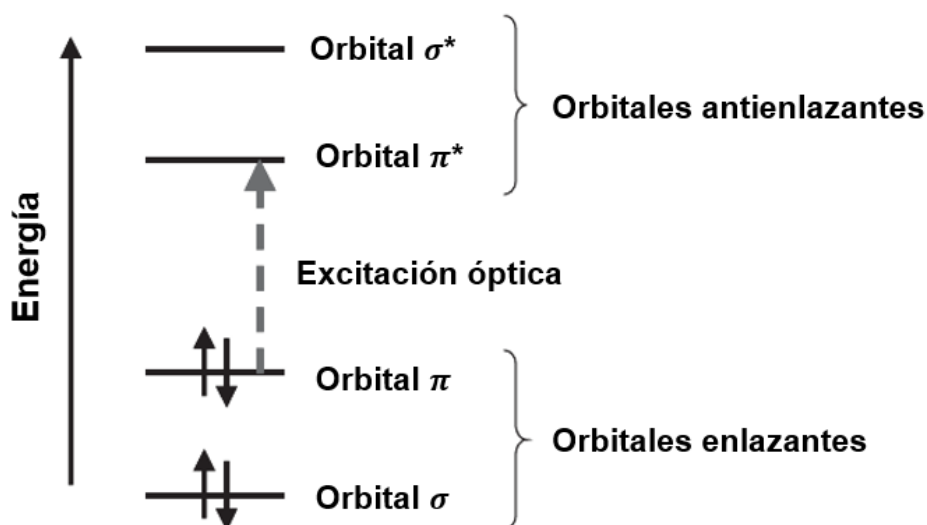
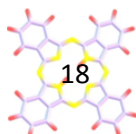


Figura 2.2 Niveles de energía de una molécula conjugada.

Mencionado lo anterior, se prosigue con la teoría de los semiconductores orgánicos a estudiar, las metalo-ftalocianinas.

2.1.1 Metalo-ftalocianinas



Las metalo-ftalocianinas (MPcs) se encuentran clasificadas como compuestos de coordinación y son moléculas aromáticas planas, las cuales cuentan con 18 electrones π . Estos materiales están conformados por la unión de cuatro grupos isoindol mediante cuatro átomos de nitrógeno, por lo que se forma un macrociclo interno de 16 átomos, de los cuales 8 son de carbón y los 8 restantes de nitrógeno y que se encuentran alternados por enlaces dobles conjugados, como se puede observar en la Figura 2.3 (a). Las MPcs resultan tener un color verde azulado, tal como se aprecia en la Figura 2.3 (b).

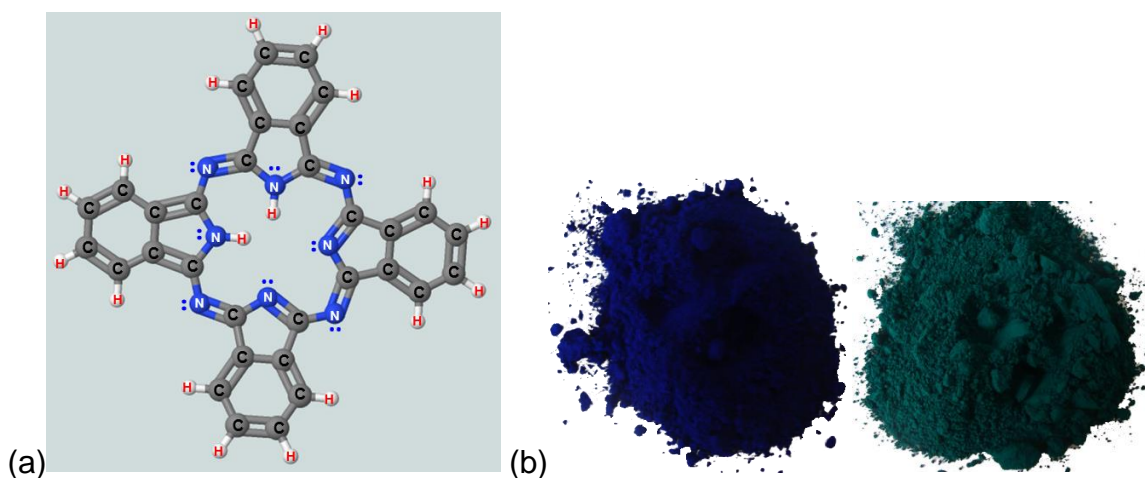
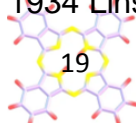


Figura 2.3 (a) Geometría molecular de las MPcs, (b) pigmentos azul y verde de MPcs respectivamente.

Las MPcs fueron descubiertas por serendipia en el año 1907, cuando los químicos Braun y Tscherniac observaron la formación accidental de un sólido de color oscuro e insoluble durante la preparación de la o-ciano benzamida. Para el año 1927, De Diesbach y von del Weid obtuvieron la fórmula molecular de las MPcs a partir de un análisis elemental. En 1934 Linstead determinó la estructura de esta



macromolécula y demostró que se componía de cuatro unidades de isoindol con una cavidad central. Años más tarde, Robertson demostró que las MPcs forman cristales monoclinicos, mediante análisis de difracción de rayos X.

Debido a que la estructura molecular de las MPcs presenta una cavidad en el centro, las MPcs pueden albergar, en el centro, alrededor de 70 elementos de la tabla periódica en diferentes estados de oxidación, formando las Metalofalocianinas -MPcs-, tal como se muestra en la Figura 2.4, siendo la fórmula química de la Pc libre de metal $C_{32}H_{18}N_8$ y la de la MPc, $MC_{32}H_{16}N_8$.

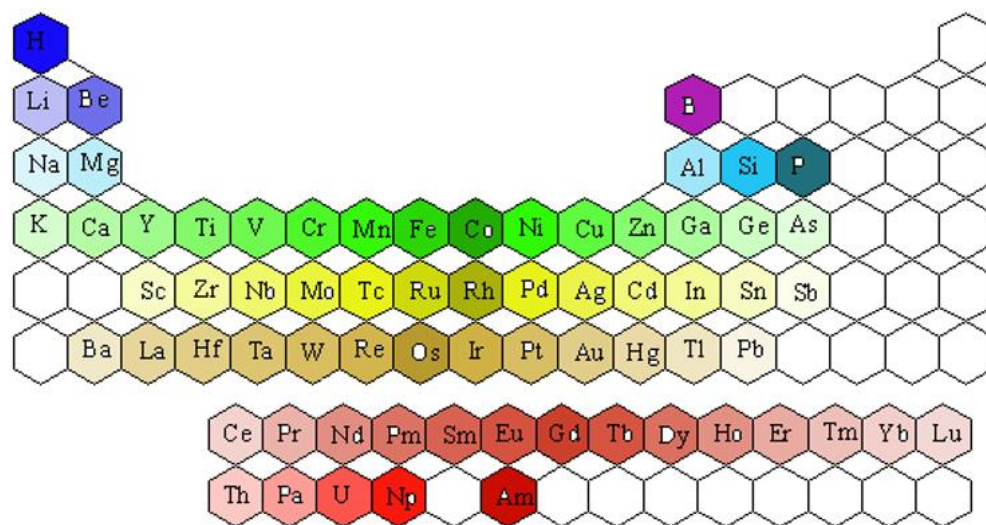


Figura 2.4 Elementos de la tabla periódica que pueden alojarse en la cavidad central y formar MPcs.

La introducción de un átomo metálico central en el anillo de la MPc implica la consideración de los orbitales atómicos del metal que tienen una simetría adecuada para combinarse con los orbitales moleculares del ligando de la MPc, un esquema de los niveles de energía de las MPcs, se muestra en la Figura 2.5, donde se

presenta el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular no ocupado más bajo (LUMO) [6].

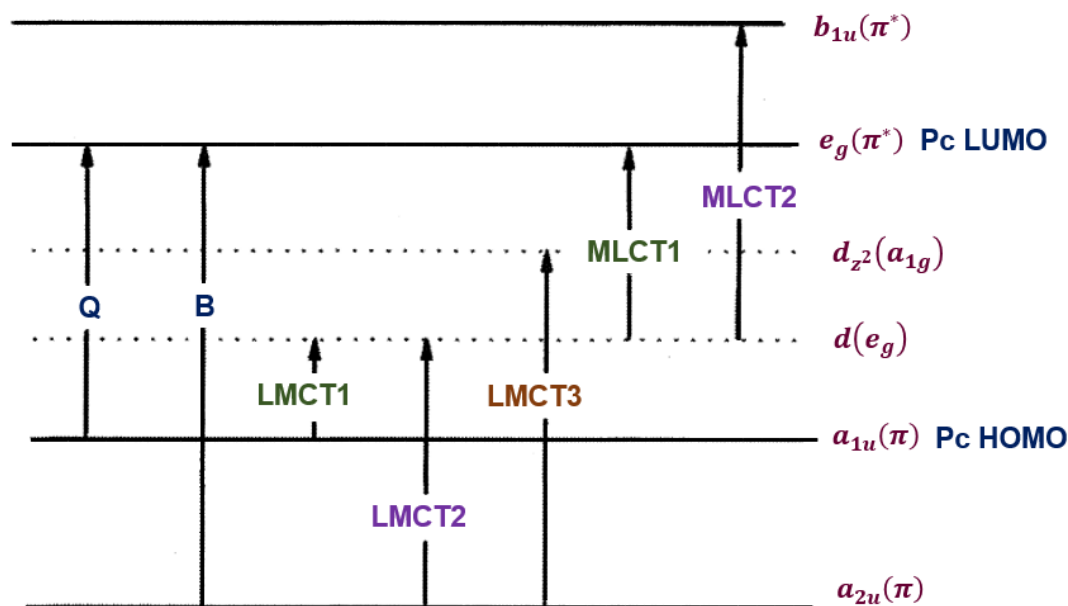
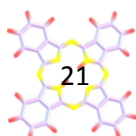


Figura 2.5 Niveles de energía de las MPcs.

Las transiciones electrónicas permitidas entre el orbital molecular más alto ocupado (π) y los orbitales moleculares no ocupados más bajos (π^*) de las MPcs, dan origen a las dos bandas características de las MPcs, las cuales son la banda B o Soret y la banda Q, las cuales se ejemplifican en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1 Transiciones electrónicas permitidas de las MPcs

Transición $\pi \rightarrow \pi^*$	Energía de transición (eV)	Denominación
$a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$	3.6	Banda Q
$a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$	5.6	Banda B



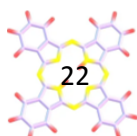
En el caso de los átomos centrales pertenecientes a la primera fila de metales de transición, su contribución se limita principalmente a los orbitales 3d, 4s y 4p.

Inicialmente, las MPcs fueron utilizadas como pigmentos para tintas, aplicándose en la industria del papel, en la textil, en pinturas automotrices y tintas de impresión; con el paso de los años, se fueron profundizando los estudios de sus propiedades físicas, químicas, eléctricas y ópticas, además de que se fueron funcionalizando para poder emplear estos materiales en otras aplicaciones.

Dentro de las propiedades químicas, las MPcs se destacan por tener una alta estabilidad química y térmica como ya se mencionó previamente, además de ser insolubles en agua, no se funden ni subliman, además de no ser tóxicas. En cuanto a sus propiedades físicas, presentan conductividad eléctrica y absorbancia en el espectro ultravioleta-visible mientras que, con relación a sus propiedades ópticas, con su alta absorción en la región del ultravioleta-visible-infrarrojo cercano, no presentan linealidad óptica.

Actualmente, las MPcs tienen múltiples aplicaciones en la ciencia y la tecnología; se han empleado en baterías y supercapacitores, logrando como resultado una mejora de los ciclos de carga/descarga, una reducción en la tasa de aumento de la presión interna de las baterías, un incremento de las densidades de energía y voltajes de descarga más altos [7].

Debido a que las MPcs tienen altos coeficientes de extinción en la región del infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés), mayores a $10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y a que sus longitudes de onda de absorción son mayores a 660 nm, resultan ser un material

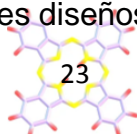


fotosensibilizador ideal para su aplicación médica en la terapia fotodinámica contra el cáncer [8].

En el área de la electrónica, las MPcs se han aplicado ampliamente en la fabricación de transistores de efecto de campo orgánicos (OFET's, por sus siglas en inglés, Organic Field Effect Transistors), diodos de emisión de luz orgánicos (OLED's, por sus siglas en inglés, Organic Light Emitting Diode), displays, circuitos integrados etc. , debido principalmente a su estructura π conjugada y a que el costo de producción es relativamente barato, aunque vale la pena mencionar que se requieren de materiales con alta pureza química y que las películas delgadas obtenidas con ellas tengan propiedades adecuadas [9].

Más recientemente, las MPcs se han utilizado en sensores denominados lenguas y narices electrónicas, mostrando interesantes propiedades de detección de sabores y olores respectivamente debido a su comportamiento electroquímico y electrocatalítico, y porque sus propiedades pueden ajustarse mediante funcionalización química [10,11].

Una de las aplicaciones de más interés para este trabajo, es en la tecnología fotovoltaica, puesto que las MPcs se distinguen por su extraordinaria capacidad de captación de luz en la región espectral del infrarrojo cercano y rojo lejano, así como por su estabilidad térmica, superando los inconvenientes de otros materiales. Por eso, las MPcs han sido usadas en el desarrollo de celdas solares sensibilizadas con colorante y celdas solares de perovskita, al aumentar su eficiencia y estabilidad a nivel laboratorio y por la gran cantidad de posiciones funcionalizables las cuales ofrecen una gran variedad de posibles diseños moleculares [12].



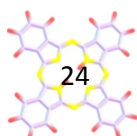
2.2 Solventes eutécticos profundos (DES)

Los solventes se utilizan para la fabricación o en su aplicación de la mayoría de los productos que utilizamos cotidianamente, por ejemplo, en pinturas y recubrimientos en la industria automotriz, en la industria farmacéutica, en la elaboración de productos de limpieza y cosméticos, en la industria del plástico, en el sector alimentario, en los productos agroquímicos, así como en la industria textil.

También el uso de solventes para la limpieza y desengrasado de substratos semiconductores para dispositivos optoelectrónicos y para su fabricación, que es de nuestro particular interés, no es la excepción, ya que son empleados para la fabricación de circuitos integrados que se emplean para fabricar displays, OLEDs, sensores, transistores, etc. los cuales se utilizan para la manufactura de dispositivos electrónicos como computadores, celulares, celdas solares, etc.

Por otro lado, debido al compromiso que tenemos con el cuidado del medio ambiente se ha planteado recientemente el uso de “solventes verdes”, los cuales se caracterizan por ser fabricados a partir de materias primas renovables, tienen una baja huella de carbono, son biodegradables, no persisten en el medio ambiente tanto tiempo, no contienen compuestos orgánicos volátiles y se pueden reciclar.

Los DES se introdujeron por vez primera en el año 2003 por Abbott; estos solventes son una mezcla de dos componentes biodegradables, los cuales son donadores de enlaces de hidrógeno (HBD, por sus siglas en inglés -Hydrogen Bond Donors) y aceptores de enlaces de hidrógeno (HBA, Hydrogen Bond Acceptors) con fuertes interacciones de enlaces por puente de hidrógeno, donde el líquido



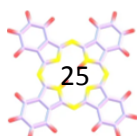
resultante tendrá un punto de fusión más bajo que los puntos de fusión tanto del HBD como del HBA. Los DES se definen ampliamente como líquidos producidos debido a una mayor depresión en el punto de congelación [13].

Actualmente los DES son muy utilizados en la síntesis para la obtención de MPcs, como es el caso de cloruro de colina con urea, cloruro de colina con etilenglicol, cloruro de colina con glicerol [14,15,16].

En este trabajo de tesis, se propone por primera vez, utilizar para la síntesis de MPcs un solvente eutéctico a base urea y glicerol, que no ha sido reportado en la literatura como un medio para hacer reaccionar a los precursores de las MPcs y poder obtenerlas.

Con el uso de los DES, garantizamos que las síntesis se lleven a cabo bajo algunos de los principios de la química verde, en particular los que se enlistan a continuación:

- Prevención de residuos
- Economía atómica
- Síntesis de sustancias químicas menos peligrosas
- Productos finales con mayor pureza y rendimiento
- Reducción del consumo energético
- Uso de catalizadores
- Química intrínsecamente más segura para la prevención de accidentes



La urea y el glicerol tienen las ventajas de ser compuestos económicos y no son tóxicos. La urea es un compuesto químico cristalino de color blanco, su fórmula química es $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, su densidad es de 0.74 g/cm^3 , presenta una masa molar de 60.024 g/mol y una estructura cristalina tetragonal, tal como se observa en la Figura 2.6.

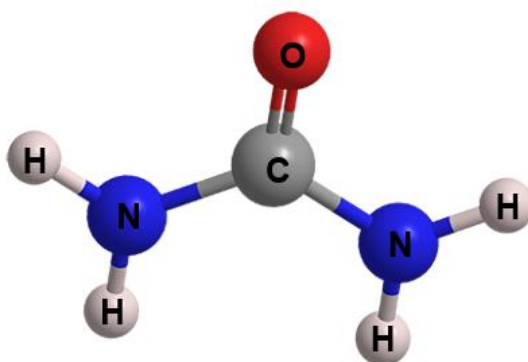


Figura 2.6 Estructura química de la urea.

Por otra parte, el glicerol es un alcohol con tres grupos hidroxilos, es inodoro, incoloro, de naturaleza viscosa, es estable y no tóxico. Su fórmula química es $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, presenta una densidad de 1.26 g/cm^3 , su masa molar es de 92.09 g/mol y se puede apreciar su estructura en la Figura 2.7.

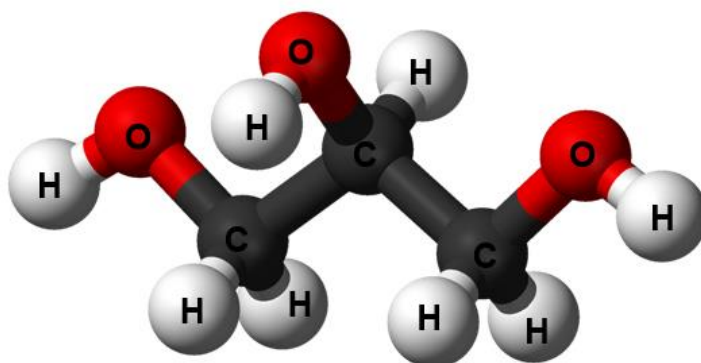


Figura 2.7 Estructura química del glicerol.

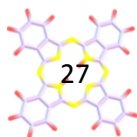
Finalmente, es importante mencionar que, en el solvente eutéctico profundo obtenido con urea y glicerol, la urea actúa como donador de enlaces de hidrógeno, mientras que el glicerol actúa como aceptor de enlaces de hidrógeno.

En un solvente eutéctico profundo, los enlaces de hidrógeno juegan un papel crucial en la formación y estabilidad del solvente. La urea, al ser un compuesto que contiene grupos NH_2 , puede donar átomos de hidrógeno para formar enlaces de hidrógeno. El glicerol, por otro lado, contiene grupos hidroxilo (OH) que pueden aceptar átomos de hidrógeno, actuando así, como un aceptor de enlaces de hidrógeno en este contexto.

La combinación de urea como donador de enlaces de hidrógeno y glicerol como aceptor de enlaces de hidrógeno crea un sistema solvente único y ajustable con propiedades deseables para varias aplicaciones, como en nuestro caso solubilizar los precursores de ftalocianina para llevar a cabo la reacción.

2.3 Dispositivos optoelectrónicos orgánicos: Celdas Solares

Actualmente, se está estudiando cada vez más una nueva clase emergente de celdas solares de película delgada, también llamada celdas solares de tercera generación, las cuales incluyen a las celdas solares orgánicas (OPV por sus siglas en inglés), celdas solares de puntos cuánticos (QD por sus siglas en inglés), celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC por sus siglas en inglés), y celdas



solares de perovskita (PSC por sus siglas en inglés). El objetivo de esta tercera generación de celdas solares es superar los límites actuales de eficiencia y su estabilidad, además de que están hechas de materiales novedosos y depositadas sobre materiales flexibles y ligeros.

En la Figura 2.8 se muestran las eficiencias de las diferentes clases de celdas solares de tercera generación, a una temperatura de referencia de 25°C, donde podemos apreciar cómo el desarrollo e implementación de esta tecnología de tercera generación va en aumento, mejorando también sus eficiencias [17].

Particularmente, se tiene el interés sobre las celdas solares sensibilizadas por colorante, y las celdas solares de perovskita, las cuales serán descritas a continuación.

