

# Internet Electronic Journal\*

## Nanociencia et Moletrónica

Diciembre 2010, Vol. 8, N°2, pp. 1609 - 1618

### LUMINISCENCIA EN LAFTALOCIANINA LIBRE

**Ignacio Estévez Espinoza**<sup>(2)</sup>, **Arturo Sosa-Sánchez**<sup>(1)</sup>, **José Luis Sosa-Sánchez**<sup>(1)</sup>,  
**J. E. Jiménez-Salgado**<sup>(2)</sup>, **L. A. Ortega-Jiménez**<sup>(1)</sup>, **Fran Flores-Gracia**<sup>(1)</sup>

(1) Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Puebla, **México**

(2) Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Puebla, **México**  
e-mail: [asosa56@yahoo.com.mx](mailto:asosa56@yahoo.com.mx)

Citation of the article;

Arturo Sosa-Sánchez, José Luis Sosa-Sánchez, J. E. Jiménez-Salgado, L. A. Ortega-Jiménez, Fran Flores-Gracia, Luminiscencia en laftalocianina libre Ignacio Estévez Espinoza  
Int. Electron J. Nanoc. Moletrón, 2010, Vol. 8, N°2, pp 1609-1618

## LUMINISCENCIA EN LAFTALOCIANINA LIBRE

**Ignacio Estévez Espinoza<sup>(2)</sup>, Arturo Sosa-Sánchez<sup>(1)</sup>, José Luis Sosa-Sánchez<sup>(1)</sup>,  
J. E. Jiménez-Salgado<sup>(2)</sup>, L. A. Ortega-Jiménez<sup>(1)</sup>, Fran Flores-Gracia<sup>(1)</sup>**

(1) Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Puebla, **México**

(2) Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Puebla, **México**  
e-mail: [asosa56@yahoo.com.mx](mailto:asosa56@yahoo.com.mx)

recibido: 16.11.2010

revisado: 22.12.2010

publicado: 31.12.10

*Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón., 2010, Vol.8 , N° 2, pp 1609-1618*

### Resumen

Los procesos luminiscentes y los procesos de conducción en películas orgánicas despiertan mucho interés por la aplicación que puede tenerse en dispositivos electrónicos. Se realiza un estudio de la luminiscencia en películas de ftalocianina libre evaporada en alto vacío, y se realiza el estudio del comportamiento de mediciones de densidad de corriente vs voltaje, se estudian especialmente los mecanismos de campo bajo. La ftalocianina libre muestra el fenómeno de luminiscencia en el visible y en el IR cercano. Los procesos de conducción son óhmicos, emisiones Schottky y Poole-Frenkel

**Palabras clave:** Ftalocianina libre, Luminiscencia, conducción eléctrica.

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente se han obtenido compuestos orgánicos conductores (como los polímeros y algunas moléculas orgánicas) los cuales son usados como materiales conductores flexibles. Algunas propiedades conductivas de estos fueron descubiertas por accidente en la década de los noventas [1,2]. Se inició entonces el estudio de estos materiales pues la industria electrónica siempre está en la búsqueda de nuevos materiales para aplicaciones novedosas, sobre todo en el área de la fotónica [3,4].

Equipos como las computadoras de mano (Palm) o los celulares con múltiples funciones que van desde la obvia función de teléfono hasta su uso como reproductor de música en formato mp3 o como cámaras fotográficas y aún de video, han podido desarrollarse por el uso de nuevos materiales que permiten tener estructuras semiconductoras más pequeñas, delgadas y multi-funcionales [4,5].

Hasta hoy, la electrónica ha funcionado con los semiconductores inorgánicos convencionales como el silicio, pero se están investigando nuevos compuestos que podrían ser el sustituto de este tipo de semiconductores, o que podrían usarse de manera óptima con ellos, aprovechando el desarrollo que se tiene con esas tecnologías y mejorando las características que éstos presentan buscando reducir el costo de fabricación [5].

Los compuestos orgánicos son materiales interesantes porque se sintetizan fácilmente, y con ellos se pueden fabricar películas cristalinas que pueden modificarse de acuerdo a diferentes necesidades. Entre los compuestos orgánicos destacan los polímeros, porfirinas y ftalocianinas para uso en dispositivos electrónicos [6,7].

