



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**INCORPORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS DE NUEVOS DERIVADOS DE BENZOTIADIAZOL
(BTD)**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

LUZ MARÍA JANINE FLORES ROMERO



MÉXICO, CDMX.

AÑO: 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Luis Miguel Trejo Candelas**
VOCAL: **Profesor: Rodolfo Álvarez Manzo**
SECRETARIO: **Profesor: María del Pilar Carreón Castro**
1er. SUPLENTE: **Profesor: José Oscar Humberto Pérez Díaz**
2° SUPLENTE: **Profesor: Zurisadai Padilla Gómez**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE
NANOPELÍCULAS DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE
RADIACIONES Y RADIOQUÍMICA DEL INSTITUTO DE CIENCIAS
NUCLEARES DE LA UNAM**

ASESOR DEL TEMA: DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO

SUPERVISOR TÉCNICO: DRA. VIOLETA ÁLVAREZ VENICIO

SUSTENTANTE: LUZ MARÍA JANINE FLORES ROMERO

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Al Instituto de Ciencias Nucleares por brindarme todas las facilidades para el desarrollo de este proyecto.

A la Facultad de Química de la UNAM.

A todos mis profesores por mi formación académica y personal.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN206018, por el soporte económico para la realización de este proyecto y por la beca otorgada.

A la Dra. María del Pilar Carreón Castro por su asesoría para la realización de este trabajo.

A los Miembros del Jurado, Dres. Luis Miguel Trejo Candelas y Rodolfo Álvarez Manzo, por sus valiosas contribuciones.

A la Dra. Violeta Álvarez Venicio y al Dr. Rafael Omar Arcos Ramos por su apoyo técnico.

A la Dra. Margarita Rivera del Instituto de Física por el apoyo en la caracterización de AFM y SEM de los compuestos empleados para este trabajo.

A M. en C. Manuel Aguilar Franco, M. en C. Jaqueline R. D. Cañetas Ortega y el Arq. Diego Quiterio Vargas del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física por los estudios de AFM y SEM.

Al Técnico Martín Cruz Villafañe de la Unidad de Cómputo y Seguridad Informática, por todo el apoyo y soporte técnico recibido en esta área.

A la Mtra. María Magdalena Sierra y a la Lic. Yolsy Gamboa de la Unidad de Biblioteca e Información del ICN por el apoyo en la búsqueda bibliográfica para este trabajo.

ÍNDICE

GLOSARIO	ix
Introducción.....	1
Capítulo I.....	3
Antecedentes.....	3
1.1 Derivados de Benzotiadiazol (BTD)	4
1.2 Formación de Películas Delgadas.....	9
1.2.1 Evaporación.....	9
1.2.2 DIP-COATING	9
1.2.3 Spin-Coating	10
1.2.4 Langmuir-Blodgett (LB).....	10
1.2.4.1 Monocapas de Langmuir	12
1.2.4.2 Isoterma presión superficial – área molecular	12
1.2.4.3 Histéresis.....	13
1.2.4.4 Película de Langmuir- Blodgett.....	14
1.2.4.5 Tipos de depósitos	15
1.3 Técnicas de caracterización de películas delgadas	16
1.3.1 Espectroscopía de absorción Ultravioleta Visible	16
1.3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	16
1.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	17
CAPÍTULO II.....	19
2.1 Justificación del Trabajo	19
2.2 Objetivos	20
2.2.1 Objetivo General	20