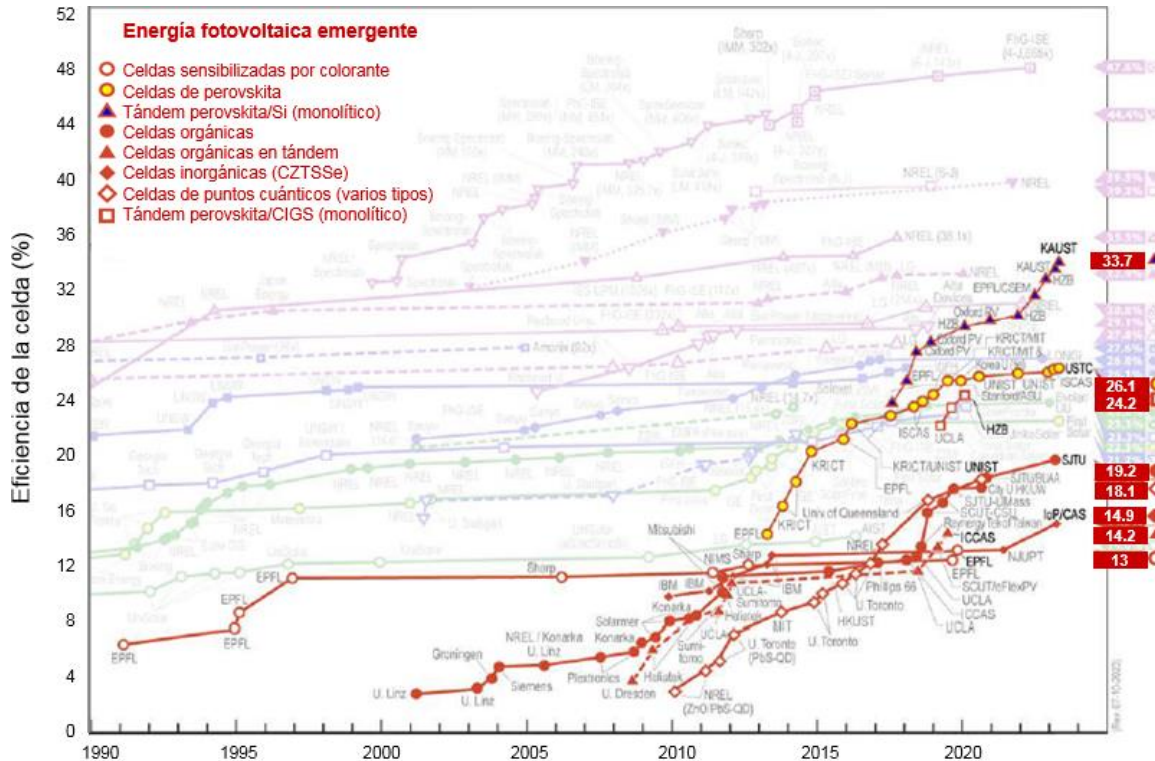
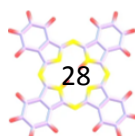


Figura 2.8 Gráfica de la eficiencia de las celdas solares emergentes.

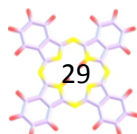


2.3.1 Celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs)

El estudio de celdas solares nos hace remontarnos al conocimiento de la historia de las mismas y podemos mencionar aquellas celdas solares de la primera generación, las cuales son fabricadas a partir de obleas silicio. Si bien el silicio es un material con una muy alta eficiencia, tiene la desventaja de ser un material que por su proceso de obtención con la pureza requerida demanda una tecnología bastante cara, debido a los procesos complejos que involucran la obtención de un material con una alta pureza. A raíz de ello, han surgido diferentes generaciones de celdas solares con la perspectiva de tener materiales y estructuras que proporcionen una alta eficiencia y un costo menor de fabricación para la obtención de energía fotovoltaica.

Podemos entonces mencionar a las DSSCs, las cuales surgieron en 1991 y están consideradas como celdas solares de tercera generación debido a que tienen la ventaja de que la obtención de los materiales requeridos para su fabricación es simple y a que los costos de su fabricación son bajos, aunado a que pueden ser depositados sobre materiales flexibles. Por eso se considera una tecnología bastante prometedora, aun cuando las eficiencias de estos dispositivos todavía son bajas y por tal motivo se ha intentado mejorar este parámetro.

Las DSSCs típicas están compuestas por un electrodo semiconductor depositado sobre un óxido conductor transparente (TCO, Transparent Conducting Oxide); una capa muy delgada de material absorbente de luz en toda la superficie



del electrodo semiconductor, como, por ejemplo, titania (TiO_2); un contraelectrodo como el platino, y un conductor de huecos transparente (electrolito) que llena los poros, al contacto con la capa absorbente de luz. En la Figura 2.9 se muestra un esquema de una celda solar típica sensibilizada con colorante.

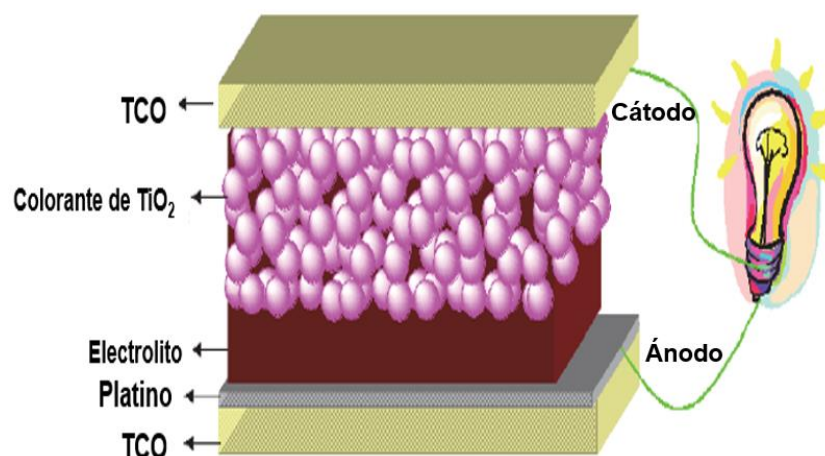
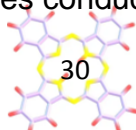


Figura 2.9 Esquema general de una DSSC.

El principio operativo de las DSSCs es el siguiente: Los fotones se introducen al dispositivo y pueden ser absorbidos por moléculas del colorante en la película a varias profundidades. La molécula colorante, después de absorber el fotón, pasará a su estado excitado desde el cual puede inyectar energéticamente un electrón en la banda de conducción del semiconductor, dejando una molécula de colorante oxidada en la superficie del semiconductor. Los electrones inyectados se filtran a través de las nanopartículas interconectadas al sustrato y se alimentan a un circuito eléctrico. Posteriormente, los electrones, que ahora pueden tener menos energía, ingresan nuevamente a la celda a través del contraelectrodo y se transportan a materiales conductores de huecos (electrolito). El tinte oxidado luego se reduce a su estado original mediante materiales conductores de huecos [18].



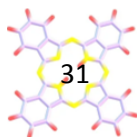
Con la investigación e implementación de las DSSCs en esta área de dispositivos semiconductores, la tarea de mejorarlos es de gran interés en particular para que la conversión fotoeléctrica sea más eficiente, que el dispositivo tenga estabilidad a largo plazo y que sea viable en términos económicos. En nuestro caso, las MPcs, actuarían como el colorante sensibilizador capaz de poder generar pares electrón-hueco para poder transformar la energía solar en energía eléctrica.

2.3.2 Celdas solares de Perovskita

Las celdas solares de perovskita al igual que las celdas solares sensibilizadas con colorante, son un tipo de tecnología fotovoltaica emergente. En particular, las celdas de perovskita han tenido un gran impacto en la última década debido al alto potencial para generar energía a partir de la luz solar de una manera eficiente.

En 1839, Lev Perovski descubrió y determinó la estructura cristalográfica del mineral CaTiO_3 . El término perovskita se refiere a un conjunto de compuestos con una cierta estructura cristalina ABX_3 . La A se refiere a un catión monovalente grande, B es un catión bivalente más pequeño y X es un anión monovalente que se une tanto a A como a B [19].

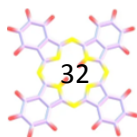
Una celda solar de perovskita, contiene principalmente cinco capas, las cuales son: un óxido conductor transparente (TCO, Transparent Conductive Oxide), una capa de transporte de electrones (ETL, Electron Transport Layer), un material



de perovskita que absorbe la luz, una capa de transporte de huecos (HTL, Hole Transport Layer) y un electrodo metálico, tal como se muestra en la Figura 2.10 [20].

El funcionamiento de una celda solar de perovskita es muy parecido al de una sensibilizada por colorante, iniciando con la absorción de luz, donde la capa activa de la celda solar que contiene un material con estructura de perovskita absorbe la luz solar incidente y cuando esos fotones de luz solar inciden en esta capa, excitan los electrones en el material. La energía de los fotones absorbidos permite que los electrones en el material de la perovskita salten de sus posiciones originales en la banda del HOMO a la banda del LUMO, generándose así los pares de electrones y huecos.

Posteriormente, los electrones excitados se mueven hacia la interfaz de la capa de perovskita, donde se pueden coleccionar en forma de corriente eléctrica y los huecos, son desplazados en dirección opuesta a los electrones. Esta separación de electrones y huecos genera una diferencia de potencial eléctrico a través del dispositivo, lo cual produce una corriente eléctrica cuando se conecta un circuito externo a la celda.



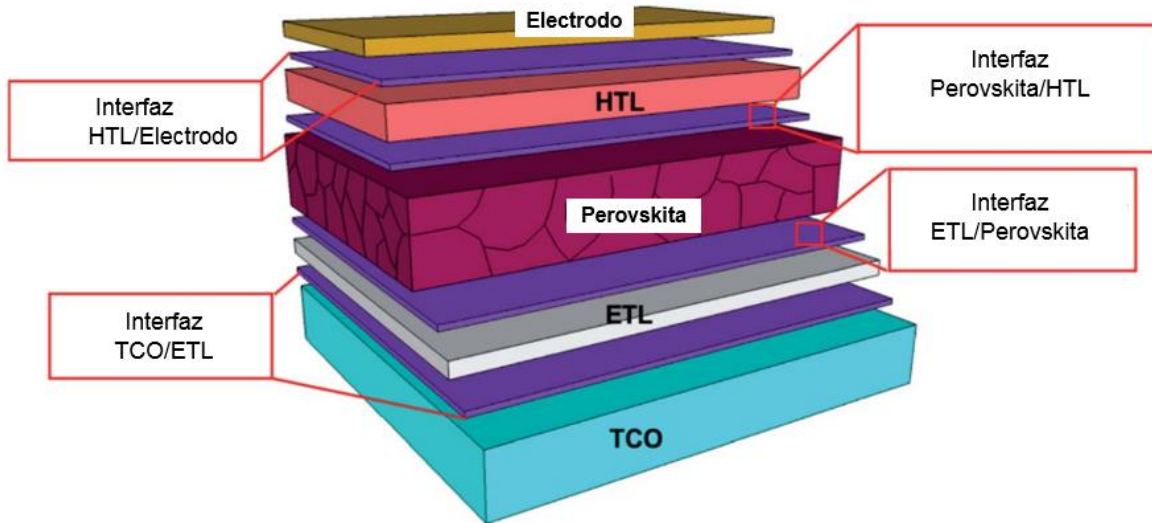
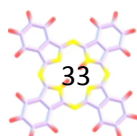


Figura 2.10 Estructura típica de una celda solar de perovskita.

A lo largo de los años, se ha logrado un avance en la eficiencia de las celdas solares de perovskita las cuales ya han superado el 25% de eficiencia a nivel laboratorio, acercándose a los valores de las celdas solares de silicio comerciales, con la ventaja de que las perovskitas son materiales de bajo costo, además de que se pueden fabricar con diversos sustratos, en diferentes tamaños y en sustratos flexibles como ya se ha mencionado previamente.

A pesar de que el funcionamiento de estas celdas solares para la captación de la luz solar y su conversión a energía eléctrica es relativamente eficiente, estos dispositivos también enfrentan desafíos ya que son muy sensibles a la humedad y a la degradación con el tiempo, por lo que un reto es el mejorar su estabilidad.

2.4 Técnicas de caracterización



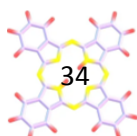
Para este trabajo, los compuestos de MPcs obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas, de las cuales se describirán a continuación sus principios y esto nos ayudará a comprender los resultados obtenidos.

2.4.1 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es una técnica de caracterización analítica que consiste en la medición precisa de las masas de iones cargados de una muestra y es utilizada para la identificación de los componentes de la muestra, así como para la determinación la masa molecular de los mismos.

Los dispositivos encargados de realizar estas mediciones son los espectrómetros de masas, los cuales pueden realizar mediciones de diferentes maneras, dependiendo de la técnica específica del tipo de espectrómetro utilizado. Cada una de estas técnicas tiene sus propias ventajas y aplicaciones específicas, por lo que la elección de la técnica adecuada depende de los objetivos de análisis y la naturaleza de la muestra. Dentro de las formas más comunes en las que se realizan las mediciones en espectrometría de masas, están **[21]**:

- Espectrometría de masas de tiempo de vuelo (TOF-MS)
- Espectrometría de masas de trampa de iones (ion trap MS)
- Espectrometría de masas de cuadrupolo (quad-MS)
- Espectrometría de masas tándem (MS/MS)
- Espectrometría de masas de ionización por electrospray (ESI-MS)



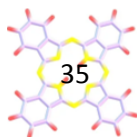
- Espectrometría de masas por desorción/ionización láser asistida por una matriz (MALDI-MS)
- Espectrometría de masas por bombardeo con átomos rápidos (FAB-MS)

Particularmente, para el estudio de las ftalocianinas por espectrometría de masas, se recurre a la técnica de bombardeo atómico rápido FAB, (por sus siglas en inglés, Fast Atom Bombardment), ya que se utiliza para analizar la composición de muestras químicas, especialmente de complejos de coordinación.

Dependiendo del equipo, para la medición, la muestra se prepara en forma de una matriz sólida o una suspensión que contiene el compuesto a analizar. Para la técnica FAB, se utiliza una fuente de átomos acelerados de alta energía, como una pistola o un cañón de partículas, las cuales generan iones de bombardeo. Estos iones se aceleran y se dirigen hacia la muestra y colisionan con ella, provocando la desorción y la ionización de los compuestos presentes en la muestra [22].

Este proceso es bastante violento debido a la alta energía involucrada, por lo que provoca la fragmentación de las moléculas, generando iones los cuales son analizados por el espectrómetro de masas, ya que separa los iones y los detecta según su relación entre carga y masa (m/z), para finalmente obtener el espectro de masas.

Un espectro de masas se presenta como un gráfico de barras verticales, en el que cada barra representa un ion con una relación masa-carga específica (m/z), y la longitud de la barra indica la abundancia relativa del ion. Al ion más intenso se le asigna una abundancia del 100%, y se le conoce como el pico base. La mayoría de



los iones formados en un espectrómetro de masas tienen una sola carga, por lo que el valor m/z es equivalente a la masa misma [23]. Un ejemplo de un espectro de masas de la ftalocianina libre de metal se muestra en la Figura 2.11 [24].

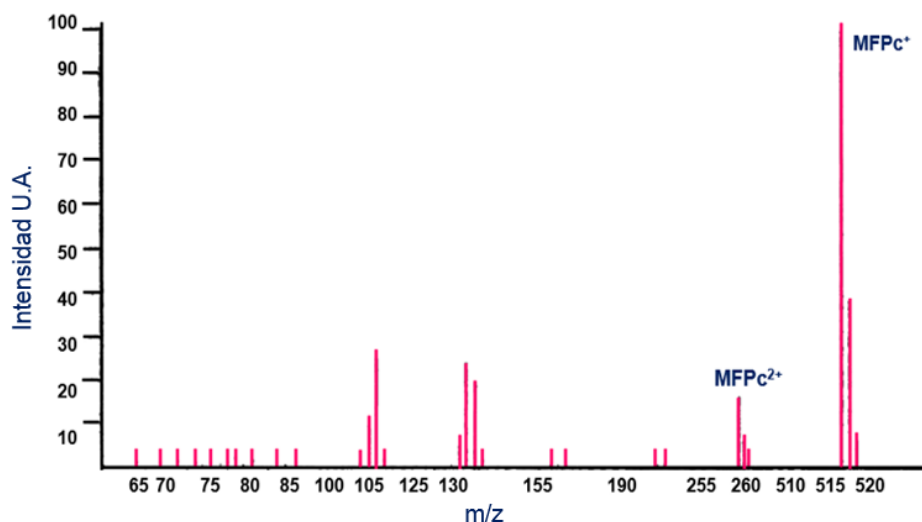
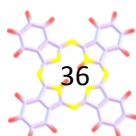


Figura 2.11 Espectro de masas de la Pc libre de metal.

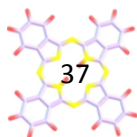
2.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés, Fourier Transform Infrared) es una técnica analítica muy utilizada en áreas como la química y la física. Se utiliza para estudiar las interacciones existentes entre las moléculas y la radiación infrarroja para así poder determinar la estructura molecular y conocer el tipo de vibraciones moleculares de diferentes muestras.



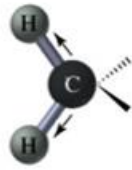
La región infrarroja del espectro electromagnético se encuentra entre 10 y 10000 cm^{-1} , lo que es equivalente a una frecuencia de 10^{12} a 10^{14} Hz. Esta frecuencia se superpone con la frecuencia de las vibraciones moleculares. Cuando la radiación infrarroja tiene la misma frecuencia que una vibración molecular, puede inducir una transición a un estado de mayor energía [25].

Los átomos en los compuestos químicos están constantemente en movimiento y vibrando de diferentes maneras. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. Existen seis formas diferentes en las que la molécula puede vibrar: tensión simétrica, tensión asimétrica, flexión simétrica en el plano, flexión no simétrica en el plano, flexión simétrica fuera del plano y flexión no simétrica fuera del plano, como se pueden observar en la Figura 2.12. Cada una de estas vibraciones ocurre a una frecuencia diferente que es única para el enlace químico y el compuesto [26].



Vibraciones de tensión

Tensión simétrica



Tensión asimétrica

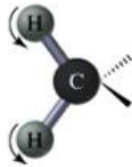


Vibraciones de flexión

Flexión simétrica en el plano



Flexión no simétrica en el plano



Flexión simétrica fuera del plano



Flexión no simétrica fuera del plano



Figura 2.12 Modos de vibración en las moléculas.

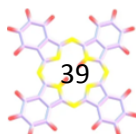
Existen diversas técnicas de espectroscopia FTIR, entre ellas están:

- Espectroscopía IR de transmisión
- Espectroscopía IR de reflectancia difusa
- Espectroscopía IR de reflectancia total atenuada

Dependiendo de los objetivos de las mediciones y de la naturaleza de la muestra, se puede seleccionar la técnica que más convenga, teniendo en cuenta que algunas técnicas detectan cantidades más bajas de sustancias que otras. En el caso de reflectancia de transmisión, se tiene la ventaja de abarcar un amplio rango espectral, mientras que la reflectancia difusa se limita a ciertas regiones espectrales y la reflectancia total atenuada ofrece información sobre soluciones acuosas.

El espectrómetro FTIR, es el dispositivo encargado de realizar esta caracterización, el cual típicamente, consta de una fuente de luz infrarroja, un interferómetro, un porta muestras, un detector, un amplificador y una computadora. El principio de funcionamiento de este tipo de espectroscopia, consiste en que la fuente de luz genera una radiación que se hace incidir en la muestra al pasar a través del interferómetro para después llegar al detector. La señal detectada es amplificada y convertida a una señal digital (interferograma) por el amplificador y el convertidor analógico a digital, respectivamente. Finalmente, el interferograma se traduce en un espectro a través del algoritmo de transformada rápida de Fourier [27].

En la Figura 2.13, se observa un espectro FTIR de una ftalocianina libre de metal [28], producto de la radiación infrarroja absorbida por la muestra, creando varios modos de vibración, los cuales están relacionados de manera precisa con la naturaleza de los enlaces en la molécula. Los rangos de frecuencia se miden como números de onda típicamente en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} debido a que el número de onda está directamente relacionado con la energía y la frecuencia.