Las ftalocianinas (la libre y las metálicas MPC's) son compuestos orgánicos que tienen una amplia versatilidad en aplicaciones tecnológicas, dentro de las que se destaca su uso en dispositivos electrónicos y en la terapia fotodinámica del cáncer. A continuación mencionamos algunas de sus propiedades: color intenso, actividad rédox, gran estabilidad al ataque químico, estables a temperaturas altas (más de 500 °C en vacío) y a la luz, en su mayoría carecen de toxicidad y son sensibles a la presión. También presentan actividad óptica y fenómenos luminiscentes (fotoluminiscencia, electroluminiscencia, termoluminiscencia) [8,9, 10].

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

El estudio está dirigido al desarrollo y comprensión de aspectos fundamentales que incluyen la transferencia electrónica a través de enlaces o a través del espacio entre un donador y un aceptor. A futuro estos estudios permitirán aplicarse a sistemas moleculares, supramoleculares y poliméricos, así como mesofases líquidas cristalinas basadas en nuevas ftalocianinas, de carácter tanto donador como aceptor de electrones, capaces de generar estados de separación de cargas, de vida media suficientemente alta, para aplicaciones en celdas solares orgánicas.

## 2. Parte experimental

En el centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores de la BUAP, se han estado investigando desde hace varios años nuevos métodos para síntesis, usando fuentes alternativas de calentamiento como son las microondas y la energía solar.

Tanto el método de microondas como el calentamiento con energía solar ha dado muy buenos resultados, en tiempo y en rendimiento, aunque el método por microondas da mejores resultados obteniéndose materiales más cristalinos y puros.

La síntesis de la ftalocianina libre se realizó por dos formas de calentamiento: usando el calentamiento por microondas, y el calentamiento por energía solar.

El calentamiento por microondas es el siguiente.

Usando la relación estequiométrica para la síntesis de ftalocianinas, se mezclan 5 gr. (0.01426 moles) de cloruro de sodio o alguna otra sal metálica con 7.3 gr. (0.5704 moles) de dicianobenceno la mezcla se coloca en un matraz de bola de 250 ml. y se adicionan 100 ml. de quinoleína (destilada previamente). El matraz es conectado a un refrigerante que se encuentra instalado en el sistema de reacción en un horno de microondas convencional con atmósfera inerte. Se procede a calentar la mezcla de reacción hasta observar un cambio de coloración (se obtiene una coloración azul-verdosa intensa). El proceso de calentamiento dura aproximadamente 5 min. La temperatura alcanzada fue de 237 °C. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción ya fría se filtra y se le añade metanol para que el filtrado sea más rápido, y se sigue agregando metanol para lavarla hasta que se observe transparente el disolvente. Se deja secar a temperatura ambiente y se caracteriza por espectroscopia Infrarroja y UV-Vis. El horno usado es de la marca Goldstar, adaptado con un sistema de reflujo y atmósfera inerte.

El método de calentamiento con energía solar es el siguiente.

Usando la relación estequiométrica para la síntesis de ftalocianinas, se mezclan 5 gr. (0.01426 moles) de cloruro de sodio o alguna otra sal metálica con 7.3 gr. (0.5704 moles) de dicianobenceno la mezcla se coloca en un matraz de bola de 100 ml. El matraz se coloca en el soporte adaptado al concentrador solar, y se pone a girar para que se agite por medio del giro,

se ajusta la lente para que el matraz quede en el foco de esta, se abre la persiana para que entre la luz solar y se lleve a cabo el calentamiento por espacio de 3 min.

La limpieza de los sustratos se hizo de forma típica: Eliminando: Grasas en la superficie Óxido nativo superficial Compuestos orgánicos Y Compuestos inorgánicos (ver apéndice A). Después se realizó el depósito de las películas.

Considerando la insolubilidad de la ftalocianina libre en disolventes convencionales, el depósito se hizo por medio de sublimación en una evaporadora marca EDWARDS Auto 306 en vacío entre  $3.0 \times 10^{-5}$  y  $1.6 \times 10^{-5}$  torr aplicando una corriente entre 4 y 5.5 amperes.

El espesor de las películas se midió con un perfilómetro marca TENCOR INSTRUMENTS ALPHA STEP 200.