2.2.2 Objetivos Particulares	20
CAPÍTULO III	21
Desarrollo experimental	21
3.1 Compuestos orgánicos utilizados.....	21
3.2 Disolventes utilizados.....	22
3.3 Equipos Empleados	22
Preparación del equipo KSV-5000	23
3.4 Condiciones experimentales	24
3.4.1 Películas Langmuir	24
Isotermas e Histéresis	24
CAPÍTULO IV	25
Resultados	25
4.1 Formación de películas LB de los derivados de BTD.....	25
4.1.1 Isotermas de los derivados de BTD	25
Histéresis de los derivados de BTD	33
Películas Langmuir- Blodgett de los derivados de BTD.....	40
Caracterización de las películas de los derivados de BTD	42
Espectroscopia UV-Visible.....	42
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	44
Microscopía de fuerza atómica (AFM)	48
CAPÍTULO VI.....	52
CONCLUSIONES	52
REFERENCIAS.....	54
Anexo	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura del Benzotiadiazol (BTD).....	5
Figura 1.2 Ejemplos de derivados de BTD con arquitectura D-A-D.	5
Figura 1.3 Teñido selectivo de ADN con derivados de BTD	7
Figura 1.4 Proyecciones del arreglo cristalino del 4,7-dibromobenzotiadiazol.	8
Figura 1.5 Representación esquemática de la formación de una película delgada mediante recubrimiento por centrifugación.	10
Figura 1.6 Representación de la cuba de Langmuir. Incluye las dos barreras móviles, el plato de Wilhelmy, un sustrato y un dipper de control.	11
Figura 1.7 Representación esquemática de una monocapa de Langmuir.	12
Figura 1.8 Gráfica de una isoterma de presión superficial en función del área molecular.	13
Figura 1.9 Representación de la formación de la histéresis (compresión y descompresión).	14
Figura 1.10 Diagrama general de la transferencia de una monocapa sobre un sustrato sólido.	15
Figura 1.11 Tipos de depósito de películas LB.....	15
Figura 1.12 Representación del equipo de microscopía de fuerza atómica (AFM).	17
Figura 1.13 Representación del equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) ...	18
Figura 3.1 Representación del equipo de Langmuir-Blodgett (LB).....	23

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen 4.1 Derivados de BTD (a. sólido, b. disolución, c. películas Langmuir-Blodgett (LB), d. películas por Spin-Coating (SC)).....	41
Imagen 4.2 Película LB del compuesto BTD 1 a 4000 y 16000 KV respectivamente.	44
Imagen 4.3 Película SC del compuesto BTD-1 a 4000 y 16000 KV respectivamente.....	44
Imagen 4.4 Película LB del compuesto BTD 2 a 4000 y 16000 KV respectivamente.	45
Imagen 4.5 Película SC del compuesto BTD 2 a 4000 y 16000 KV respectivamente.....	45
Imagen 4.6 Película LB del compuesto BTD 4 a 4000 y 16000 KV respectivamente.	46
Imagen 4.7 Película SC del compuesto BTD 3 a 4,000 y 16,000 KV respectivamente...	46
Imagen 4.8 Película LB del compuesto BTD 4 a 4000 y 16000 KV respectivamente.	47
Imagen 4.9 Película SC del compuesto BTD 4 a 4,000 y 16,000 KV respectivamente....	47

Imagen 4.10	Película LB del compuesto BTD 1 (1 capa) a 10 y 5 μm respectivamente.	48
Imagen 4.11	Película SC del compuesto BTD 1 a 10 y 5 μm respectivamente.	48
Imagen 4.12	Película LB del compuesto BTD 2 (1 capa) a 10 y 5 μm respectivamente.	49
Imagen 4.13	Película SC del compuesto BTD 2 a 10 y 5 μm respectivamente.	49
Imagen 4.14	Película LB del compuesto BTD 3 (1 capa) a 10 y 5 μm respectivamente. .	50
Imagen 4.15	Película SC del compuesto BTD 3 a 10 y 5 μm respectivamente.	50
Imagen 4.16	Película LB del compuesto BTD 4 (1 capa) a 10 y 5 μm respectivamente. .	51
Imagen 4.17	Película SC del compuesto BTD 4 a 10 y 5 μm respectivamente.	51

ÍNDICE DE TABLAS Y GRÁFICOS

Tabla 1. 1.	Valores de la banda prohibida para diferentes tipos de materiales.	3
--------------------	---	---

Tabla 3.1	Compuestos orgánicos utilizados.	22
------------------	---------------------------------------	----