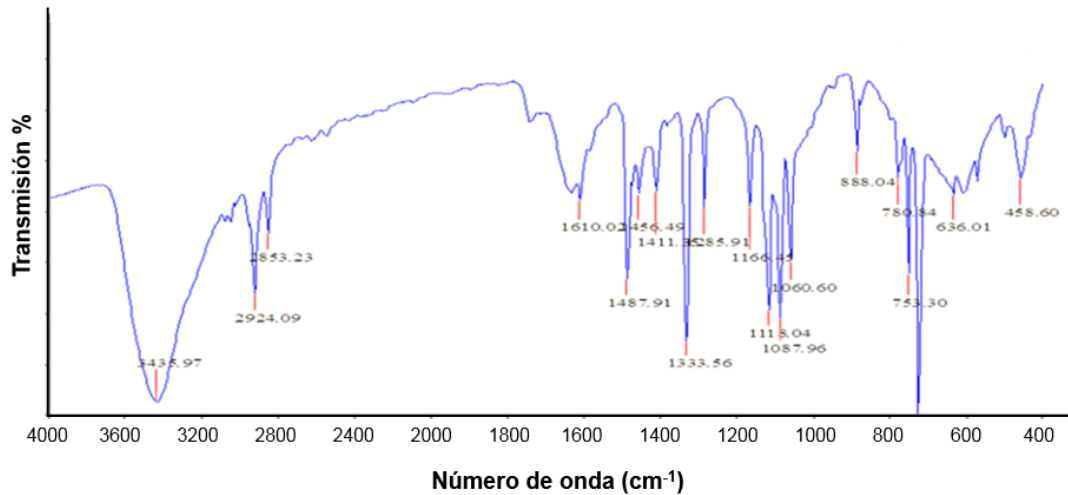
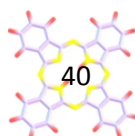


Figura 2.13 Espectro FTIR de una Pc libre de metal.

2.4.3 Perfilometr3a Mec3nica

La perfilometr3a mec3nica, es una t3cnica mec3nica de medici3n, en la cual, una punta muy fina de diamante barre la superficie de una pel3cula para determinar y caracterizar la topograf3a o la forma tridimensional de una superficie, obteniendo as3 su rugosidad, el espesor, la textura, la ondulaci3n, etc.

El dispositivo encargado de realizar la medici3n topogr3fica de superficie mediante contacto, se llama perfil3metro mec3nico, el cual utiliza una sonda delgada que escanea la superficie de la muestra. El di3metro de la sonda en su extremo es el factor limitante, como se observa en la Figura 2.15, donde la sonda no puede llegar al final del valle y que, por tanto, se subestima la rugosidad de la superficie [29].



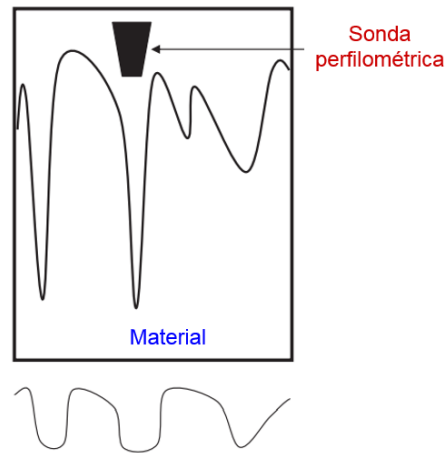
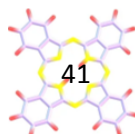


Figura 2.14 Topografía de superficie determinada por perfilometría de contacto.

Esta técnica implica movimientos físicos en X e Y (altura de la superficie contra la distancia a lo largo de una línea horizontal), y es sensible a las superficies blandas y la superficie puede contaminar la sonda por lo que puede ser destructiva para algunas superficies.

El eje de la sonda del perfilómetro suele tener unos 20 mm de longitud y al contacto con la superficie suele ser un cono de diamante de 60° con un radio final de 25 μm . Esta sonda, se mueve físicamente a lo largo de la superficie de la muestra para adquirir la altura de la superficie. Se pueden usar varios sensores para detectar el movimiento vertical de la sonda, incluidos transformadores diferenciales variables lineales, sensores capacitivos de tres placas y palancas ópticas [30].

2.4.4 Espectroscopia UV-Visible



La espectroscopia ultravioleta-visible, es una técnica analítica basada en la interacción de la radiación electromagnética con los electrones de los átomos de las moléculas. Esta técnica, se utiliza para estudiar la absorción de la radiación electromagnética de las regiones ultravioleta (en un rango de 200 a 400 nm) y el visible (en un rango de 400 a 800 nm) del espectro electromagnético, lo cual permite identificar y caracterizar compuestos y, por ende, obtener información sobre la estructura y la concentración de compuestos químicos orgánicos e inorgánicos.

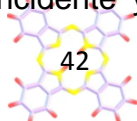
La espectroscopia UV-Vis, está fundamentada en la ley de Lambert-Beer, la cual establece una relación lineal entre la absorbancia, la concentración de la muestra y la longitud de la celda de absorción [31]:

$$A = abc \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde A es la absorbancia, a es la absortividad, b es la longitud del camino de la muestra y c es la concentración de la muestra.

Los equipos utilizados para el análisis son llamados espectrofotómetros UV-visible, los cuales emiten luz de diferentes longitudes de onda. Esa radiación emitida, se le hace incidir a la muestra y los electrones de los átomos absorberán energía y, por ende, podrán saltar a un estado de mayor energía. El espectrofotómetro, mide la cantidad de luz que la muestra absorbe y genera un espectro de absorbancia, donde se muestran las diferentes bandas de absorción.

La cantidad de energía que absorbe la muestra está relacionada con la longitud de onda de la radiación incidente y la diferencia de energía entre los

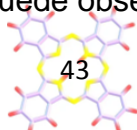


estados electrónicos inicial y final. En el espectro de absorbancia, los valores máximos revelan información sobre las transiciones electrónicas específicas de la muestra por lo que es de ayuda en la identificación de los compuestos presentes en una muestra dada.

Existen diversas formas y técnicas de poder realizar mediciones de espectroscopia UV-visible, dependiendo del espectrofotómetro disponible, la naturaleza de la muestra y los objetivos de la medición, pero para este trabajo, estudiaremos las siguientes:

- Espectroscopia de Absorción: se necesita de una referencia o blanco para poder medir la cantidad de luz que pasa a través de la muestra en solución la cual es colocada en una celda transparente de cuarzo para poder medir la cantidad de luz que pasa a través de la muestra en comparación con la referencia (solo el solvente) en un rango de 200 a 800 nm y detectar la presencia de ciertos grupos funcionales que actúan como cromóforos **[32]**.
- Espectroscopia por Transmitancia: es una técnica muy utilizada para analizar la cantidad de luz absorbida por una muestra en función de la longitud de onda en la región UV y el visible, por lo que se mide la cantidad de luz que atraviesa la muestra a analizar. La transmitancia es la relación que hay entre la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra y la intensidad de la luz incidente **[33]**.

Para el caso de las ftalocianinas su espectro de absorción característico presenta dos bandas, como se puede observar en la Figura 2.15, una banda en



la región UV denominada banda B o Soret y otra banda más intensa, llamada Q, que es la responsable del color azul verdoso característico de nuestro material.

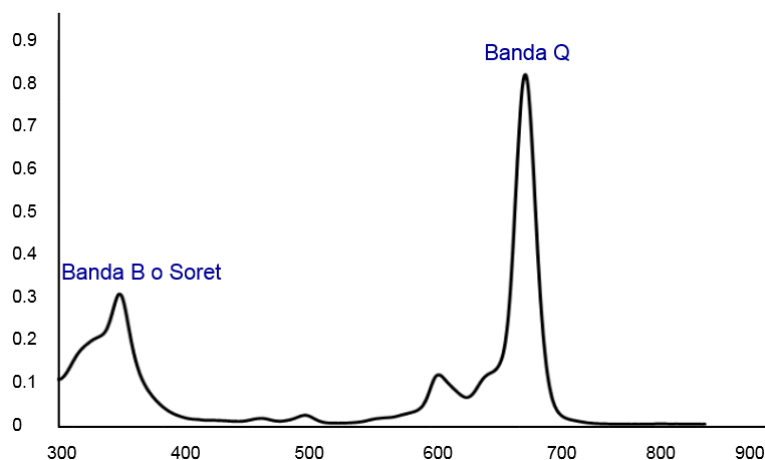
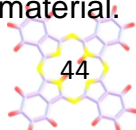


Figura 2.15 Espectro de absorción de las MPcs.

Estas bandas surgen como consecuencia de las transiciones de electrones entre orbitales $\pi \rightarrow \pi^*$ los cuales están asociados al anillo interno de las MPcs [34].

2.4.5 Fotoluminiscencia (FL)

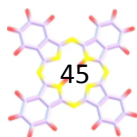
La fotoluminiscencia es una técnica de caracterización de materiales no destructiva que consiste en hacer incidir un haz de luz monocromático sobre una muestra, así, el material absorberá los fotones y los átomos emitirán radiación electromagnética en la zona óptica del espectro electromagnético de las regiones ultravioleta, visible e infrarroja, por lo que un requisito importante, es que los fotones de la fuente deben ser lo suficientemente energéticos para generar excitación por fotoluminiscencia a un determinado material.



Como se sabe, los electrones en las moléculas de la muestra a analizar se encuentran en su estado de mínima energía llamado estado basal, estos electrones pueden ser excitados y a su vez pueden pasar a formar parte de un nivel energético superior al que se encontraban en un principio. Después de un tiempo, los electrones vuelven a su estado basal y cuando lo hacen el material emite cierta energía en forma de radiación, lo cual da como resultado las emisiones de fotoluminiscencia [35].

El análisis de fotoluminiscencia es importante para determinar las propiedades ópticas de los materiales, y así poder determinar las posibles aplicaciones que pueden tener. Para el caso de las metalo-ftalocianinas, esta técnica es poderosa, debido a que proporciona información sobre sus propiedades optoelectrónicas ya que el espectro de fotoluminiscencia resultante nos permite obtener su caracterización mediante la obtención de la estructura de bandas electrónicas, los niveles de energía, la determinación del valor del ancho de banda prohibida, así como las transiciones ópticas, los cuales son parámetros indispensables para el diseño de dispositivos optoelectrónicos como los dispositivos emisores de luz orgánicos (OLEDs), fotodetectores y celdas solares [36].

Las propiedades ópticas de las MPCs, están fuertemente relacionadas con la configuración electrónica de la banda de valencia, así como los procesos de excitación y desexcitación entre los orbitales moleculares ocupados de más alta energía (HOMO) y los orbitales moleculares desocupados de más baja energía (LUMO) [37].



En la Figura 2.16, se muestran los espectros de fluorescencia de Pcs libres de metal de sus tres diferentes formas polimórficas, la α , β y X en forma de pastillas, en un rango de 700 a 1000 nm, donde se observa que la forma α es la que presenta la intensidad más baja y la forma X es la más intensa de las tres [38].

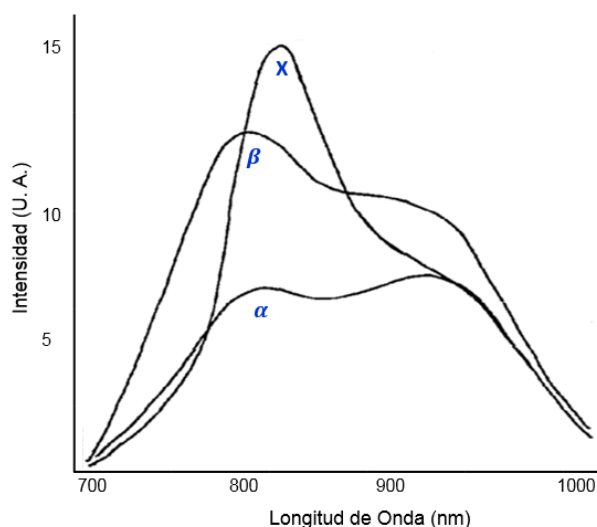
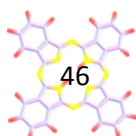


Figura 2.14 Espectros de fotoluminiscencia de Pcs libres de metal de las formas α , β y X.

2.4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) es una poderosa técnica de microscopía en la que se utiliza un haz de electrones que se hacen incidir en la superficie de alguna muestra y a partir de eso, se realiza una exploración sobre la superficie que nos permite crear imágenes de alta resolución, en tres dimensiones, de la topografía de



la muestra de donde se obtiene información valiosa sobre la morfología, la estructura y la composición de muestras sólidas a nivel microscópico.

Para las mediciones de SEM se inicia con la generación de electrones y para ello se utiliza un cañón de electrones los cuales son acelerados y enfocados en un punto de la muestra para escanear su superficie en un patrón de barrido y a medida que el haz de electrones incide sobre la muestra, estos interactúan con los átomos de la misma y se producen señales [39].

La interacción del haz de electrones con los átomos de la superficie de la muestra, producen varias señales, como las de los electrones retrodispersados (BSE, Back Scattered Electrons), electrones secundarios (SE, Secondary Electrons), rayos X, entre otras, las cuales nos proporcionan información sobre la composición y la topografía de la muestra. En la Figura 2.17 se puede apreciar un dibujo esquemático de señales para una muestra delgada generada por los electrones incidentes [40].

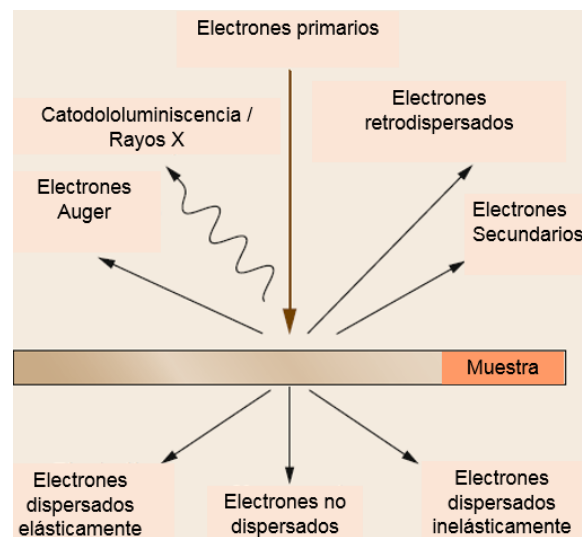


Figura 2.15 Diferentes señales para una muestra generada por electrones incidentes.

La información de las señales se recopila y se utilizan para generar imágenes con una alta resolución con escalas nanométricas donde se representa la topografía de la muestra.

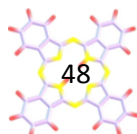
2.4.7 Curvas I-V (Corriente-Voltaje)

Las curvas I-V, son representaciones gráficas que muestran la relación que hay entre la corriente eléctrica y el voltaje en un dispositivo o circuito eléctrico. Estas gráficas de curvas son indispensables para poder comprender el comportamiento de dispositivos eléctricos, como es el caso de resistores, diodos, transistores, celdas solares, etc.

En el caso de las celdas solares, las curvas I-V representan cómo la corriente que es generada por la celda solar varía bajo diferentes condiciones como la intensidad de la luz incidente y el voltaje aplicado.

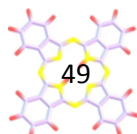
Existen diferentes parámetros que se pueden obtener al realizar esta caracterización eléctrica a una celda solar, los cuales son **[41]**:

- Voltaje de circuito abierto (V_{OC}): se refiere al voltaje máximo que la celda solar puede generar cuando no hay corriente fluyendo a través del circuito abierto.
- Corriente de cortocircuito (I_{SC}): corresponde a la corriente máxima que la celda solar puede generar cuando está en cortocircuito, o sea, cuando no se le aplica alguna carga externa.



- Punto de máxima potencia (MPP, Maximum Power Point): se refiere al punto donde se obtiene la máxima potencia eléctrica de la celda. En este punto, se maximiza la eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica.
- Factor de llenado (FF, Fill Factor): es la relación entre la potencia máxima que la celda proporciona en condiciones de funcionamiento normales y el producto del voltaje de circuito abierto multiplicado por la corriente de cortocircuito. Cuanto más cercano esté el FF a la unidad, más potencia podrá proporcionar la celda solar.
- Porcentaje de eficiencia: es la relación entre la potencia eléctrica máxima que la celda solar puede producir en comparación con la cantidad de irradiancia solar que incide en el dispositivo. Prácticamente, exhibe cuánta energía solar se convierte en electricidad.
- Curva I-V bajo condiciones de iluminación constante: en este caso, se mantiene constante la irradiancia y la curva resultante, muestra cómo la corriente generada por la celda solar varía en función del voltaje aplicado.

La Figura 2.18, muestra las curvas I-V y P-V características de una celda solar [42].



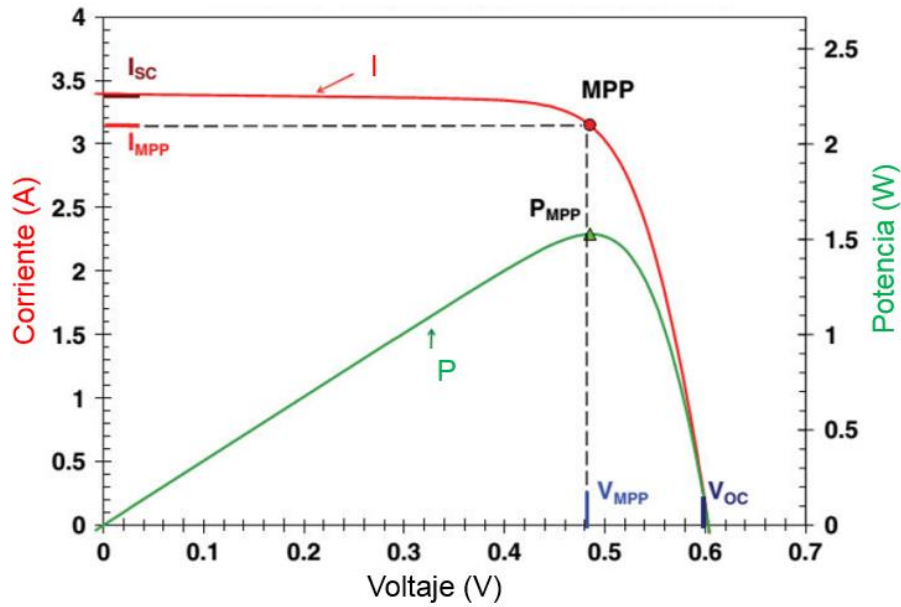


Figura 2.16 Curvas características I-V y P-V de una celda solar.

En general, la obtención de las curvas I-V es una técnica esencial para caracterizar y entender el comportamiento eléctrico de las celdas solares, ya que nos proporciona información valiosa sobre cómo el dispositivo responde a las variaciones en la corriente y el voltaje para optimizar el diseño de las mismas y tener una mejor eficiencia en la conversión de energía solar a eléctrica.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describirá el desarrollo experimental de cómo se fueron realizando las diferentes etapas del presente trabajo de tesis, en la Figura 3.1, se muestra la secuencia experimental de este proyecto de tesis.

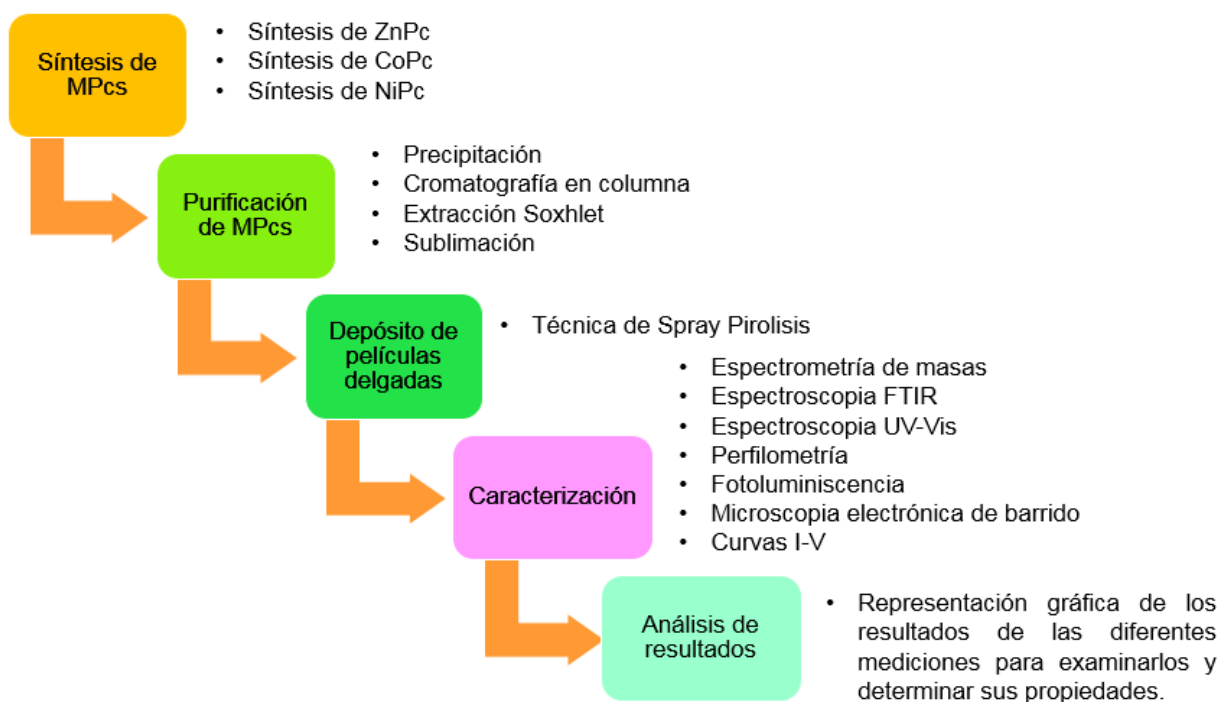
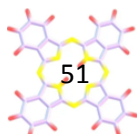


Figura 3.1 Secuencia experimental del trabajo de tesis.