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

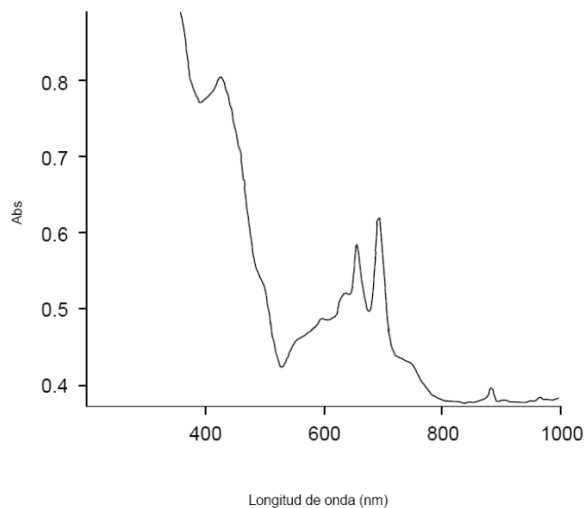


Fig. 1. Espectro de UV-vis de la ftalocianina libre, el cuál muestra los dos picos característicos a las  $\lambda$ s de 632 y 692 nm.

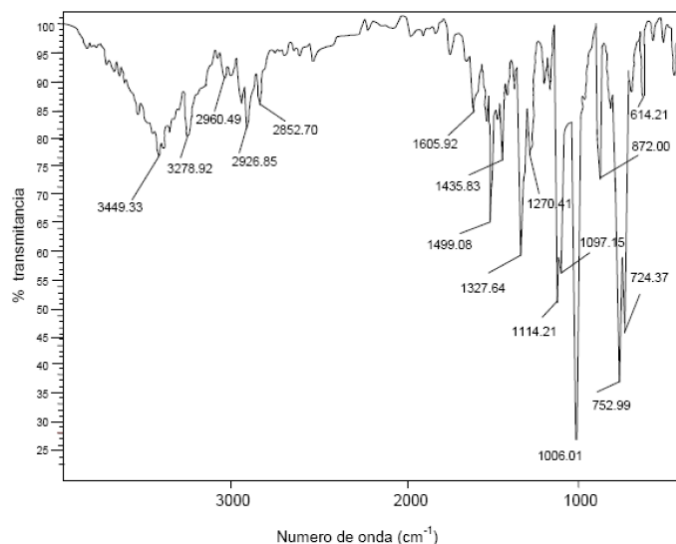


Fig. 2. Espectro de IR de la ftalocianina libre, aquí se observa el pico característico de la ftalocianina el cual se presenta en 1006 que es la amina aromática secundaria.

La espectrometría de masas muestra que para el ion molecular de la ftalocianina libre ( $H_2Pc$ ) que aparece en 510-512  $m/z$  con una intensidad relativa de 4 % corresponde a la masa total del mismo compuesto. Posteriormente se observa que se fragmenta la molécula con pérdida de dos grupos *nitrilo* observándose una señal en 460  $m/z$ , además en una secuencia se obtiene una señal correspondiente a la masa del ion molecular de la especie ftalonitrilo en 144 - 146  $m/z$ , con una intensidad relativa del 100%.

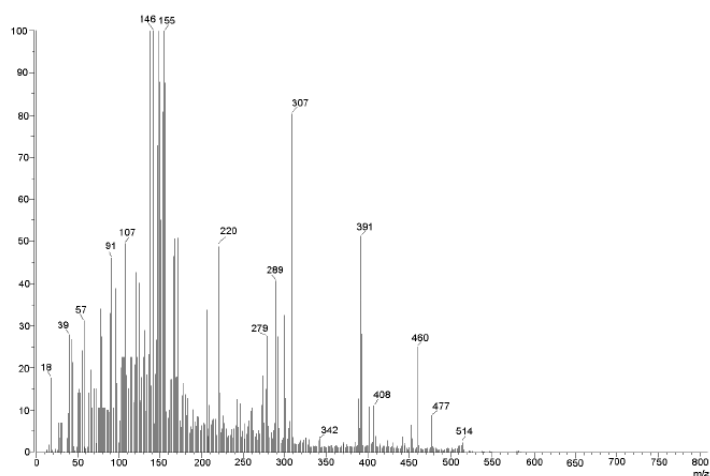


Fig. 3. Espectro de masas de la ftalocianina libre muestra el ion molecular de la ftalocianina libre ( $H_2Pc$ ) que aparece en 510-512  $m/z$  con una intensidad relativa de 4 %.