Tabla 4. 1	Condiciones de depósito para los compuestos BTD 1, BTD 2, BTD 3, BTD 4 de una capa.	40
-------------------	--	----

Tabla 4.2	Datos de absorción UV-Vis de los derivados de BTD	42
------------------	---	----

Gráfica 4.1	Isoterma del compuesto BTD 1 (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 100 $[\mu\text{L}]$	26
--------------------	---	----

Gráfica 4.2	Isoterma del compuesto BTD 1 (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 150 $[\mu\text{L}]$	26
--------------------	---	----

Gráfica 4.3	Isoterma del compuesto BTD 1 (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 200 $[\mu\text{L}]$	27
--------------------	---	----

Gráfica 4.4	Isoterma del compuesto BTD 2 (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 100 $[\mu\text{L}]$	28
--------------------	---	----

Gráfica 4. 5	Isoterma del compuesto BTD 2 (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 150 $[\mu\text{L}]$	28
---------------------	---	----

Gráfica 4.6	Isoterma del compuesto BTD 2 (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 200 $[\mu\text{L}]$	29
--------------------	---	----

Gráfica 4.7	Isoterma del compuesto BTD 3 (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 100 $[\mu\text{L}]$	30
--------------------	---	----

Gráfica 4.8 Isoterma del compuesto BTD 3 (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 150 [μL].	30
Gráfica 4.9 Isoterma del compuesto BTD 3 (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 200 [μL].	31
Gráfica 4.10 Isoterma del compuesto BTD 4 (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 100 [μL].	32
Gráfica 4.11 Isoterma del compuesto BTD 4 (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 150 [μL].	32
Gráfica 4.12 Isoterma del compuesto BTD 4 (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 200 [μL].	33
Gráfica 4.13 Histéresis del compuesto BTD 1 a una presión de 30 [mN/m].	34
Gráfica 4.14 Histéresis del compuesto BTD 1 a una presión de 20 [mN/m].	34
Gráfica 4.15 Histéresis del compuesto BTD 2 a una presión de 30 [mN/m].	35
Gráfica 4.16 Histéresis del compuesto BTD 2 a una presión de 15 [mN/m].	36
Gráfica 4.17 Histéresis del compuesto BTD 3 a una presión de 30 [mN/m].	37
Gráfica 4.18 Histéresis del compuesto BTD 3 a una presión de 20 [mN/m].	37
Gráfica 4.19 Histéresis del compuesto BTD 4 a una presión de 15 [mN/m].	38
Gráfica 4.20 Histéresis del compuesto BTD 4 a una presión de 20 [mN/m].	39
Gráfica 4.21 Espectros de absorbanza de los derivados de BTB (a. en CHCl ₃ , c películas delgadas LB, d. películas delgadas SC). b. Fluorescencia en CHCl ₃ .	43

GLOSARIO

AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
BTD	Benzotriazol
Conducción	Banda formada por los orbitales moleculares vacíos
CVD	Chemical vapor deposition
EA	Afinidad Electrónica
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IP	Potenciales de ionización
L	Langmuir
LB	Langmuir-Blodgett
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OLED	Diodo orgánico de emisión de luz
PVD	Physical Vapor Deposition
RT	Razón de Transferencia
SC	Spin-Coating
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
Valencia	Banda ocupada por los orbitales moleculares con los electrones de valencia
λ	Longitud de onda
ξ	Coefficiente de extinción molar

Introducción

En la actualidad, se han desarrollado diversos dispositivos optoelectrónicos constituidos por semiconductores orgánicos debido a que resultan más versátiles, baratos, durables, flexibles y con consumos de energía bajos en comparación con materiales inorgánicos tradicionales. En este sentido, el uso de semiconductores orgánicos con sistemas π -conjugados extendidos ha resultado de gran utilidad en el perfeccionamiento de dispositivos optoelectrónicos.