En el proceso de aprender a sintetizar ftalocianinas, se tuvo que adquirir conocimientos para ello, desde usar la infraestructura con la que se cuenta en el laboratorio LaSSO para las síntesis, hasta el conocimiento de los conceptos de estequiometría química, entre otros. Por ello es que se hicieron múltiples pruebas,



utilizando diferentes métodos como es el caso del uso de una parrilla, de un horno de microondas y de un reactor solar para calentar la mezcla de reacción además de probar diferentes precursores de ftalocianinas, sales metálicas y distintos métodos de purificación. Todo ello, nos sirvió para conseguir una ruta para sintetizar estos materiales y la cual se irá describiendo en los siguientes apartados.

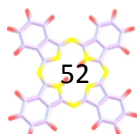
3.1 Síntesis de Metal-ftalocianinas

El proceso que se siguió para la síntesis y depósito de las MPcs, se muestra en el diagrama de la Figura 3.2 y se detallará a continuación.



Figura 3.2 Diagrama esquemático del proceso de síntesis de MPcs.

Para este trabajo, se eligieron tres diferentes sales metálicas para sintetizar las MPcs. Se inició con el secado de los reactivos para la formación del DES (urea y glicerol), el precursor de las ftalocianinas (dicianobenzeno), las sales metálicas (acetato de zinc, acetato de cobre y acetato de níquel), y el catalizador (molibdato de amonio). El secado de los sólidos se realizó mediante un horno de vacío para secado de la marca SEV SS-250, y en el caso de la glicerina, se puso a calentar en



la parrilla con agitación magnética en condiciones de vacío para evaporar la humedad. Esto, se puede observar en la Figura 3.3 (a) y (b).

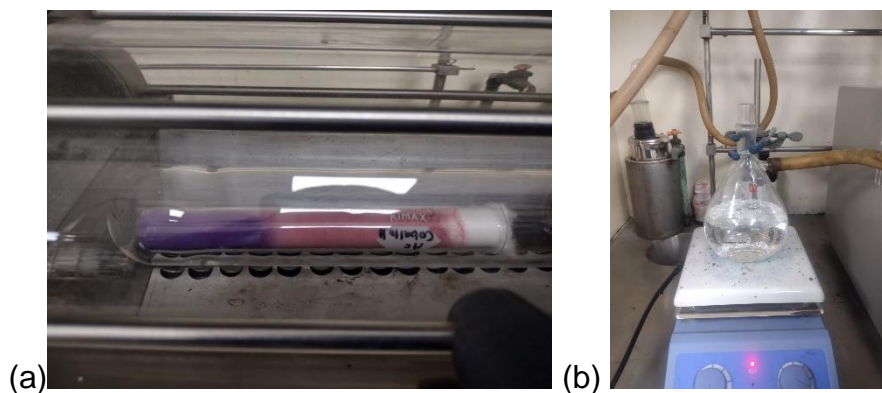
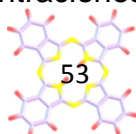


Figura 3.3 Secado de los reactivos (a) sólidos y (b) líquido para la síntesis de MPcs.

Seguido del secado de todos los reactivos, se prosiguió con la síntesis de las MPcs; los procedimientos se describirán a continuación destacando que, en el presente trabajo, se implementó el uso de un nuevo solvente eutéctico profundo - DES- a base de urea y glicerina para la síntesis de MPcs.

3.1.1 Síntesis de ftalocianina de zinc (ZnPc)

El procedimiento de síntesis se inicia secando los componentes del solvente eutéctico y los precursores sólidos mediante calentamiento en el horno de vacío, posteriormente se obtiene el solvente eutéctico mezclando la urea y la glicerina en una relación molar 1:1, calentando a una potencia del 20% en el horno de microondas, mostrado en la Figura 3.4, durante 90 segundos y agitando de manera manual. Se optó por una relación 1:1 debido a que se realizaron diferentes pruebas variando la proporción de las concentraciones, pero la óptima fue de 1:1. El horno



de microondas es de tecnología INVERTER con 1200 W, lo cual nos permite variar la potencia, se eligió una potencia baja para poder observar los cambios en las reacciones.

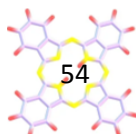


Figura 3.4 Horno de microondas modificado para los experimentos de síntesis.

Una vez formado el DES, como se observa en la Figura 3.5, se procede a realizar la reacción de síntesis con una relación estequiométrica de 4:1 (ftalonitrilo precursor: sal metálica), ya que la forma geométrica de la Pc comprende de 4 grupos isoindol y un átomo de metal, para lo cual se agregan al matraz 2.33 gramos de dicianobenzeno, 1 gramo de acetato de zinc y 150 miligramos de molibdato de amonio que servirá de catalizador para la formación de la MPc.



Figura 3.5 Obtención del Solvente Eutéctico Profundo a base de urea y glicerina.

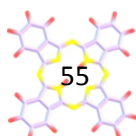


Con la misma potencia de 20%, se le dió un tiempo de reacción de 4 minutos para hacer reaccionar los precursores y obtener la MPc correspondiente. La temperatura máxima que se midió con el sensor IR fue de 162° C, y se obtuvo un producto sólido de color azul-morado intenso que se muestra en la Figura 3.6.



Figura 3.6 Producto obtenido de la síntesis de ZnPc.

Posteriormente, se procedió a purificar el producto eliminando los residuos de los precursores enjugando con metanol y el producto sólido obtenido se recupera mediante filtración como se presenta en la Figura 3.7.



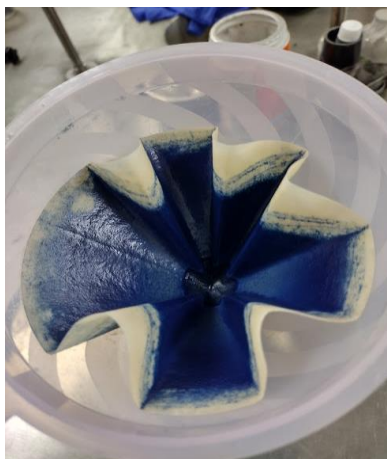


Figura 3.7 Filtrado del producto de la reacción de síntesis de Zn Pc.

3.1.2 Síntesis de ftalocianina de níquel (NiPc)

Usando el mismo método general que se empleó para la síntesis de ZnPc se realizó la síntesis de la NiPc con 2.05 gramos de dicianobenzeno, 1 gramo de acetato de níquel y 150 miligramos de molibdato de amonio.

Con una potencia de trabajo de 20% del horno microondas, se llevó a cabo la reacción durante 3.5 minutos para obtener la MPc. En esta ocasión se alcanzó una temperatura de 132° C y resultó un producto de color morado más intenso, tal como se muestra en la Figura 3.8.

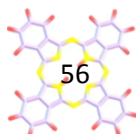




Figura 3.8 Producto obtenido de la síntesis de NiPc.

La obtención del producto sólido se llevó a cabo de la misma manera que para la ZnPc.

3.1.3 Síntesis de ftalocianina de cobalto (CoPc)

Se siguió la misma metodología que se empleó para obtener los productos de ZnPc y NiPc usando 2.05 gramos de dicianobenzeno, 1 gramo de acetato de cobalto y 150 miligramos de molibdato de amonio. Con una potencia del 20% del horno de microondas se efectúa la reacción durante 6 minutos para obtener la Pc. En esta ocasión se alcanzó una temperatura de 138° C, lo que resultó de la obtención del producto que se muestra en la Figura 3.9.

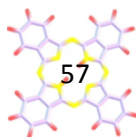




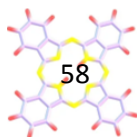
Figura 3.9 Producto obtenido de la síntesis de CoPc.

La obtención del sólido aislado se realizó como en el caso de la síntesis de las ftalocianinas de ZnPc y de NiPc.

3.2 Purificación de MPcs

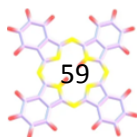
Existen diferentes métodos para llevar a cabo la purificación de las MPcs, y se selecciona dependiendo de las impurezas que puedan tener, y de las necesidades específicas que se requieran para tener el producto final. A continuación, se mencionan los métodos más comunes para purificar ftalocianinas:

- Cromatografía de capa fina (TLC, Thin Layer Chromatography por sus siglas en inglés): es una técnica de purificación preliminar útil para comprobar la pureza de las MPcs y determinar la cantidad de componentes de la muestra. Las muestras de MPcs disuelven en un solvente apropiado, se aplican en una placa de TLC usando un tubo capilar de vidrio y se separan eluyendo los



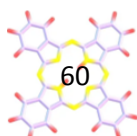
componentes de la muestra con un solvente adecuado, esto está ejemplificado en la Figura. 3.10 (a) [43].

- Cromatografía de columna: es otro método de purificación ampliamente utilizado en la síntesis de compuestos basado en la diferencia de los tiempos de retención de los componentes de la muestra en el adsorbente usado de sílica-gel de manera similar a la cromatografía de capa fina (TLC). Se aplica el producto a purificar en la parte superior de la columna y se eluye con solventes adecuados para separar las impurezas y los diferentes componentes de las MPcs [44], como se observa en la Figura. 3.10 (b).
- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, High Performance Liquid Chromatography): es una técnica más avanzada donde se utiliza una columna de alta eficiencia y un sistema de detección. Particularmente se utiliza en la separación, purificación y análisis de MPcs complejas [45].
- Extracción Soxhlet: es una técnica empleada para la extracción de componentes solubles de una muestra sólida con un solvente. Como se presenta en la Figura 3.10 (c), la muestra en polvo seca se introduce en el dedal de extracción de celulosa y este se coloca en la cámara de extracción; luego el disolvente se coloca en un matraz el cual se ajusta a la cámara de extracción y sobre de ella se coloca un refrigerante. El matraz se calienta y el disolvente se evapora y condensa sobre la cámara de extracción y cuando el disolvente usado para la extracción por contacto con la muestra llega al



nivel de los vasos comunicantes se descarga mediante el efecto sifón eliminando las impurezas del producto de ftalocianina que son solubles. Finalmente, el sólido obtenido en el dedal se seca **[46]**.

- **Sublimación:** es un proceso de purificación que se utiliza para purificar ftalocianinas mediante la separación de las sustancias sólidas más volátiles primero y posteriormente mediante la sublimación de la ftalocianina a una temperatura mucho más alta. Como se muestra en la Figura 3.10 (d), se requiere calentar el matraz con la muestra utilizando condiciones de alto vacío para sublimar primero las impurezas más volátiles (por ejemplo, el ftalonitrilo que no reaccionó) y luego la ftalocianina que pasará al estado gaseoso al aumentar considerablemente la temperatura. Estos vapores irán hacia un condensador frío, donde se volverán a solidificar para obtener así la MPc purificada **[47]**.
- **Precipitación:** con el empleo de un agente precipitante, como un ácido o una base, se pueden precipitar la MPc de una solución y después obtener la MPc purificada mediante filtración **[48]** después de haber neutralizado el medio ácido con una solución acuosa de bicarbonato de sodio.



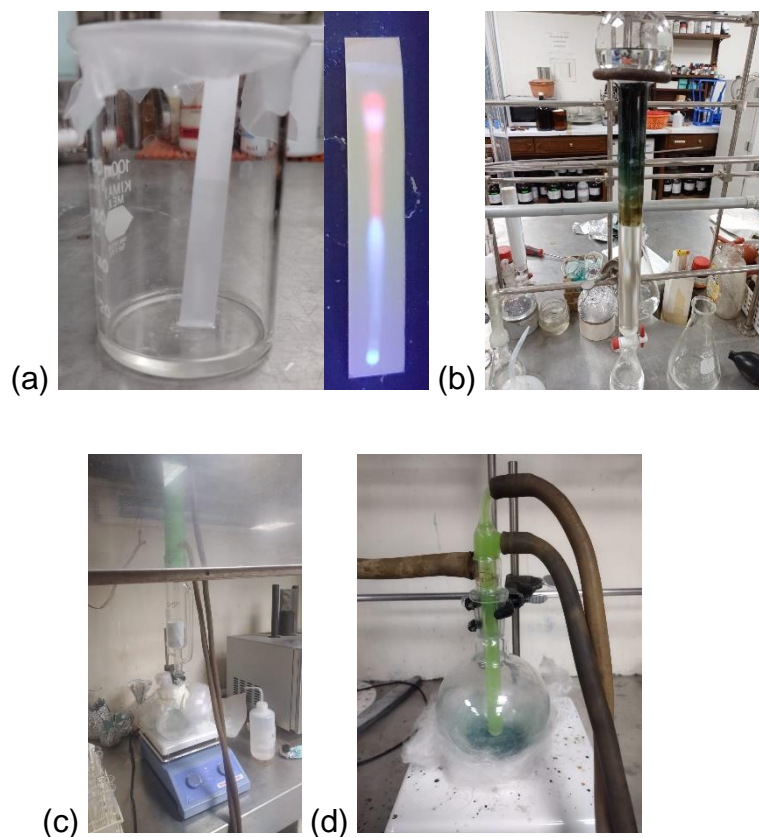


Figura 3.10 (a) Métodos de purificación de MPcs, (a) Cromatografía de capa fina; (b) cromatografía en columna; (c) extracción Soxhlet y (d) sublimación.

En este trabajo se decidió purificar los tres productos mediante precipitación a partir de una solución de ácido sulfúrico. La metodología se describe a continuación en el esquema de la Figura 3.11 y fue la misma para los tres productos obtenidos (ZnPc, NiPc y CoPc).



1. Disolución

- En un matraz se disuelven 100 mg de la muestra de Pc impura en 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Se pone el matraz en la tina de baño ultrasónico durante 5 minutos para asegurar que la Pc se disuelva completamente.



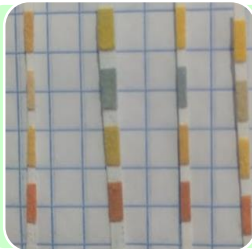
2. Precipitación

- Se elige al agua como reactivo precipitante. La disolución de Pc con H_2SO_4 se agrega a un matraz con 50 mL de agua y se pone el matraz en baño ultrasónico durante 5 minutos más.



3. Separación del precipitado

- Utilizando un embudo y papel filtro, separamos el precipitado sólido del líquido, quedando el sólido en el papel filtro.



4. Neutralización del precipitado

- Se verifica con las tiras de pH que nuestra muestra es ácida, por lo que procedemos a utilizar 1mg de carbonato de potasio (K_2CO_3) para neutralizar.

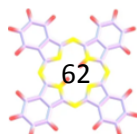


5. Lavado del precipitado

- Se realizan lavados al producto filtrado usando agua caliente, para eliminar cualquier residuo del reactivo precipitante y otras impurezas no deseadas. Obteniendo finalmente, la Pc purificada.

Figura 3.11 Secuencia del procedimiento para la purificación de MPCs mediante la técnica de precipitación.

Y finalmente, es así como se obtienen las tres MPCs purificadas, las cuales podemos observar en la Figura 3.12.



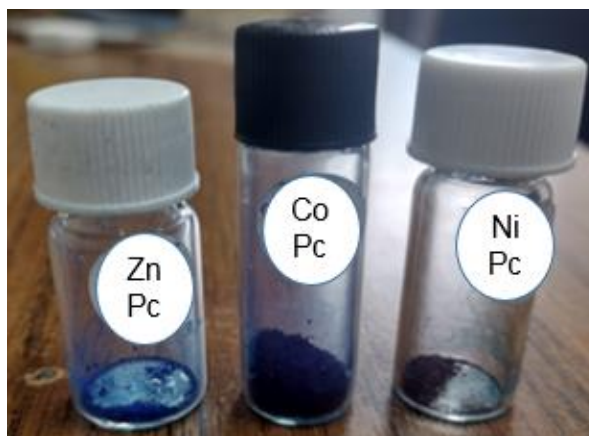


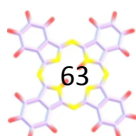
Figura 3.12 Productos de MPcs purificados.

3.3 Depósito de películas delgadas

Las técnicas de depósito de películas delgadas implican realizar el depósito de una capa delgada de ftalocianina sobre un sustrato sólido. Existen diferentes métodos de depósito, los cuales varían según la aplicación específica que se le quiera dar al material y las propiedades de la película que se requieren para dicha aplicación, por ejemplo, su uniformidad, pureza y espesor.

Las técnicas para depositar MPcs, incluyen a la por evaporación térmica [50, 51, 52], la deposición química en fase vapor (CVD) [53, 54, 55], el recubrimiento por centrifugación o spin-coating, [56, 57, 58], drop casting [59, 60, 61], y spray pirolisis o rocío pirolítico [62, 63, 64], entre otros.

Para el presente trabajo, tomando en cuenta la infraestructura y el material de laboratorio con el que cuenta LaSSO, se decidió realizar el depósito de MPcs



mediante la técnica de spray-pirolisis sobre sustratos de silicio tipo n y vidrio portaobjetos para realizar las distintas caracterizaciones planteadas.

Spray pirolisis es una técnica muy simple y rentable que se utiliza para depositar tanto películas delgadas como gruesas. El equipo de spray-pirolisis consta de un atomizador, una solución precursora y un calentador de sustrato, el equipo implementado para realizar el depósito, se muestra en la Figura 3.13.

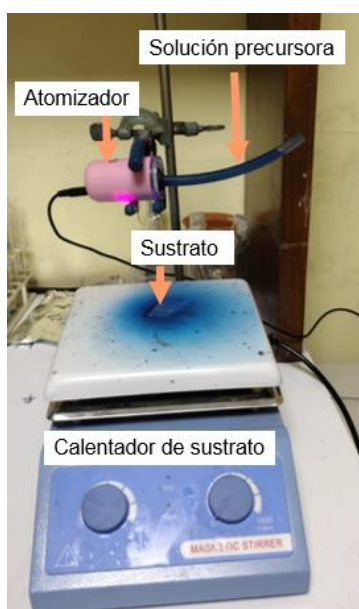
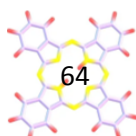


Figura 3.13 Montaje del equipo para depositar por la técnica de spray-pirolisis.

La técnica de spray-pirolisis permite depositar películas a partir de un chorro del líquido que se aplica al sustrato. El tamaño de las gotas de la solución precursora depende del método de atomización. El sustrato se calienta sobre una placa caliente para el recubrimiento. Este método tiene varias ventajas, como una configuración de bajo costo, tasas de crecimiento de películas rápidas, el potencial para la



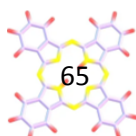
producción en masa y la reproducibilidad de las películas, sin embargo, tiene la desventaja de que se desperdicia el material precursor durante el recubrimiento [65].

A continuación, se describe la metodología para el depósito por spray-pirolisis, la cual fue la misma para depositar los tres productos obtenidos (ZnPc, NiPc y CoPc).

Se inicia con la preparación de las dispersiones, para ello se propone que el parámetro a variar será la concentración de la solución. Las concentraciones propuestas para cada producto, es de 5, 10 y 15 mg de MPc por cada 100 mL de metanol, por lo que se obtienen nueve diferentes muestras, cuyo etiquetado se enlista en la Tabla 2. En la Figura 3.14, se observan las nueve dispersiones que se prepararon.

Tabla 2 Etiquetado de las muestras a depositar.