### 3.4. Luminiscencia

Los espectros de emisión luminiscente se obtuvieron con el equipo de luminiscencia que fue armado en el del Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, y que usa un laser Yag – Nd como fuente de excitación, y este fue calibrado usando materiales inorgánicos convencionales, comparando los espectros de dichos materiales con los que da en un espectrofluorómetro para dichos materiales observándose que son similares en ambos aparatos.

La muestra de ftalocianina libre (H<sub>2</sub>Pc) se excito a una  $\lambda = 632$  nm presenta una banda cercana a 700 nm que varía en intensidad conforme varía la temperatura, notándose que a 300 K es muy pequeña (curva color verde) y en el intervalo aproximado entre 800 y 1100 nm se observa una curva con un máximo en 926 nm, a 30 K el pico cercano a 700 nm es un poco más grande que a 300 K pero también se observa que se descompone en 2 máximos que se incrementan en intensidad (curva color morado).

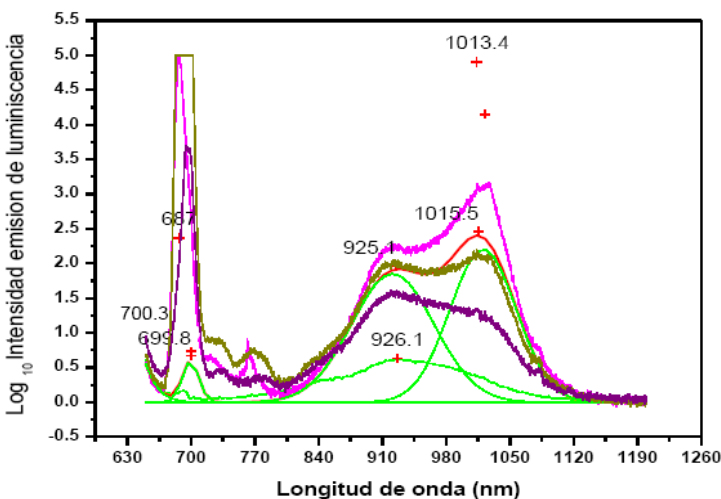
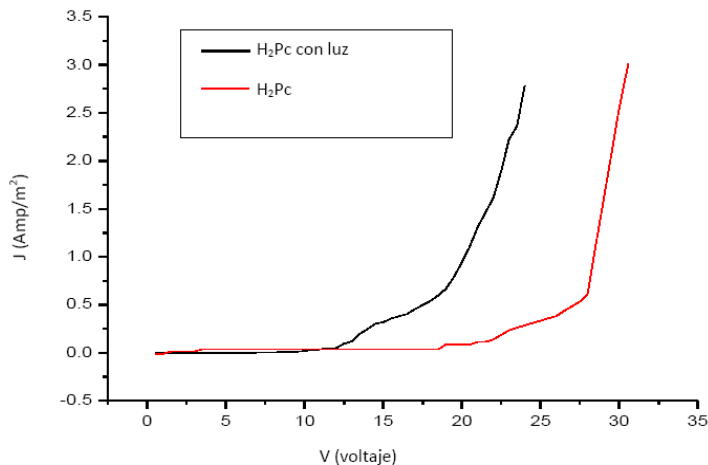


Fig. 4. Espectro de luminiscencia de la ftalocianina libre a diferentes temperaturas, notándose que a 300 K la intensidad de emisión es muy pequeña con unos picos en 689 y en 926 nm (curva color verde), y a 30 K es un poco más grande que a 300 K, donde el pico en 689 crece mucho pero todavía es pequeña (curva color morado), incrementándose conforme aumenta la temperatura, y a 130 K el pico en 689 crece tanto que se satura y ya no se nota como pico, en estas curvas se observan dos picos, uno a 925 y otro a 1015 nm (curva color café).



Curvas J-V de la ftalocianina libre (H<sub>2</sub>Pc)

Fig. 5. En esta gráfica se muestra la conducción más rápida cuando hay luz que cuando está en la oscuridad.

#### 4. CONCLUSIONES

4.1. La obtención de la ftalocianina libre se llevo a cabo por ambos métodos como se comprueba con los análisis de UV- vis, Infrarrojo y masas.

4.2. La película de ftalocianina muestra luminiscencia en el visible y en el IR cercano, pero hacen falta más estudios debido a que los espectros que se observan en la literatura y que fueron hechos con un espectrofluorómetro son muy diferentes a los que obtuvimos, esto puede ser debido a que la energía de excitación es mucho más grande con el espectrofluorómetro que con el aparato de luminiscencia (de 1 ev. a 5 ev.). Y con mayor excitación puede alcanzar niveles mayores que con el aparato de luminiscencia y estos niveles menores no sean detectados, o también a la ftalocianina usada, ya que ellos no reportan si la obtuvieron o la compraron.