En particular, el desarrollo de materiales semiconductores basados en moléculas orgánicas de bajo peso molecular con arquitecturas moleculares donador- π -aceptor (D- π -A), ha demostrado disminuir de forma eficiente las brechas energéticas HOMO/LUMO y valencia/conducción. Uno de los métodos más utilizados para lograr este objetivo, consiste en la modificación estructural de entidades orgánicas discretas; particularmente, a partir del diseño de sistemas π -conjugados extendidos utilizando compuestos orgánicos heterocíclicos.

Entre la gran variedad de compuestos orgánicos heterocíclicos, los derivados de benzotiadiazol (BTD) presentan muchas características deseables para ser utilizados como bloques de construcción de materiales semiconductores; entre las que podemos destacar: una alta afinidad electrónica, presentan perfiles extensos de absorción y emisión, cuentan con amplios desplazamientos de Stokes, muestran respuesta luminiscente de gran intensidad, generalmente exhiben una alta estabilidad térmica, además de que producen arreglos cristalinos ordenados (a través de interacciones heteroátomo-heteroátomo y de apilamiento- π) ya sea en forma de monocristal o en películas delgadas [1-6].

Dentro de este contexto, en nuestro grupo de investigación se desarrolló una familia de derivados de BTD con forma de mancuerna, a partir de unidades moleculares fácilmente disponibles, utilizando el criterio de interdigitación para controlar el auto-ensamble de estos bloques de construcción en estado sólido. Los perfiles de absorción de estos derivados en solución resultaron relativamente insensibles a la

naturaleza de los grupos voluminosos a los extremos, manteniéndose presente las propiedades fotofísicas del núcleo de BTD. [7].

Debido a que los derivados de BTD reportados presentan diversas características deseables para el desarrollo de materiales semiconductores, como accesibilidad sintética, procesabilidad en disolución, propiedades foto-físicas adecuadas, así como un auto-ensamble ordenado en estado sólido a través de enlaces de hidrógeno en combinación con apilamiento- π ; en la presente tesis, se realizó la formación y caracterización de películas delgadas empleando dos diferentes métodos de depósito, con el propósito de evaluar sus propiedades electrónicas y la morfología en estado sólido, para así determinar su posible comportamiento semiconductor.

Capítulo I

Antecedentes

Durante la última década, el desarrollo de moléculas orgánicas pequeñas con arquitecturas moleculares *push-pull* (donador-sistema- π conjugado-aceptor) como unidades de repetición de materiales poliméricos o de sistemas aislados discretos ha demostrado disminuir de manera eficiente las brechas energéticas HOMO/LUMO y valencia/conducción en materiales semiconductores; generalmente, a partir de la combinación de fragmentos electro-donadores [tiofeno, benzoditiofeno (BDT), ditienosilol (DTS), indacenoditiofeno (IDT), silafluoreno (SFL), fluoreno (FL), carbazol (CZ), entre otros, con fragmentos electro-aceptores [benzo[c]-1,2,3-tiadiazol (BTD), dicetopirrolopirrol (DPP)], a través de sistemas π -conjugados [8-10].

Un material en estado sólido se caracteriza por ordenar sus estados electrónicos en bandas de energía, creando así una brecha energética entre la banda totalmente poblada de electrones (banda de valencia) y la banda totalmente vacía de electrones (banda de conducción). [11] Los materiales desde el punto de vista eléctrico se clasifican en tres grupos: conductores, semiconductores y aislantes, respecto a la diferencia de energía entre las bandas de valencia y banda de conducción, esta energía será grande cuanto más aislante sea un material y más pequeña cuanto más carácter conductor tenga (Tabla 1.1)

MATERIAL	BRECHA ENERGÉTICA (eV)
CONDUCTOR	<1.0
SEMICONDUCTOR	1.0-3.5
AISLANTE	>3.5

Tabla 1. 1. Valores de la banda prohibida para diferentes tipos de materiales.