Elemento metálico/ Cantidad en mg	Zinc	Níquel	Cobalto
5 mg	Zn 5	Ni 5	Co 5
10 mg	Zn 10	Ni 10	Co 10
15 mg	Zn 15	Ni 15	Co 15



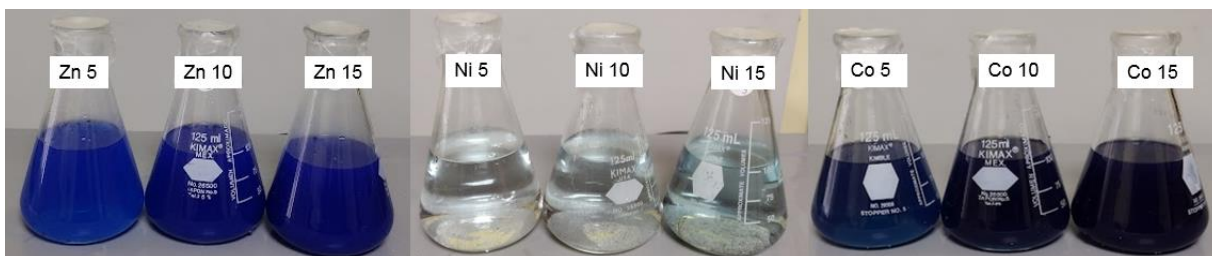
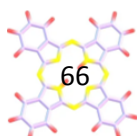


Figura 3.14 Dispersiones preparadas para depositar por spray-pirólisis.

Después de preparar las dispersiones, se realiza el corte y limpieza de los sustratos. Para el caso de los sustratos de silicio, se clivaron obleas de silicio tipo n con orientación $\langle 100 \rangle$ y de $270 \mu\text{m}$ de grosor. Posteriormente, se les realizó la limpieza RCA I y RCA II y se almacenaron en metanol hasta su uso.

De igual manera, se cortaron vidrios portaobjetos, se les hizo limpieza con acetona y metanol y se almacenaron en metanol. Luego el sustrato se calienta a una temperatura de 70°C y la dispersión de cada ftalocianina se introduce al sistema de rociado que consta de una boquilla atomizadora. La distancia que hay entre el rociador y el sustrato, es de 10 cm. Cuando se activa el sistema de rociado, la solución forma un aerosol, el cual se dirige hacia el sustrato, permitiendo la formación de una película sólida adherida al sustrato. Cada depósito tuvo un tiempo de 15 minutos y al final se retira el sustrato y se almacena en cajas Petri.

En la Figura 3.15, se presentan las 18 muestras depositadas, nueve son sobre (a) silicio y las otras nueve, depositadas sobre (b) vidrio portaobjetos.



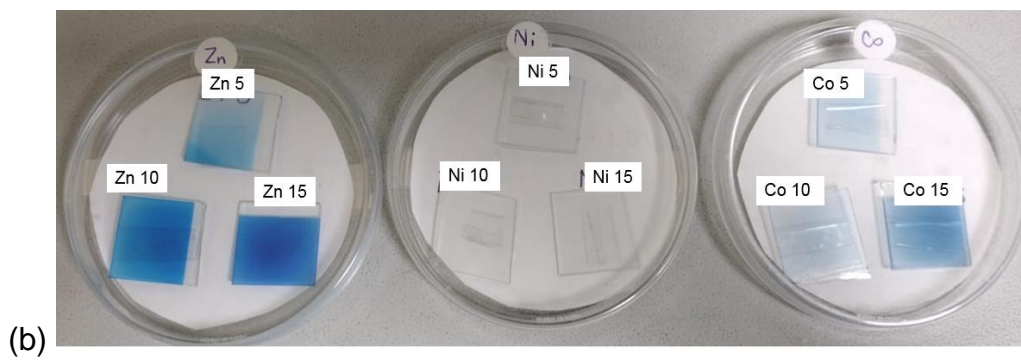
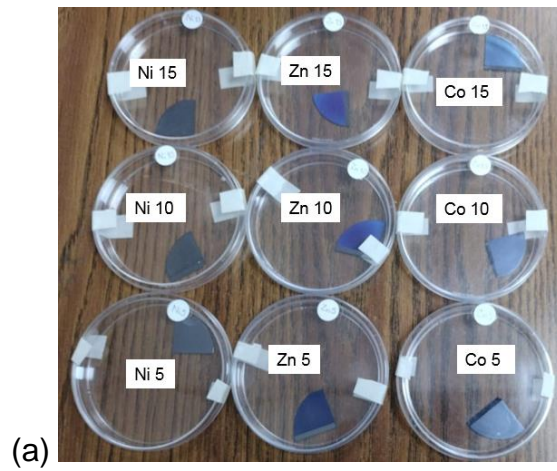


Figura 3.15 Muestras de MPCs depositadas por spray-pirólisis sobre (a) sustratos de silicio y (b) vidrio portaobjetos.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1 Espectrometría de masas

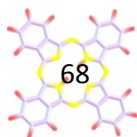
La caracterización mediante espectrometría de masas fue realizada mediante la técnica de FAB (Fast Atom Bombardment) para las tres muestras en polvo y se ocupó el espectrómetro de masas Perkin Elmer AXION.

Las tres muestras se preparan en una matriz, la cual es un compuesto orgánico de baja volatilidad, el 3-nitrobencilalcohol (NBA) que proporciona un medio que favorece la ionización de la muestra. Posteriormente, se deposita una gota de la solución de muestra-matriz en la superficie de análisis, y se inicia la medición.

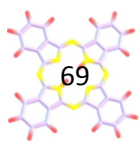
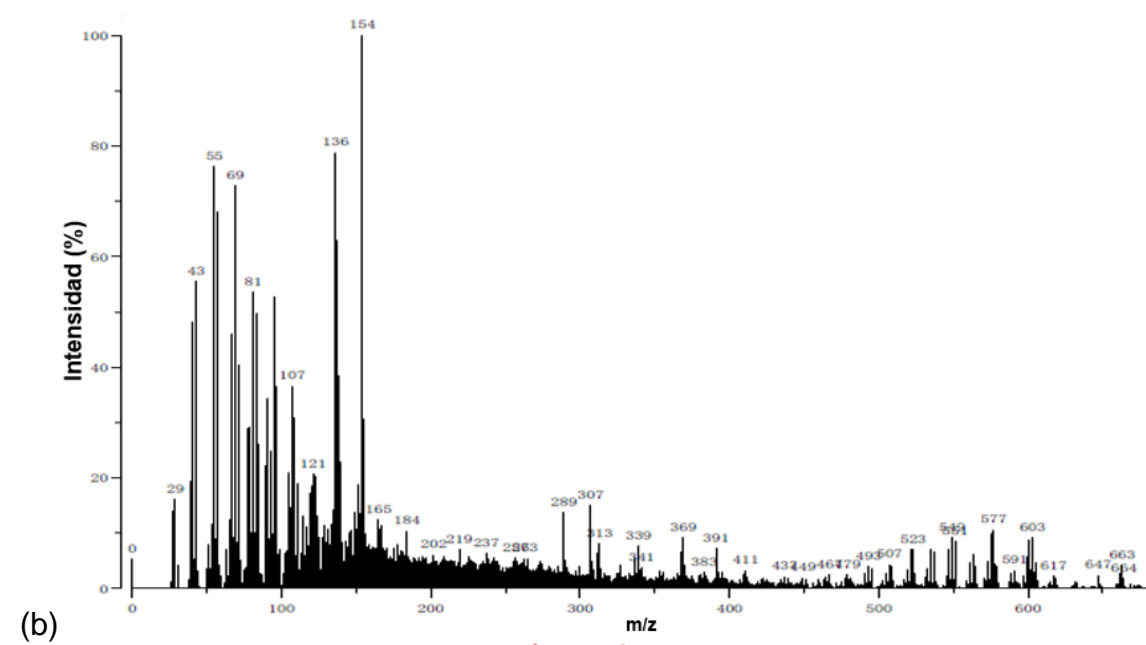
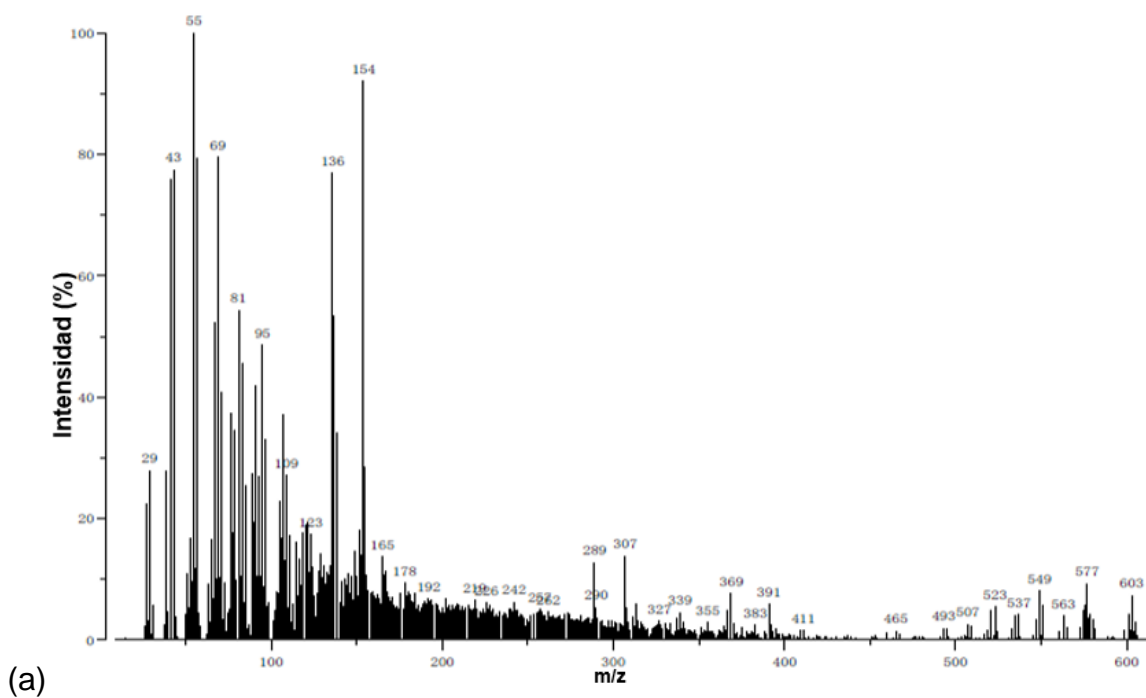
En la Figura 4.1, se muestran los espectros de masas de (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) NiPc. Observamos que en el eje X, se encuentra el valor de m/z de los fragmentos o iones de los compuestos que fueron detectados en un rango de 0 a 600 m/z ; y en el eje Y, se tiene la cantidad de iones de cada peso que llegan al detector, es decir, la abundancia de un ion o fragmento.

En el caso de la ZnPc, el pico base (100% de intensidad) es de masa 55 m/z , el de la CoPc, de 154 m/z y para la NiPc, de 69 m/z .

Como se sabe, el ion molecular de la ZnPc, es de 577 m/z y el de las CoPc y NiPc es de 571 m/z para ambos casos [66, 67, 68]. Estos valores se encuentran en las Figuras 4.1 (a), (b) y (c), con las intensidades de del 1%, 0.8% y 0.5% respectivamente.



Se identifican también las señales de 136 y 154 m/z, las cuales son características del NBA que fue usado como matriz en los tres análisis de masas de las muestras [69].



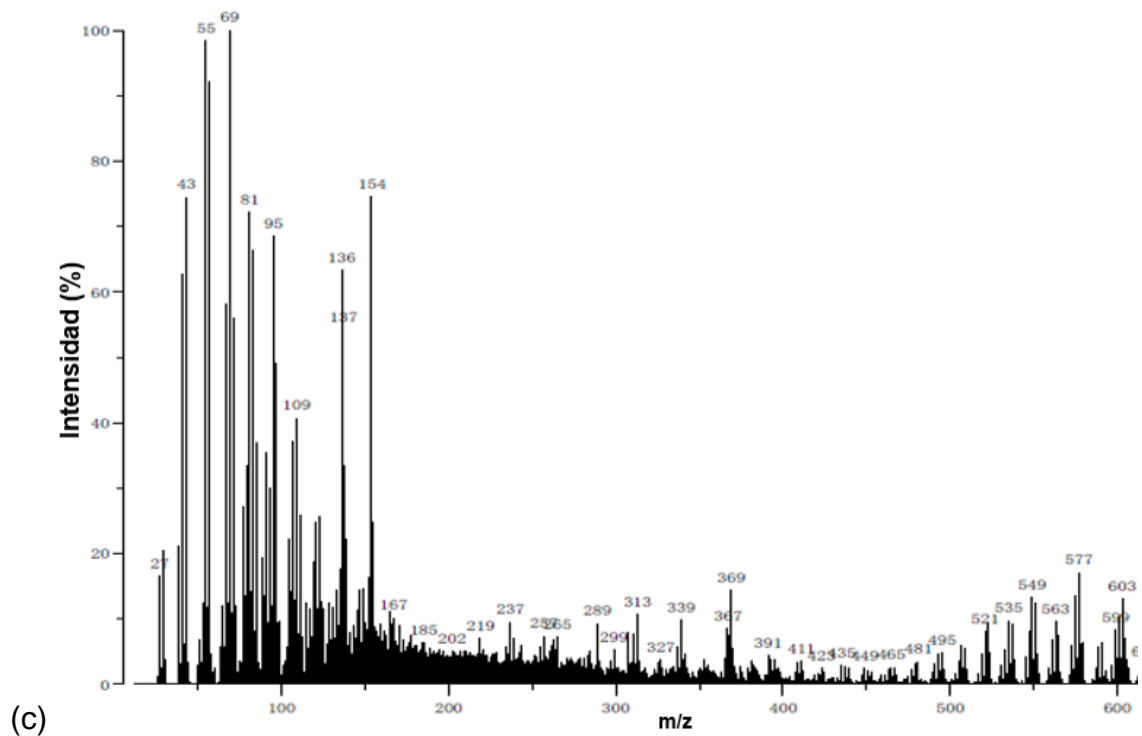
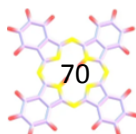


Figura 4.1 Espectros de masas de (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) Ni Pc.

4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para realizar mediciones de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se recurrió a la técnica de transmitancia, para ello, se prepararon pastillas diluidas, mezclando las muestras de ftalocianinas con bromuro de potasio (KBr), debido a que es transparente al IR. El procedimiento para obtener pastillas se explica a continuación y es el mismo para el caso de las tres muestras (ZnPc, NiPc y CoPc).

Se inició con el secado del KBr en el horno de vacío SEV SS-250, posteriormente, se realiza la preparación de todas las mezclas. Utilizando 100



miligramos de KBr y 1 miligramo de la ftalocianina que va a analizarse; se procede a molerlos en un mortero de ágata para obtener tres mezclas uniformes, para preparar pastillas (KBr con ZnPc, KBr con NiPc, KBr con CoPc).

La fabricación de pastillas implica utilizar una prensadora mecánica de la marca Chemplex, modelo Spectropress de 12 toneladas, que permite comprimir polvos o granulados en una forma sólida y compacta.

Se coloca una pequeña cantidad de la mezcla de ingredientes en la matriz de la prensa, asegurándonos de que quede nivelada. Seguido de eso, se coloca la matriz en la prensa mecánica y se ejerce una presión de 9 toneladas y se deja en la prensa por un tiempo de 2 minutos, para obtener una pastilla sólida. La pastilla obtenida se libera de la matriz y se almacena en una caja Petri. En la Figura 4.2, se presentan las pastillas de cada uno de los tres materiales.

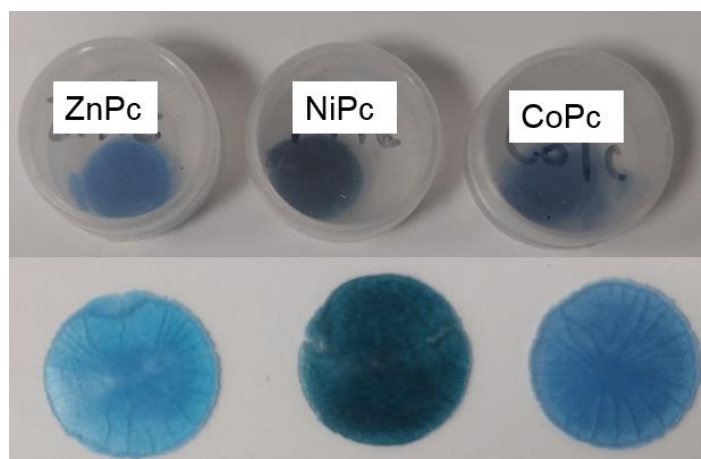


Figura 4.2 Pastillas de ZnPc, NiPc y CoPc.

El espectrofotómetro utilizado en la realización de las mediciones de FTIR, fue de la marca Thermo Scientific FTIR Spectrometer, modelo Nicolet 6700. En la

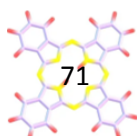
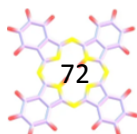


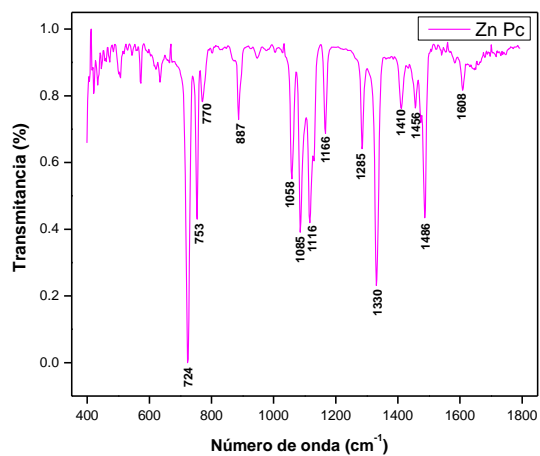
Figura 4.3, se muestran los espectros infrarrojos obtenidos de las pastillas de las MPcs de (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) NiPc. Estos, están normalizados y se midieron en un rango de 400 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} , ya que es en ese rango donde se proporciona información sobre las vibraciones moleculares características de las ftalocianinas, las cuales están relacionadas con los enlaces químicos presentes en las moléculas de cada compuesto [70].

Mediante estos espectros, se permitió identificar los modos vibracionales específicos asociados con los grupos funcionales presentes en las MPcs, como los modos de vibración de los anillos y los grupos C-H; estas vibraciones se dan en forma de señales, las cuales pueden ser fuertes, medias y débiles [71].

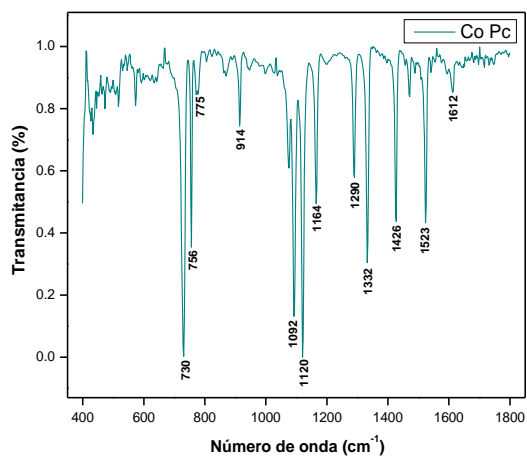
Las MPcs presentan bandas características en el espectro infrarrojo en diversas regiones. La región infrarroja entre 700 cm^{-1} y 800 cm^{-1} [72] es esencial para la caracterización de las ftalocianinas debido a que las bandas en esta región se encuentran asociadas con la deformación angular C-H fuera del plano.

Las vibraciones relacionadas con los enlaces metal-ligando, nos proporcionan información de la coordinación del átomo de metal en la molécula. Debido a la presencia del átomo de metal en la cavidad central, las vibraciones de las moléculas se ven afectadas en el espectro y pueden presentarse cambios en las frecuencias de vibración que se encuentran relacionadas con los enlaces metal-ligando [73].

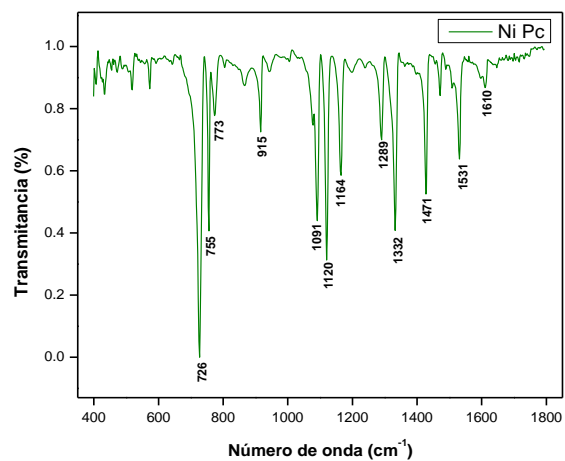




(a)

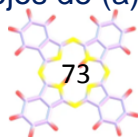


(b)



(c)

Figura 4.3 Espectros infrarrojos de (a) Zn Pc, (b) Co Pc y (c) Ni Pc.