4.3. La película de ftalocianina muestra una mejor conducción cuando se expone a la luz que cuando esta sin luz. La razón de esto puede ser que la luz aumenta la energía de los electrones y provoca que estos se muevan en los enlaces  $\pi$  ( $\pi$ ) de unas moléculas a otras cuando se les aplican voltajes.



## 5. Referencias

- [1] Scientific American, July 1995.
- [2] Bradley, R.S., Grace, J.D. and Munro, Electrical conductivity of phthalocyanine and copper phthalocyanine under high pressure. D.C. (1962). Transactions of the Faraday Society, 58, 776-83.
- [3] S. F. Alvarado, L. Rossi, P. muller, P. F: Seidler, and W. Riess. STM-excited electroluminescence and spectroscopy on organic materials for display applications. (C) 2001 IBM.
- [4] Geert Olbrechts a, Kurt Wostyn a, Koen clays a, Andre persons, Seok Ho Kang e, Kimoon Kim. Multiphoton fluorescence free hyperpolarizabilities of subphthalocyanines. Chemical Physics Letters 308 1999 173-175.
- [5] Jun-Hong Chou, Margaret E. Kosal, Hari Singh Nalwa, Neal A. Rakow, and Kenneth S. Suslick. Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins to Materials Chemistry. From The Porphyrin Handbook, Kadish K.; Smith K.; Guillard R., ed.; Academic Press: New York, 2000; vol. 6, ch. 41, pp. 43-131.
- [6] Jérôme Brunet, Jean Paul Germain, Alain Pauly, and Jean-Pierre Blanc. Comparisons Between NO<sub>2</sub>-and O<sub>3</sub>-Sensing Properties of Phthalocyanines and n-InP Thin Films in Controlled and Noncontrolled Atmospheres. IEEE SENSORS JOURNAL, VOL. 4, NO. 6, DECEMBER 2004 735 ô.
- [7] A Arshak, S. Zleetni and K Arshak.  $\gamma$ -radiation Sensor Using Optical and Electrical Properties of Manganese Phthalocyanine (MnPc) Thick Film. Sensors 2002, 174-184. sensors ISSN 1424-8220. © 2002 by MDPL.
- [8] R. D. Gould and T. S. Shafai. Conduction in lead phthalocyanine thin films with aluminium electrodes. Superficies y Vacío 9, 226-229, Diciembre 1999.
- [9] José L. Sosa Sánchez, Alberto Galindo, Dino Gnecco, Sylvain Bernes, George R. Fern, Jack Silver, Arturo Sosa-Sánchez and Raúl G. Enriquez. Synthesis and characterization of a new (phthalocyaninato)bis(carboxilate) silicon(IV) compound with increased solubility. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines 2002, 6, 198-202.
- [10] Hiram I. Beltrán, Raquel Esquivel, Arturo Sosa-Sánchez, José L. Sosa-Sánchez, Herbert Höpfl, Victor Barba, Norberto Farfán, Monica Galicia Garcia, Octavio Olivares-Xometl, and Luis S. Zamudio-Rivera. Microwave Assisted Stereoselective Synthesis of Cis- Substituted TinIV Phthalocyanine Dicarboxilates. Application as Corrosion Inhibitors. Inorg. Chem. 2004, 43, 3555-3557.
- [11] Gould, R.D., (1985). DC electrical measurements on evaporated thin-films of copper phthalocyanine. Thin solid films, 125, 63-69.
- [12] Gould, R.D. and Shafai, T.S Conduction in lead phthalocyanine films with aluminium electrodes.. Thin solid films, 373, 89-93.
- [13] Wright J. D., Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties. (1989). Progress in Surface Science, 31, 1-60
- [14] Vissenberg, M.C.J.M., Opto-Electronic Properties of Disordered Organic Semiconductors. Disertación Doctoral, Leiden University, Leiden Holanda.
- [15] Simmons, J. G., Conduction in thin dielectric films. J. Phys. D, 4, 613

[16] Stallinga, P Theory and electrical characterization of organic semiconductors, Universidad de Algarbe, P.S., Faro, October 2001, Review February 2004.