Los materiales semiconductores presentan movilidades de carga no tan efectivas como en los materiales conductores. Sin embargo, las movilidades de carga que presentan los convierte en materiales de elección para el desarrollo de aplicaciones electrónicas como es en el caso del silicio (Si). [12]

De manera general, los materiales orgánicos maximizan los contactos atractivos de Van der Waals para poder disminuir sus brechas energéticas, así como favorecer interacciones más fuertes entre los portadores de carga y la red del material. Es por ello, que las propiedades de conducción de estos materiales abarcan el intervalo de conductores a aislantes, presentando la mayoría de estos un carácter semiconductor [13]. Los semiconductores orgánicos suelen estar basados en sistemas π -conjugados, ya que esto permite la deslocalización de los electrones- π en todos los orbitales-p de la molécula [14]. Conforme crece el sistema π -conjugado (hasta formar un sistema electrónico unidimensional), la brecha energética entre las bandas de valencia y conducción se vuelve más estrecha, lo cual permite un comportamiento semiconductor favoreciendo que los procesos de transporte de carga sean más eficientes. Por lo anterior, el orden de largo alcance es un requisito indispensable para favorecer la comunicación electrónica y un transporte de carga eficiente en sistemas π -deslocalizados basados en moléculas orgánicas [15].

1.1 Derivados de Benzotiadiazol (BTD)

Durante el desarrollo de materiales orgánicos con propiedades semiconductoras, se ha encontrado que, al modificar la estructura básica de compuestos orgánicos heterocíclicos, es posible modular las características electrónicas, ópticas y estructurales que estos presentan. Es por ello, que, durante la última década, se han diseñado diversos bloques de construcción heterocíclicos con arquitecturas *push-pull*, ya que esto ha probado mejorar el transporte de carga (huecos y electrones), así como el desempeño y conversión dentro del dispositivo.

Una familia de compuestos orgánicos heterocíclicos que ha recibido mucha atención en años recientes son los derivados de benzotiadiazol (BTD); lo anterior debido a sus propiedades fotofísicas, así como a su extensa actividad biológica (antiviral, antibacterial, fungicida, y regulador de crecimiento vegetal) [16-20]. El núcleo de benzotiadiazol consiste en la fusión de un anillo de benceno con un tiadiazol (Figura 1.1), la presencia del átomo de azufre le confiere diversas propiedades físicas, químicas y supramoleculares de gran interés.

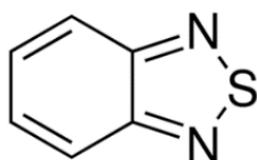


Figura 1.1 Estructura del Benzotiadiazol (BTD)

Generalmente, los derivados de BTD presentan altos potenciales de ionización (IP) y de afinidad electrónica (EA), que, en combinación con su respuesta luminiscente de gran intensidad, los vuelve candidatos promisorios para su uso en aplicaciones de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs). Debido a esto, diversos derivados de BTD se han utilizado en combinación con sistemas π -conjugados tipo *push-pull* con el objetivo de incrementar y modular sus propiedades foto-físicas (Figura 1.2).

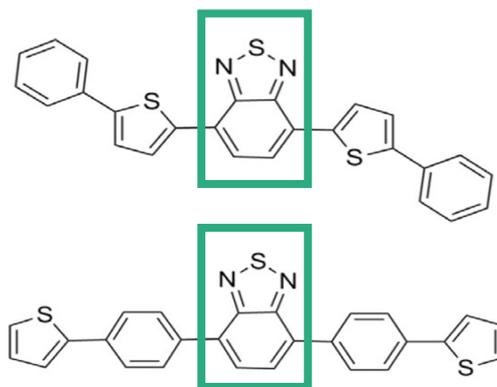


Figura 1.2 Ejemplos de derivados de BTD con arquitectura D-A-D.