Como se puede observar de los espectros de la Figura 4.3 (a), (b) y (c), la banda más intensa de los tres compuestos fue la del modo de deformación angular C-H fuera del plano: 724 cm^{-1} para el caso de ZnPc, 730 cm^{-1} correspondiente a la CoPc y 726 cm^{-1} para la NiPc.

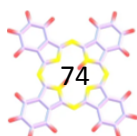
Las bandas en los espectros debido a los modos de flexión C-H en el plano, en el caso de ZnPc, están dados en 1085 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} , 1166 cm^{-1} y 1285 cm^{-1} , para CoPc estos se encuentran en 1092 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1164 cm^{-1} y 1298 cm^{-1} y para la NiPc en 1091 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1164 cm^{-1} y 1289 cm^{-1} .

Las vibraciones correspondientes al estiramiento en el plano del pirrol, para la ZnPc, está en 1330 cm^{-1} , para CoPc, y NiPc, en 1332 cm^{-1} . Las vibraciones correspondientes al grupo de isoindol, se encuentran en 1456 cm^{-1} , 1426 cm^{-1} y 1471 cm^{-1} para ZnPc, CoPc y NiPc, respectivamente.

Se observan señales medias y débiles del anillo bencénico, para ZnPc, que corresponden a 1486 cm^{-1} y 1608 cm^{-1} , para CoPc 1523 cm^{-1} y 1612 cm^{-1} y para la NiPc, en 1532 cm^{-1} y 1610 cm^{-1} .

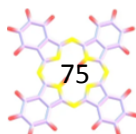
En la Tabla 3, se muestran las posiciones de las bandas FTIR y las respectivas asignaciones de cada una de las absorciones en el espectro infrarrojo de ZnPc, CoPc y NiPc con KBr.

Tabla 3 Posiciones de bandas FTIR y asignaciones del tipo de vibración para los compuestos ZnPc, CoPc y NiPc (F= señal fuerte, M= señal media y D=señal débil)



ZnPc (cm ⁻¹)	CoPc (cm ⁻¹)	NiPc (cm ⁻¹)	Asignación
724 F	730 F	726 F	Vibración de deformación angular C–H fuera del plano
753 M	756 M	755 M	Vibración de doblamiento C–H fuera del plano
770 D	775 D	773 D	Estiramiento del benceno
887 D	914 D	915 D	Vibración de deformación angular de C-H fuera del plano
1058 M	-	-	Flexión de C-H
1085 M	1092 F	1091 M	Flexión de C-H en el plano
1116 M	1120 F	1120 M	Vibración de deformación angular en el plano C-H
1166 D	1164 M	1164 D	Vibración de deformación angular en el plano C-H
1285 D	1290 M	1289 D	Vibración de deformación angular en el plano C-H; estiramiento del CN; estiramiento del isoindol CN, deformación angular en el plano CC; deformación angular en el plano C-H.
1330 F	1332 M	1332 M	Estiramiento de pirrol en el plano
1410 D	-	-	Estiramiento de isoindol
1456 D	1426 M	1471 M	Estiramiento de isoindol, deformación angular en el plano C-H
1486 M	1523 M	1531 M	Estiramiento de benceno C=C
1608 D	1612 D	1610 D	Estiramiento de benceno C=C

4.3 Perfilometría Mecánica



Para la medición de los espesores de las películas, se emplearon las películas depositadas sobre vidrio portaobjetos. El equipo utilizado fue el XP 200 Stylus Profiler de Ambios Technology.

En las Tablas 4, 5 y 6, se muestran los resultados de perfilometría para las muestras de las MPcs de zinc, cobalto y níquel respectivamente.

Tabla 4 Medición perfilométrica de la ZnPc.

Muestra	Medición 1	Medición 2	Medición 3
Zn 5	286 nm	270 nm	173 nm
Zn 10	412 nm	714 nm	394 nm
Zn 15	839 nm	647 nm	494 nm

Tabla 5 Medición perfilométrica de la CoPc.

Muestra	Medición 1	Medición 2	Medición 3
Co 5	72 nm	58 nm	67 nm
Co 10	65 nm	101 nm	45 nm
Co 15	98 nm	160 nm	228 nm

Tabla 6 Medición perfilométrica de la NiPc

Muestra	Medición 1	Medición 2	Medición 3
Ni 5	82 nm	148 nm	156 nm
Ni 10	182 nm	173 nm	120 nm
Ni 15	529 nm	316 nm	305 nm

De los resultados de los espesores de las Tablas 4, 5 y 6, se realizó un promedio de los tres valores para tener un valor del espesor de la película, los resultados de los espesores, se muestran en la Tabla 8.

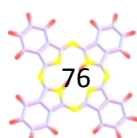


Tabla 7 Promedio de espesores de las MPcs.

Muestra	Espesor promedio de película
Zn 5	243 nm
Zn 10	506 nm
Zn 15	660 nm
Co 5	65 nm
Co 10	70 nm
Co 15	162 nm
Ni 5	128 nm
Ni 10	158 nm
Ni 15	383 nm

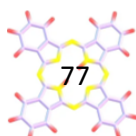
Los espesores obtenidos de la Tabla 8, servirán para el cálculo de la brecha de energía prohibida.

4.4 Espectroscopia UV-Visible

En el caso de la espectroscopia UV-Vis, se realizaron mediciones, por absorbancia y por reflectancia difusa. A continuación, se muestran los resultados de cada medición.

4.4.1 Espectroscopia UV-Vis por absorbancia

En primera instancia, se realizaron pruebas de solubilidad a los tres productos de MPcs obtenidos (ZnPc, NiPc y CoPc), para ello, se disolvieron con solventes de diferente polaridad, entre ellos: acetona, etanol, éter etílico, cloroformo,



acetato de etilo, dimetil sulfóxido, tetrahidrofurano, piridina y dimetil formamida (DMF).

En la Figura 4.4, se muestran las pruebas de solubilidad para las MPcs sintetizadas de (a) zinc, (b) níquel y (c) cobalto, resultando que con DMF, se obtuvo una mejor solubilidad para las tres ftalocianinas, por lo que se utilizará como el blanco o referencia en las mediciones.

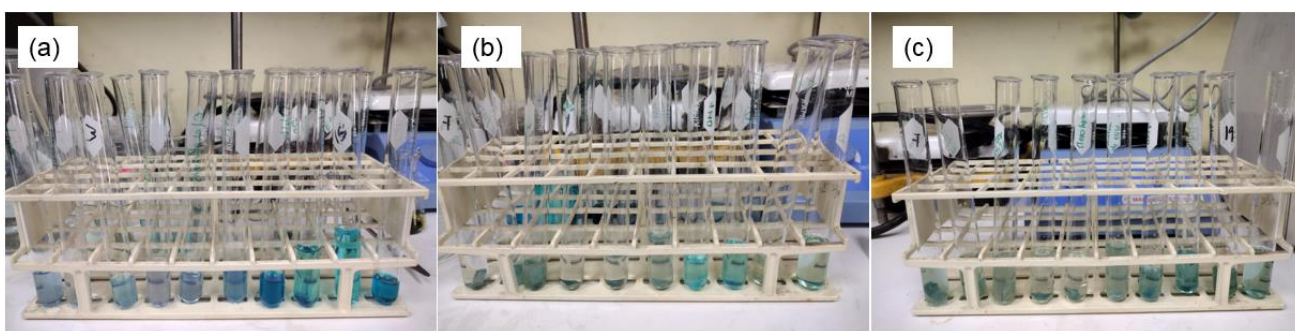
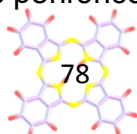


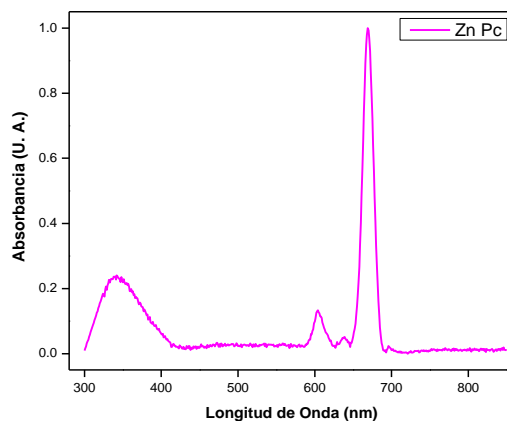
Figura 4.4 Pruebas de solubilidad de (a) ZnPc, (b) NiPc y (c) CoPc.

El espectrofotómetro utilizado en las mediciones es el Evolution 600 UV-Vis de la marca Thermo Scientific. En la Figura 4.5, se presentan los espectros de absorción UV-Vis normalizados de la (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) NiPc respectivamente, los cuales se encuentran en solución con DMF. Estos espectros, presentan dos bandas características, la banda Soret ubicada de 300-400 nm y la banda Q, situada de 600-700 nm [74].

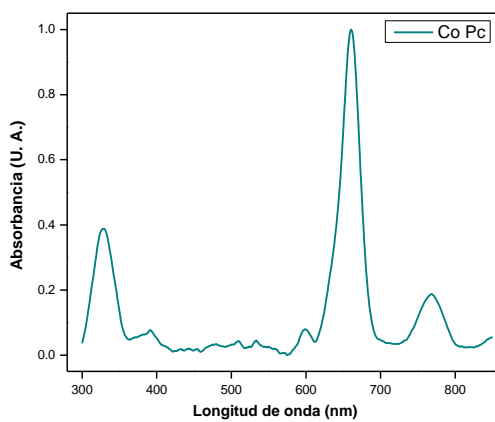
La banda Soret, abarca las regiones ultravioleta cercano, esta banda generalmente es ancha y se debe a las transiciones electrónicas $n - \pi^*$ que están en el anillo central de la ftalocianina. La banda Q, es el resultado de transiciones electrónicas $\pi - \pi^*$ pero en los anillos periféricos de la molécula [75].



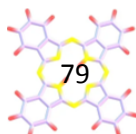
De la Figura 4.5 (a), (b) y (c), en el caso de la ZnPc, la banda Soret se encuentra en el rango de 300 a 414 nm y la banda Q está dada de 645 a 690 nm. Para la CoPc, la banda Soret, está situada de 300 a 360 nm y la banda Q de 612 a 700 nm. Para la NiPc, de 300 a 400 nm se encuentra la banda Soret y de 640 a 692 nm, la banda Q.

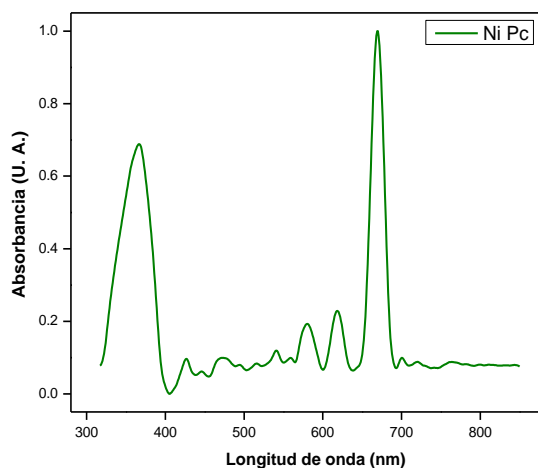


(a)



(b)





(c)

Figura 4.5 Espectros de absorción UV-Vis en solución de (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) NiPc.

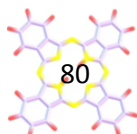
En la Tabla 8, se muestran los máximos de las bandas características de los tres compuestos.

Tabla 8 Absorciones de los compuestos.

Compuesto	Banda Soret (nm)	Banda Q (nm)
ZnPc	341	669
CoPc	328	660
NiPc	366	669

4.4.2 Espectroscopia UV-Vis por Transmitancia

Para esta técnica de caracterización, se emplearon las películas de las MPcs que fueron depositadas sobre vidrio portaobjetos. El espectrofotómetro utilizado para esta medición es de la marca JASCO, modelo V-670.



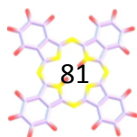
En la Figura 4.6, se muestran los espectros de transmitancia de la (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) NiPc, las cuales fueron analizadas en un intervalo de 250 a 850 nm. En el eje y de la gráfica está el porcentaje de la transmitancia para cada muestra.

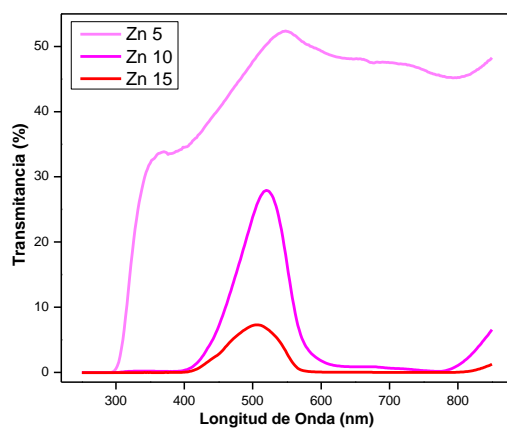
Para la muestra Zn5 el porcentaje de transmitancia es cero por debajo de los 300 nm y a partir de esa longitud de onda, empieza a aumentar la transmitancia llegando a un porcentaje de transmitancia máximo del 52% en la longitud de onda de 546 nm. La muestra Zn 10 tiene un porcentaje de transmitancia máximo del 27% alrededor de los 520 nm, y en el caso de la muestra Zn 15 en 505 nm su porcentaje de transmitancia máximo es del 7%. Estas bandas, corresponden al color verde del espectro visible.

En el caso de las muestras de CoPc, el porcentaje mayor de transmitancia corresponde a la muestra Co 5, con un valor de 57% a una longitud de onda de 508 nm (correspondiente al color verde). En 572 nm (correspondiente al color amarillo), la muestra Co 10 presenta una transmitancia del 49 % y la transmitancia más baja, la tuvo la muestra Co 15 con un valor del 11% a una longitud de onda de 535 nm (correspondiente al color verde).

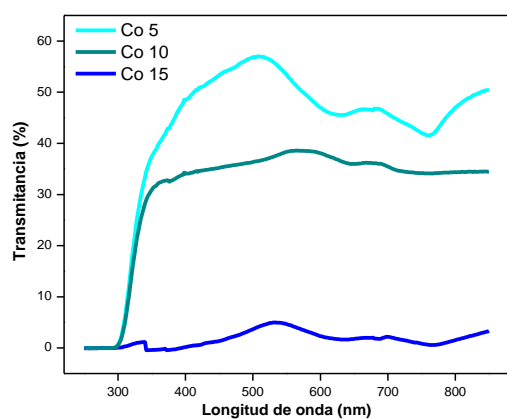
Las muestras de Ni Pc, presentan una transmitancia constante a partir de los 400 nm, longitud de onda que corresponde al violeta del espectro visible. Los porcentajes de las transmitancia es de 36%, 55% y 80% para Ni 5, Ni 10 y Ni 15 respectivamente.

Para las muestras de ZnPc, CoPc y NiPc, es notorio que a mayor concentración de MPc, menor es el porcentaje de transmitancia.

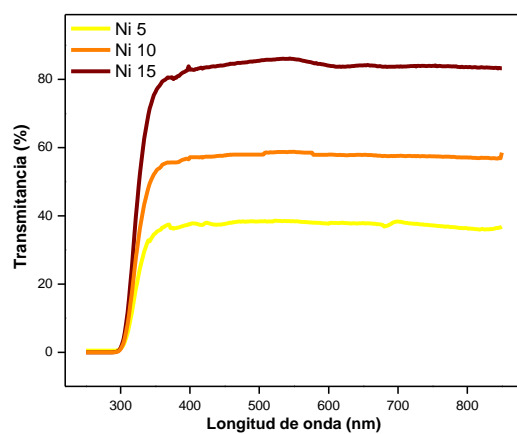




(a)

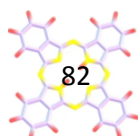


(b)



(c)

Figura 4.6 Espectros de transmitancia de (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) NiPc.



A partir de los resultados obtenidos de la perfilometría mecánica realizada para las películas delgadas, se permitió hacer el cálculo de los espesores de las películas delgadas mediante la gráfica de Tauc utilizando los espectros de transmitancia de la Figura 4.6 (a), (b) y (c) y recurriendo a la ley de Lambert Beer, la cual se muestra en la Ecuación 2 [76].

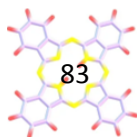
$$\alpha = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde α es el coeficiente de absorción, l es el espesor de la película delgada en centímetros y T la transmitancia.

Las gráficas de Tauc que se obtienen a partir de la Ecuación 3 [77] se muestran en la Figura 4.7 y en la Tabla 9, se presentan los valores de la brecha de energía prohibida para cada película delgada.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde $h\nu$ es la energía, A es una constante de proporcionalidad, E_g es la brecha de energía prohibida y n indica el tipo de transición, para este caso, dado que las transiciones de bandas son indirectas, n toma el valor de $1/2$.



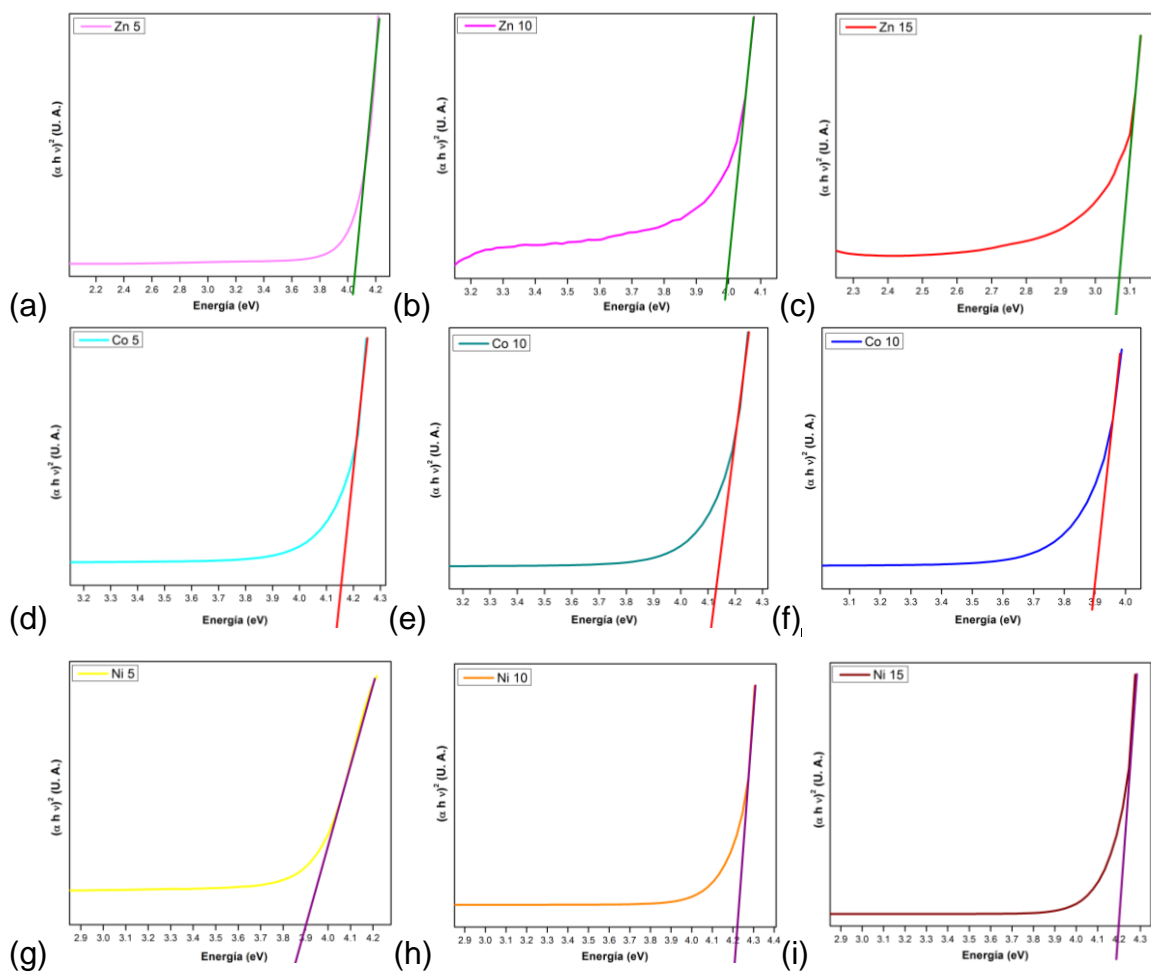


Figura 4.7 Bandas prohibidas obtenidas mediante la técnica de Grafica de Tauc de las películas de (a) Zn5, (b) Zn10, (c) Zn15, (d) Co5, (e) Co10, (f) Co15, (g) Ni5, (h) Ni10 e (i) Ni15.

Tabla 9 Valores de la brecha de energía prohibida de las películas delgadas de MPcs.