Entre las propiedades fotofísicas más importantes encontradas en diversos derivados de BTB podemos destacar a las siguientes [21-23]:

1. Son fluoróforos eficientes y estables aún en estado excitado.
2. El núcleo de BTB tiene una fuerte capacidad de atracción de electrones, lo cual facilita procesos de estabilización de transferencia molecular de carga (ICT).
3. Los derivados de BTB tienen altas propiedades de polarización, lo cual favorece interacciones intermoleculares en fases agregadas (interacciones π - π y entre heteroátomos).
4. Típicamente muestran emisiones azules brillantes en bioimagen celular (Imagen 1.3).
5. Los derivados de BTB pueden ser almacenados (sólidos o en disolución) durante períodos prolongados a temperatura ambiente.
6. Generalmente se excitan en la región del Visible e infrarroja cercana, permitiendo manejar la intensidad de láser a niveles mínimos para evitar incrementos de temperatura, alteraciones de la morfología, y de señales del ruido.
7. Es posible modular las propiedades foto-físicas del núcleo de BTB mediante la funcionalización o extensión del sistema π -conjugado con grupos electro-donadores o electro-aceptores.

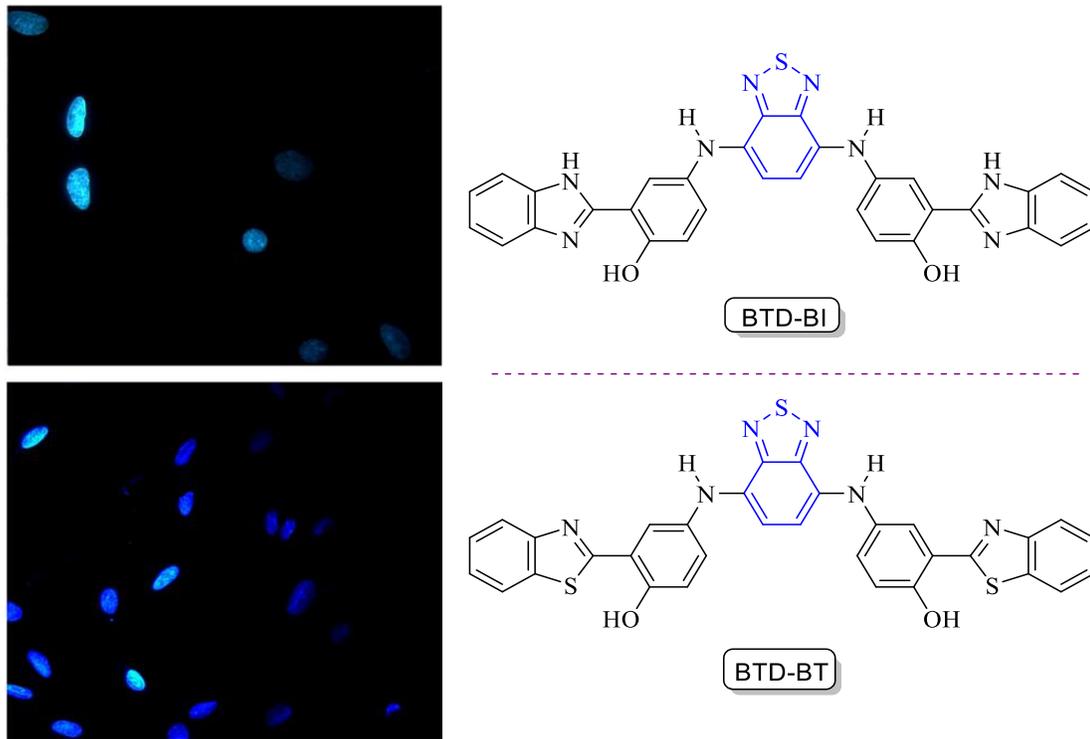


Figura 1.3 Teñido selectivo de ADN con derivados de BTD

Una característica de gran relevancia que han mostrado los derivados de BTD es la obtención de arreglos supramoleculares π -apilados, un aspecto de especial relevancia para mejorar la comunicación electrónica intermolecular en semiconductores orgánicos en estado sólido. Particularmente, se reportó que la estructura cristalina del 4,7-dibromobenzotiadiazol establece interacciones dominantes del tipo $S \cdots N$ y $S \cdots \pi$, los cuales en combinación con enlaces de halógeno $Br \cdots Br$ favorecen la formación de un arreglo supramolecular π -apilado (Figura 1.4); este tipo de interacciones a su vez favorecen flexibilidad y elasticidad dentro de la estructura cristalina. Analizando la estructura cristalina de este derivado, se determinó que las distancias de enlace $-C-C-$ eran más cortas de lo habitual, lo que infiere el carácter quinoide de este heterociclo. Esta característica estructural del anillo de BTD, permite que al introducir diferentes funcionalidades

(donador y/o aceptor) sea posible extender la longitud del sistema π -conjugado, así como para modificar las propiedades electrónicas del heterociclo [24].