Muestra	Brecha de energía prohibida (eV)
Zn 5	4.04
Zn 10	3.99
Zn 15	3.06
Co 5	4.14
Co 10	4.08
Co 15	3.9

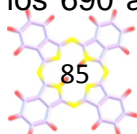
Ni 5	3.86
Ni 10	4.18
Ni 15	4.2

Conforme a los resultados obtenidos, en el caso de las ZnPc y CoPc el valor de la brecha de energía prohibida tiende a disminuir conforme la cantidad de ftalocianina aumenta, caso contrario para la NiPc en la que hay un ligero aumento del valor de la brecha de energía prohibida a mayor cantidad de ftalocianina.

4.5 Fotoluminiscencia

Las propiedades de luminiscencia de las películas delgadas de MPcs depositadas sobre sustratos de silicio tipo n, fueron estudiadas mediante el análisis de los espectros de fotoluminiscencia en un rango de 400 a 900 nm. Los espectros de fotoluminiscencia se registraron a temperatura ambiente en el laboratorio de fotoluminiscencia del CIDS-ICUAP, con un láser de estado gaseoso de helio-cadmio de 325 nm (3.82 eV).

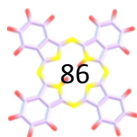
En la Figura 4.8 (a), se muestran los espectros de fotoluminiscencia normalizados de 0 a 1 de las películas delgadas de Zn5, Zn10 y Zn15. Se presentan tres bandas significativas para las tres películas delgadas: en el rango de 550 a 660 nm correspondiente a la región verde-amarillo se muestra una banda de absorción la cual se vuelve más intensa cuando disminuye la concentración de ftalocianina. Una segunda banda se sitúa entre los 690 a 750 nm la cual corresponde a una

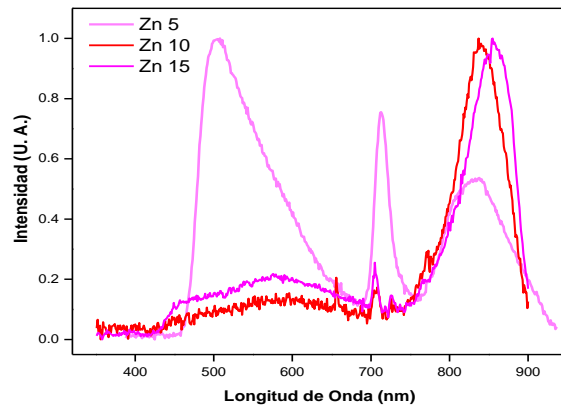


emisión en el color rojo y al igual que la banda anterior en el verde-amarillo esta se vuelve más intensa a menor concentración de ftalocianina. La tercera banda, se encuentra en una región de 760 a 900 nm que corresponde al infrarrojo cercano y en este caso la intensidad de la banda aumenta al aumentar la concentración de ftalocianina.

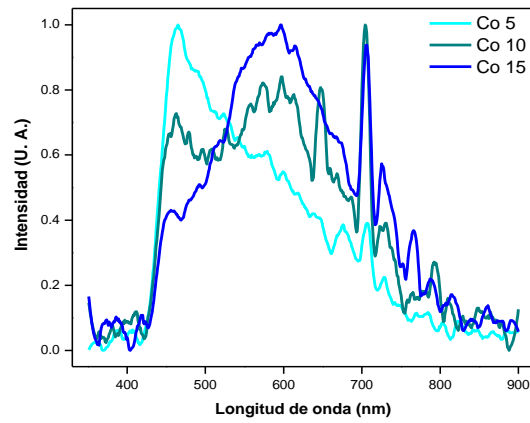
Los espectros de fotoluminiscencia de la ftalocianina de cobalto se observan en la Figura 4.8 (b). En este caso, se presentan dos bandas significativas, la primera en el rango de 430 a 500 nm, la cual corresponde al color azul y la intensidad es mayor conforme existe una menor concentración de ftalocianina. De 520 a 700 nm, se presenta una banda la cual corresponde a los colores verde, amarillo, anaranjado y rojo y es este caso, la banda más intensa corresponde a la película con mayor concentración de ftalocianina.

Por último, en la Figura 4.8 (c), se muestran los espectros de fotoluminiscencia de la ftalocianina de níquel, donde se observa un amplio espectro de los 420 a 650 nm, abarcando el color violeta, azul, verde, amarillo, anaranjado y rojo, con una menor concentración de ftalocianina, la intensidad de la banda es mayor.

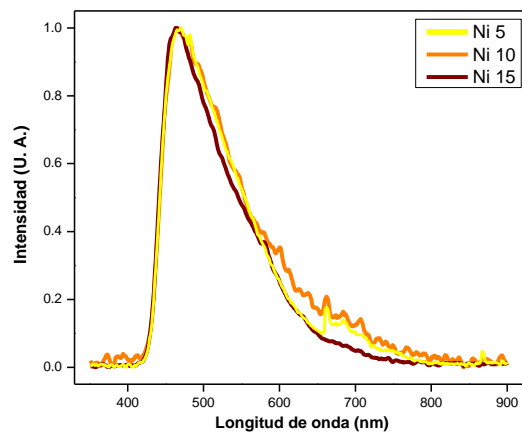




(a)

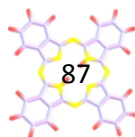


(b)



(c)

Figura 4.8 Espectros de fotoluminiscencia de (a) ZnPc, (b) CoPc y (c) NiPc.



4.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para las mediciones SEM, se emplearon las películas depositadas sobre silicio tipo n, utilizando el microscopio JSM-7100F.

Las micrográficas de la ZnPc, se muestran en la Figura 4.9: (a) Zn5, (b) Zn 10 y (c) Zn 15 a escala de 100 nm. Se observa que la muestra Zn 5, está compuesta por prismas rectangulares, mientras que la película de Zn 10 tiene formas de barras formadas por las aglomeraciones de los prismas rectangulares y en la película Zn 15, se observan barras mejor definidas. El área promedio superficial de los prismas rectangulares es de $80,000 \text{ nm}^2$, mientras que la longitud promedio de las barras es de $2,500 \text{ nm}$.

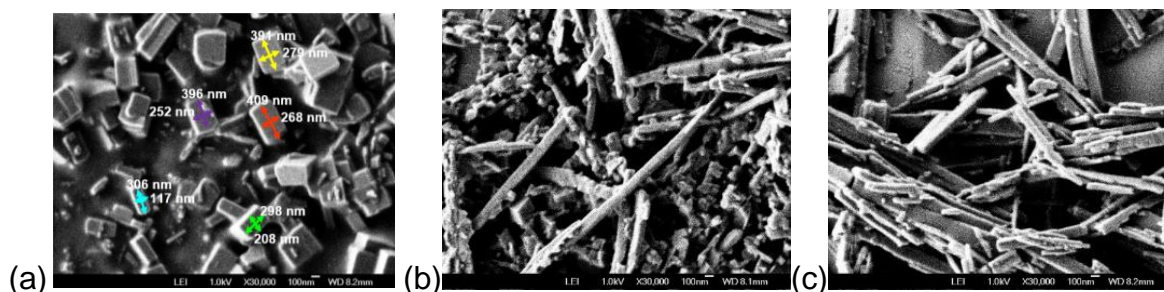
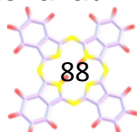


Figura 4.9 Micrográficas de (a) Zn 5, (b) Zn 10 y (c) Zn 15.

En la Figura 4.10, se presentan las micrográficas de las películas delgadas de CoPc: (a) Co 5, (b) Co 10 y (c) Co 15 a una escala de 100 nm. En la imagen de Co 5 se observan algunas barras y en la película de Co 10 se ven barras y algunos granos mientras que para la Co 15 se aprecia un mayor número de barras lo cual se atribuye a que la cantidad de material aumentó.



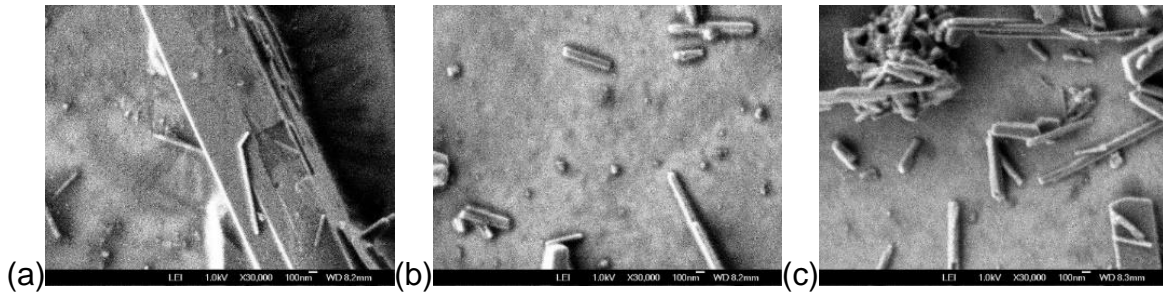


Figura 4.10 Micrografías de (a) Co 5, (b) Co 10 y (c) Co 15.

Finalmente, las micrografías de la Figura 4.11 corresponden a las películas delgadas de la NiPc: (a) Ni 5, (b) Ni 10 y (c) Ni 15 en una escala de 100 nm. La imagen de la Ni 5 está conformada por esferas que se encuentran dispersas cuyo diámetro promedio de las nano esferas es de 200 nm; a mayor concentración de la cantidad de ftalocianina usada para el depósito, las esferas se ven aglomeradas como en el caso de Ni 10 y para Ni 15 se observan también barras.

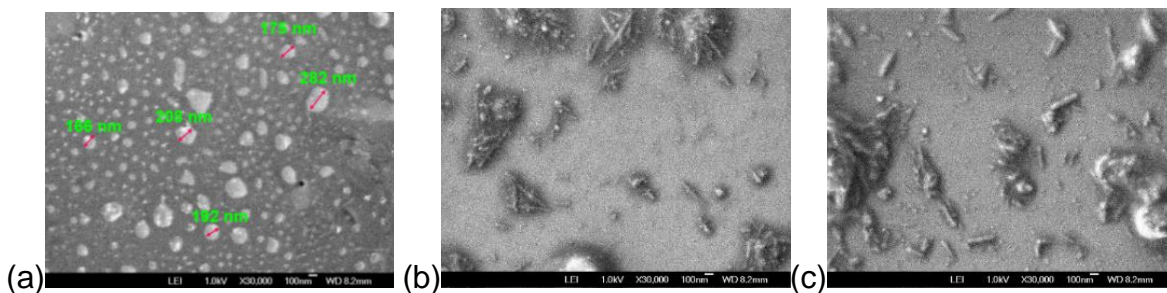
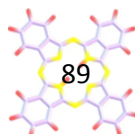


Figura 4.11 Micrografías de (a) Ni 5, (b) Ni 10 y (c) Ni 15.

4.7 Curvas I-V

La caracterización eléctrica para obtener las curvas de corriente-voltaje (I-V) de las películas delgadas de MPcs se realizaron mediante un equipo Keithley 4200

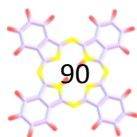


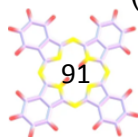
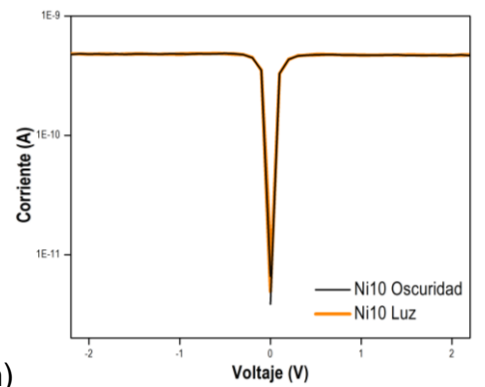
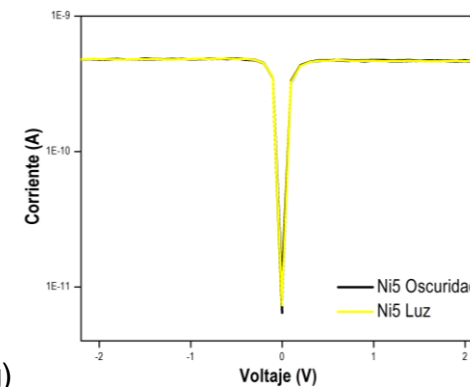
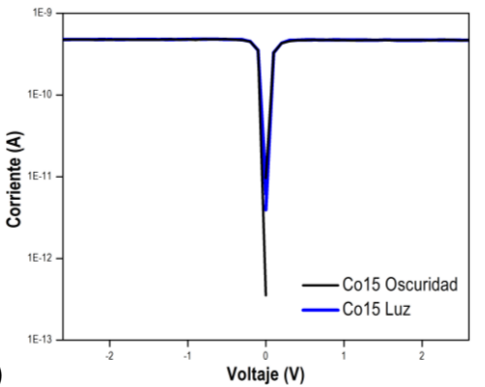
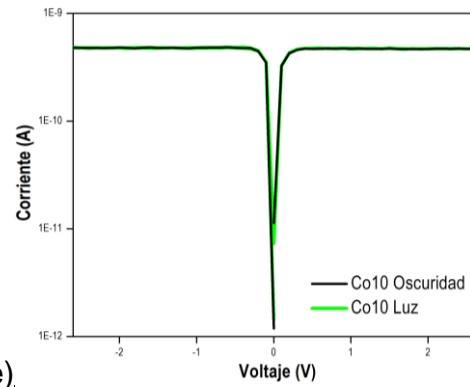
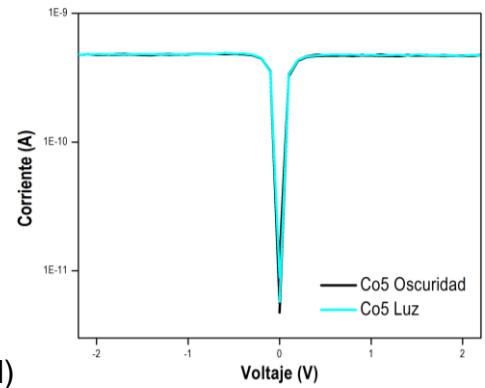
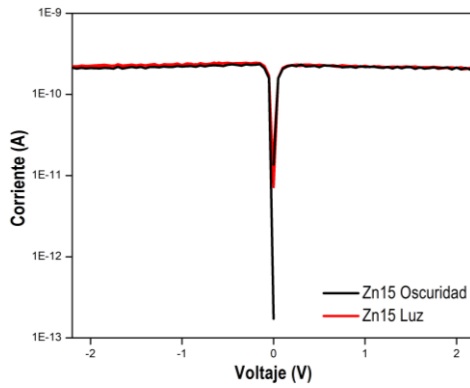
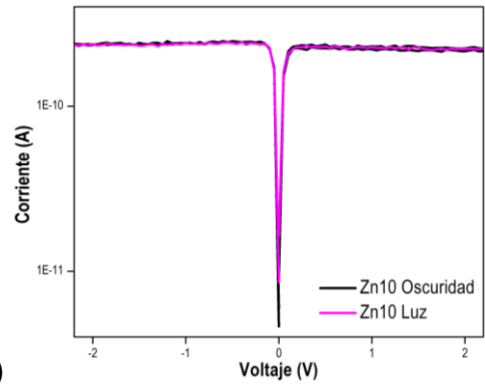
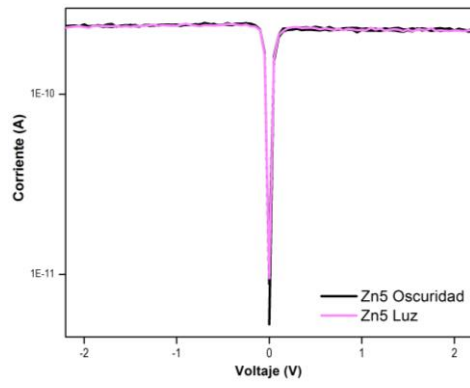
SCS. Las mediciones de I-V se hicieron en oscuridad y bajo iluminación por lo que se pudo observar el comportamiento eléctrico de la estructura mediante la respuesta de las películas delgadas al aplicarle iluminación con luz blanca. Se midieron con un barrido de voltaje en polarización directa de 0 a 5 V y en polarización inversa de 0 a -5 V, con paso de voltaje para todas las mediciones de 0.05 V.

En la Figura 4.12, se muestran las curvas IV de las nueve películas delgadas de MPCs depositadas sobre vidrio portaobjetos. En el caso de las curvas I-V de las ZnPcs, las tres películas muestran un incremento en la corriente al aplicar luz blanca respecto a la corriente de oscuridad, observando que, a mayor concentración de ftalocianina, la corriente aumenta.

En las curvas I-V correspondientes a las películas delgadas de las CoPcs, no se muestra una respuesta significativa para Co5 y Co10, pero para Co15, si se muestra un cambio de corriente en oscuridad con respecto a cuando está iluminada.

Para las películas delgadas de las NiPcs, sucede lo mismo que en el caso de las ZnPcs, donde a mayor concentración de ftalocianina, la respuesta en el cambio de corriente con respecto a cuando se mide en la oscuridad, varía notablemente cuando se miden bajo iluminación.





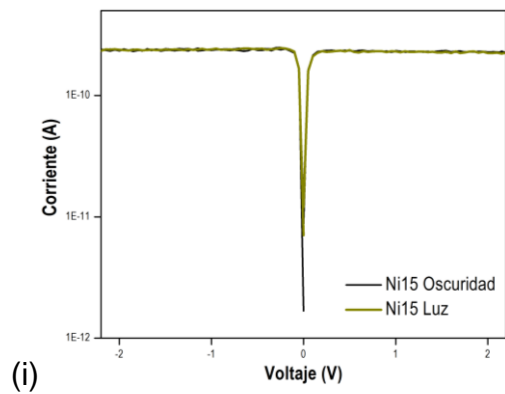
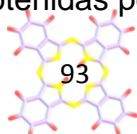


Figura 4.12 Curvas I-V de las películas de (a) Zn5, (b) Zn10, (c) Zn15, (d) Co5, (e) Co10, (f) Co15, (g) Ni5, (h) Ni10 y (i) Ni15.

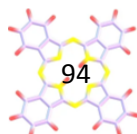
CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar MPCs de zinc, cobalto y níquel mediante **una nueva ruta de síntesis** mediante el uso de un microondas modificado, utilizando un nuevo solvente eutéctico profundo a base de glicerol y urea, siguiendo los principios de la Química Verde.
- Se comprobó la obtención de los diferentes compuestos de MPCs partir de los análisis de caracterización de compuestos de coordinación que incluyen a la espectrometría de masas, ya que se presentan en los espectros las señales que son características del ion molecular de cada compuesto; con la espectroscopia ultravioleta-visible se obtuvieron las bandas características B y Soret de las ftalocianinas; y con la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier -FT-IR-, se presentan en cada una de las muestras obtenidas los modos vibracionales característicos reportados en la literatura.
- Mediante la técnica de spray pirolisis, se consiguió depositar películas delgadas de las tres MPCs sobre sustratos de silicio tipo n y vidrio portaobjetos, obteniendo películas no homogéneas de acuerdo a los análisis mediante la microscopia SEM.
- Con la caracterización de, perfilometría mecánica, se obtuvo el espesor de las películas, con lo que se observó que a mayor concentración de ftalocianina, mayor es el espesor de la película, aun cuando el tiempo de depósito fue el mismo para el caso de todas las películas.
- El análisis de espectroscopia por transmitancia y la determinación de los espesores de las películas obtenidas por la perfilometría mecánica, permitió



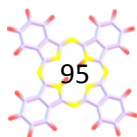
el cálculo de las brechas de energía prohibida de las películas, recurriendo a la gráfica de Tauc, donde los valores oscilan de los 3.9 a 4.2 eV.

- Los valores de la brecha de energía obtenidos en este trabajo para las MPCs resultaron mayores a los que se encuentran reportados en la literatura que se encuentran entre los 1.5 a los 3.5 eV [78, 79,80], esto se lo atribuimos a que diversos parámetros cambian, como el método de depósito, el espesor de la película, entre otros.
- El estudio de fotoluminiscencia muestra emisiones a lo largo de todo el espectro visible para los tres materiales; existe la tendencia de que a mayor concentración de ftalocianina, las intensidades de las bandas disminuyen.
- La técnica de caracterización de microscopia electrónica de barrido, nos permitió conocer la morfología de las películas, concluyendo que la técnica de spray pirolisis no es tan eficaz para depositar películas homogéneas, ya que, según las micrografías, las películas son policristalinas.
- En cuanto a la caracterización eléctrica, se obtuvieron las diferentes curvas I-V de las nueve películas delgadas, al haber un cambio en la corriente midiendo en oscuridad y bajo iluminación, se observa que las películas delgadas están generando un voltaje y una corriente. El principio del efecto fotovoltaico se basa en la generación de corriente y voltaje mediante la energía proveniente de la luz, por lo que se puede confirmar que los materiales podrían emplearse en dispositivos de conversión de la energía como en las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSCs) y celdas solares de perovskitas (PSCs).



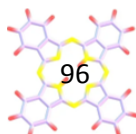
TRABAJO A FUTURO

- Intentar obtener Pcs sustituidas (en la periferia y en posiciones no periféricas) usando el nuevo método de química verde.
- Implementar el uso de las Pcs en una estructura de celda solar de Perovskitas.

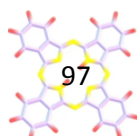


REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

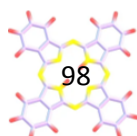
- [1] Guo, J., Wang, S., Li, X., Xiao, Y., & Teng, C. (2015). The Synthesis, Characterisation, Photophysical and Thermal Properties, and Photovoltaic Performance of 7-Coumarinoxy-4-Methyltetrasubstituted Metallophthalocyanines. *Australian Journal Of Chemistry*, 68(7), 1025. <https://doi.org/10.1071/ch14502>.
- [2] Duan, X., Zhang, Y., Wang, H., Dai, F., Guangwu, Y., & Chen, Y. (2020). A phthalocyanine sensor array based on sensitivity and current changes for highly sensitive identification of three toxic gases at ppb levels. *New Journal of Chemistry*, 44(31), 13240-13248. <https://doi.org/10.1039/d0nj02025g>.
- [3] Lo, P., Rodríguez-Morgade, M. S., Pandey, R., Ng, D. K. P., Torres, T., & Dumoulin, F. (2020). The unique features and promises of phthalocyanines as advanced photosensitizers for photodynamic therapy of cancer. *Chemical Society Reviews*, 49(4), 1041-1056. <https://doi.org/10.1039/c9cs00129h>.
- [4] Leznoff, C. C., & Lever, A. (1989, 1993, 1996). *Phthalocyanines, Properties and Applications*, Volume 4. New York: VCH.
- [5] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6595-6663. <https://doi.org/10.1021/cr900356p>.
- [6] Montforts, F. (2004). *The Porphyrin Handbook*. Vols. 11-20. Edited by Karl M. Kadish, Kevin M. Smith and Roger Guilard. *Angewandte Chemie*, 43(41), 5431-5432. <https://doi.org/10.1002/anie.200385127>.
- [7] Oni, J., & Ozoemena, K. I. (2012). Phthalocyanines in batteries and supercapacitors. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 16 (No. 07n08), 754-760. <https://doi.org/10.1142/s1088424612300078>.
- [8] Li, X., Peng, X., Zheng, B., Tang, J., Zhao, Y., Ke, M., & Huang, J. (2018). New application of phthalocyanine molecules: from photodynamic therapy to photothermal therapy by means of structural regulation rather than formation of aggregates. *Chemical Science*, 9(8), 2098-2104. <https://doi.org/10.1039/c7sc05115h>.
- [9] Zhang, Y., Cai, X., Bian, Y., & Jiang, J. (2010). Organic Semiconductors of Phthalocyanine Compounds for Field Effect Transistors (FETs). *Structure and Bonding* (pp. 275-321). Springer Science+Business Media. https://doi.org/10.1007/978-3-642-04752-7_9.
- [10] Lee, H., Jatoi, A. S., Kyohei, Y., Kim, S. K., Song, K. S., Lee, J. S., Zhu, C., Tsuiki, H., & Kim, I. S. (2018). Deodorant activity of phthalocyanine complex nanofiber. *Textile Research Journal*, 88(6), 630-635. <https://doi.org/10.1177/0040517516685280>.
- [11] Medina-Plaza, C., Revilla, G. P., Muñoz, R. C., Fernández-Escudero, J., Barajas, E., Medrano, G., De Saja, J. A., & Rodríguez-Mendez, M. L. (2014). Electronic tongue formed by sensors and biosensors containing phthalocyanines as electron mediators: Application to the analysis of red grapes. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 18(No. 01n02), 76-86. <https://doi.org/10.1142/s1088424613501137>.
- [12] Urbani, M., Ragoussi, M., Nazeeruddin, M. K., & Torres, T. (2019). Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 381, 1-64. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.007>.
- [13] Francisco, M., Van Den Bruinhorst, A., & Kroon, M. C. (2013). Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents. *Angewandte Chemie*, 52(11), 3074-3085. <https://doi.org/10.1002/anie.201207548>.



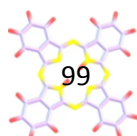
- [14] Shaabani, A., Hooshmand, S. E., Afshari, R., Shaabani, S., Ghasemi, V., Atharnezhad, M., & Akbari, M. (2018). Direct construction of diverse metallophthalocyanines by manifold substrates in a deep eutectic solvent. *Journal of Solid State Chemistry*, 258, 536-542. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.11.022>.
- [15] Joglekar-Athavale, A., & Shankarling, G. S. (2020). Deep eutectic solvent: a green and sustainable alternative for the synthesis of copper phthalocyanine blue and its value added applications. *Pigment & Resin Technology*, 49(4), 325-330. <https://doi.org/10.1108/prt-09-2019-0083>.
- [16] Lo, P., Cheng, D. Y. Y., & Ng, D. K. P. (2005). Phthalocyanine synthesis in ionic liquids: Preparation of differently substituted phthalocyanines in tetrabutylammonium bromide. *ChemInform*, 36(41). <https://doi.org/10.1002/chin.200541180>.
- [17] Best Research-Cell Efficiency Chart. (s. f.). Photovoltaic Research NREL. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [18] Kosyachenko, L. A. (2011b). Solar Cells: Dye-Sensitized Devices. IntechOpen.
- [19] Mazumdar, S., Zhao, Y., & Zhang, X. (2021). Stability of perovskite solar cells: degradation mechanisms and remedies. *Frontiers in electronics*, 2. <https://doi.org/10.3389/felec.2021.712785>.
- [20] Mahapatra, A., Prochowicz, D., Tavakoli, M. M., Trivedi, S., Kumar, P., & Yadav, P. (2020). A review of aspects of additive engineering in perovskite solar cells. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 8(1), 27-54. <https://doi.org/10.1039/c9ta07657c>.
- [21] Libretexts. (2020). 2.2: Mass spectrometry. Chemistry LibreTexts. https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Illinois_Springfield/Introduction_to_Organic_Spectroscopy/2%3A_Mass_Spectrometry/2.2%3A_Mass_Spectrometry.
- [22] Barber, M., Bordoli, R. S., Elliott, G. J., Sedgwick, R. D., & Tyler, A. N. (1983). Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry (FABMS). A study of surface coverage effects in FABMS. *Journal of the Chemical Society*, 79(5), 1249. <https://doi.org/10.1039/f19837901249>.
- [23] Mass spectrometry. (s. f.-b). <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/massspec/masspec1.htm>.
- [24] Eley, D. D., Hazeldine, D. J., & Palmer, T. (1973). Mass spectra, ionisation potentials and related properties of metal-free and transition metal phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*, 69, 1808. <https://doi.org/10.1039/f29736901808>.
- [25] Peak, D. (2005). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. En *Encyclopedia of Soils in the Environment*. <https://doi.org/10.1016/b0-12-348530-4/00174-0>.
- [26] Kafle, B. P. (2020). Infrared (IR) spectroscopy. En *Elsevier eBooks* (pp. 199-243). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814866-2.00007-5>.
- [27] Khan, S. A., Khan, L. U., Farooq, A., Akhtar, K., & Asiri, A. M. (2018b). Fourier Transform Infrared Spectroscopy: fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization. *Springer eBooks* (pp. 317-344). https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_9.
- [28] Hussein, M. T., & Kadhim, M. J. H. (2019). Spectroscopic and structural properties of Zinc-Phthalocyanine prepared by pulsed laser deposition. *Journal of physics*, 1178, 012031. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1178/1/012031>.
- [29] Mabillean, G., & Sabokbar, A. (2008). In vitro biological test methods to evaluate bioresorbability. *Elsevier eBooks* (pp. 145-160). <https://doi.org/10.1533/9781845695033.3.145>.
- [30] Principles of operation: Stylus profiler — Australia Surface Metrology Lab. (s. f.). Australia Surface Metrology Lab. <https://australiasurfacemetrologylab.org/new-page>.



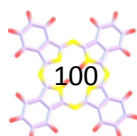
- [31] Parker, F. (2012). Book: Applications of infrared spectroscopy in biochemistry, biology, and medicine. Springer (1971).
- [32] Espectroscopía de UV-Visible | Enlace UNAM. (2021, 22 septiembre). Enlace UNAM. <https://enlace.unam.mx/espectroscopia-de-uv-visible/>.
- [33] Höpe, A. (2014). Diffuse reflectance and transmittance. En *Experimental Methods in The Physical Sciences* (pp. 179-219). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-386022-4.00006-6>.
- [34] Montforts, F. (2004). The Porphyrin Handbook. Vols. 11-20. Edited by Karl M. Kadish, Kevin M. Smith and Roger Guilard. *Angewandte Chemie*, 43(41), 5431-5432. <https://doi.org/10.1002/anie.200385127>.
- [35] Herman, I. P. (1996). Photoluminescence. Elsevier eBooks (pp. 619-636). <https://doi.org/10.1016/b978-012342070-1/50015-2>.
- [36] Erbe, A., Nayak, S., Chen, Y., Niu, F., Pander, M., Tecklenburg, S., & Toparlı, Ç. (2018). How to probe structure, kinetics, and dynamics at complex interfaces in situ and operando by optical spectroscopy. Elsevier eBooks (pp. 199-219). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.14061-2>.
- [37] Peltekis, N., Holland, B. N., Krishnamurthy, S., McGovern, I., Poolton, N., Patel, S. N., & McGuinness, C. (2008). Electronic and optical properties of magnesium phthalocyanine (MGPC) solid films studied by soft X-Ray excited optical luminescence and X-Ray absorption spectroscopies. *Journal of the American Chemical Society*, 130(39), 13008-13012. <https://doi.org/10.1021/ja803063b>.
- [38] Menzel, E. R., & Jordan, K. (1978). Fluorescence of solid metal-free phthalocyanine. *Chemical Physics*, 32(2), 223-229. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(78\)87054-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(78)87054-2).
- [39] Lewis, S. W. (2023). Spectroscopic techniques. Elsevier eBooks (pp. 573-582). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-823677-2.00078-7>.
- [40] Springer Handbook of Microscopy. (2019b). Springer handbooks. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1>.
- [41] Solar cell I-V characteristic and the Solar Cell I-V curve. (s. f.). Alternative Energy Tutorials. <https://www.alternative-energy-tutorials.com/photovoltaics/solar-cell-i-v-characteristic.html>.
- [42] Hashim ET, Abdulameer A. Temperature effect on power dropof different photovoltaic modules. *J Eng.* 2016;22(5):129–143.English. Available from: <https://www.iasj.net/iasj/download/dfbe920adbae6455>. Accessed on 08.02.2023.
- [43] Lelièvre, D., Bosio, L., Simon, J., André, J., & Bensebaa, F. (1992). Dimeric substituted copper phthalocyanine liquid crystals. Synthesis, characterization and magnetic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 114(12), 4475-4479. <https://doi.org/10.1021/ja00038a005>.
- [44] Tomé, V. A., Calvete, M. J. F., Vinagreiro, C. S., Aroso, R. T., & Pereira, M. M. (2018b). A new tool in the quest for biocompatible phthalocyanines: palladium catalyzed aminocarbonylation for amide substituted phthalonitriles and illustrative phthalocyanines thereof. *Catalysts*, 8(10), 480. <https://doi.org/10.3390/catal8100480>.
- [45] Brykina, G. D., Uvarova, M. I., & Шпигун, О. А. (1998). RP-HPLC of some metal phthalocyanines. *Mikrochimica Acta*, 128(3-4), 251-254. <https://doi.org/10.1007/bf01243057>.
- [46] Parton, R. F., Bezoukhanova, C. P., Grobet, J., Grobet, P. J., & Jacobs, P. (1994). Synthesis, characterization and catalytic performance of nitro-substituted Fe-phthalocyanines on zeolite Y. En *Studies in Surface Science and Catalysis* (pp. 371-378). [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(08\)63278-4](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(08)63278-4).



- [47] Wagner, H. J., Loutfy, R. O., & Hsiao, C. K. (1982). Purification and characterization of Phthalocyanines. *Journal of Materials Science*, 17(10), 2781-2791. <https://doi.org/10.1007/bf00644652>.
- [48] Jardim, I. C. S. F., De Andrade, J. C., Collins, C. H., & Collins, E. (1985). An improved method for purifying A-metallophthalocyanines for use as radionuclide preparation targets. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 96(6), 621-627. <https://doi.org/10.1007/bf02165042>.
- [49] Hussein, M. T., Aadim, K. A., & Hassan, E. K. (2016). 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*, 06(04), 85-97. <https://doi.org/10.4236/ampc.2016.64009>.
- [50] Gopinathan, T., & Menon, C. S. (2004). Studies on the electrical and optical properties of magnesium phthalocyanine thin films. *E-journal of Chemistry*, 1(5), 231-236. <https://doi.org/10.1155/2004/987090>.
- [51] El-Nahass, M., Abd-El-Rahman, K., Al-Ghamdi, A. A., & Asiri, A. M. (2004). Optical properties of thermally evaporated tin-phthalocyanine dichloride thin films, SNPCCL2. *Physica B: Condensed Matter*, 344(1-4), 398-406. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.10.019>.
- [52] Sedlovets, D. M., Shuvalov, M. V., Vishnevskiy, Y. V., Волков, В. Т., Khodos, I. I., Трофимов, О., & Korepanov, V. I. (2013). Synthesis and structure of high-quality films of Copper polyphthalocyanine – 2D conductive polymer. *Materials Research Bulletin*, 48(10), 3955-3960. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.015>.
- [53] Klyamer, D., Sukhikh, A. S., Николаева, Н. С., Morozova, N. B., & Basova, T. V. (2020). Vanadyl phthalocyanine films and their hybrid structures with PD nanoparticles: structure and sensing properties. *Sensors*, 20(7), 1893. <https://doi.org/10.3390/s20071893>.
- [54] Sekiguchi, A., Pásztor, K., Shimo, N., & Masuhara, H. (1991). Micrometer patterning of phthalocyanines by selective chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 59(19), 2466-2468. <https://doi.org/10.1063/1.105997>.
- [55] Tatar, B., Demiroğlu, D., & Ürgen, M. (2013). Structure and photovoltaic properties of AG/P-CUPC/A-SI/C-SI/AG organic–inorganic hybrid heterojunction fabricated by chemical spray pyrolysis technique. *Microelectronic Engineering*, 108, 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2013.01.062>.
- [56] Critchley, S. M., Willis, M. R., Cook, M. J., McMurdo, J., & Maruyama, Y. (1992). Deposition of ordered phthalocyanine films by spin coating. *Journal of Materials Chemistry*, 2(2), 157. <https://doi.org/10.1039/jm9920200157>.
- [57] Cranston, R. R., & Lessard, B. H. (2021). Metal phthalocyanines: thin-film formation, microstructure, and physical properties. *RSC Advances*, 11(35), 21716-21737. <https://doi.org/10.1039/d1ra03853b>.
- [58] Yang, H., Qiao, L., Peng, X., Chen, D., Wang, Q., Han, J., & Xiao, W. (2019). Structural properties of iron Phthalocyanine thin films on solid surfaces by drop casting deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01856-2>.
- [59] Wang, C., Chen, X., Chen, F., & Shao, J. (2019). Organic photodetectors based on copper phthalocyanine films prepared by a multiple drop casting method. *Organic Electronics*, 66, 183-187. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.12.035>.
- [60] Fatima, N., Ahmed, M. M., Karimov, K. S., Ahmad, Z., & Muhammad, F. F. (2017). Optical sensors based on the NIPC–COPC composite films deposited by drop casting and under the action of centrifugal force. *Chinese Physics B*, 26(6), 060704. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/6/060704>.



- [61] Cranston, R. R., & Lessard, B. H. (2021). Metal phthalocyanines: thin-film formation, microstructure, and physical properties. *RSC Advances*, 11(35), 21716-21737. <https://doi.org/10.1039/d1ra03853b>.
- [62] Yanagi, H., Ohoka, Y., Hishiki, T., Ajito, K., & Fujishima, A. (1997). Characterization of dye-doped TiO₂ films prepared by spray-pyrolysis. *Applied Surface Science*, 113-114, 426-431. [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(96\)00946-4](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(96)00946-4).
- [63] Sall, T., & Mollar, M. (2016). Substrate influences on the properties of SNS thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique for photovoltaic applications. *Journal of Materials Science*, 51(16), 7607-7613. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0039-9>.
- [64] Tatar, B., Demiroğlu, D., & Ürgen, M. (2013). Structure and photovoltaic properties of AG/P-CUPC/A-SI/C-SI/AG organic-inorganic hybrid heterojunction fabricated by chemical spray pyrolysis technique. *Microelectronic Engineering*, 108, 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2013.01.062>.
- [65] Salehabadi, A., Enhessari, M., Ahmad, M. I., Ismail, N., & Gupta, B. D. (2023). Fabrication of sensors. Elsevier eBooks (pp. 143-174). <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85381-1.00008-8>.
- [66] Freas, R. B., & Campana, J. E. (1984). Fast atom bombardment mass spectrometry of phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 23(26), 4654-4658. <https://doi.org/10.1021/ic00194a047>.
- [67] Sara Hashemi. (2007). ESI/MS Studies of Fragmentation of Metalled Phthalocyanines (Tesis de maestría). York University, Canadá.
- [68] Keizer, S., Mack, J., Bench, B. A., Gorun, S. M., & Stillman, M. J. (2003). Spectroscopy and electronic structure of electron deficient zinc phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 125(23), 7067-7085. <https://doi.org/10.1021/ja0299710>.
- [69] Enjalbal, C., Aubagnac, J., Torralba, M., Sanz, D., Claramunt, R. M., & Elguero, J. (2000). FAB Mass spectrometry of 6-aminofulvene-2-aldimines: non classical aromatic compounds? *Arkivoc*, 2000(6), 843-853. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0001.601>.
- [70] El-Nahass, M., Abd-El-Rahman, K., & Darwish, A. (2005). Fourier-transform infrared and UV-ViS spectroscopies of nickel phthalocyanine thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 92(1), 185-189. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.01.008>.
- [71] Seoudi, R., El-Bahy, G. S., & Sayed, Z. E. (2005). FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of Phthalocyanine and its complexes. *Journal of Molecular Structure*, 753(1-3), 119-126. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.06.003>.
- [72] Szybowski, M., Bała, W., Fabisiak, K., Paprocki, K., & Drozdowski, M. (2011). The molecular structure ordering and orientation of the metallophthalocyanine COPC, ZNPC, CUPC, and MGPC thin layers deposited on silicon substrate, as studied by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 46(20), 6589-6595. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5607-4>.
- [73] Gai, Z., Zhang, Y., Tan, A., Yang, Y., & Tian, M. (2022). Effects of MN₄-Type coordination structure in metallophthalocyanine for Bio-Inspired Oxidative Desulfurization Performance. *Molecules*, 27(3), 904. <https://doi.org/10.3390/molecules27030904>.
- [74] Wright, J. D. (2001). Phthalocyanines. Elsevier eBooks (pp. 6987-6991). <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/01238-9>.
- [75] Farag, A. (2007). Optical absorption studies of Copper Phthalocyanine thin films. *Optics and Laser Technology*, 39(4), 728-732. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2006.03.011>.
- [76] Mayerhöfer, T. G., Pahlow, S., & Popp, J. (2020). The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure. *ChemPhysChem*, 21(18), 2029-2046. <https://doi.org/10.1002/cphc.202000464>.



[77] Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–VIS spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814-6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.

[78] Hamam, K. J., & Alomari, M. I. (2017). A study of the optical band gap of zinc phthalocyanine nanoparticles using UV–Vis spectroscopy and DFT function. *Applied Nanoscience*, 7(5), 261-268. <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0568-9>.

[79] Suresh, A. K., & Menon, C. S. (1998). Determination of the thermal activation energy and optical band gap of cobalt phthalocyanine thin films. *Materials Letters*, 34(3-6), 124-127. [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(97\)00151-1](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(97)00151-1).

[80] Joseph, B., & Menon, C. S. (2007). Studies on the Optical Properties and Surface Morphology of Nickel Phthalocyanine Thin Films. *E-journal Of Chemistry*, 4(2), 255-264. <https://doi.org/10.1155/2007/643834>.