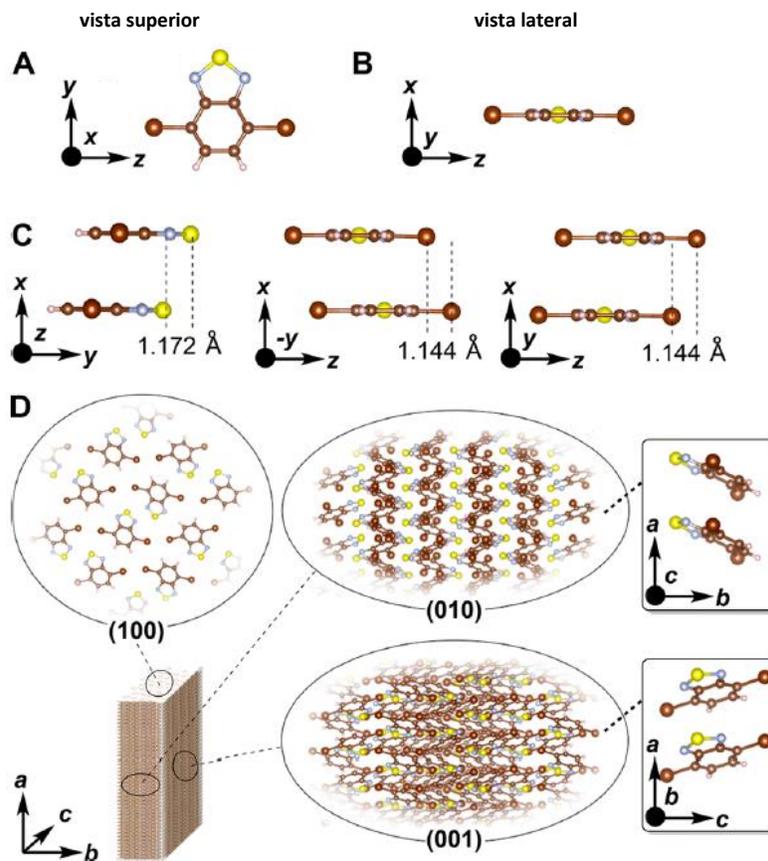


Figura 1.4 Proyecciones del arreglo cristalino del 4,7-dibromobenzotriazol.

1.2 Formación de Películas Delgadas

Las películas delgadas son estructuras sólidas de dos dimensiones, del orden de nanómetros que inciden sobre un soporte o base llamado sustrato. Estas deben de ser químicamente estables, de espesor uniforme y buena adhesión del sustrato. Las películas delgadas se forman mediante diversos métodos, entre los que se encuentran: Langmuir-Blodgett (LB), Spin-Coating (SC), Evaporación física y química, por mencionar las más comunes.

1.2.1 Evaporación

El depósito por evaporación es un proceso que consiste en generar un vapor del material ya sea por ebullición o sublimación, el vapor generado se transporta desde su fuente hasta la superficie del sustrato donde se condensará para formar una película sólida. [25]

El depósito por evaporación puede ser mediante dos métodos diferentes: PVD (Physical Vapor Deposition), donde el material se vaporiza y posteriormente se condensa sobre el sustrato para así obtener películas con espesores en el intervalo de pocos nanómetros a cientos de nanómetros; o por CVD (Chemical Vapor Deposition), donde el material se vaporiza para que este reaccione sobre la superficie del sustrato.

1.2.2 DIP-COATING

El depósito por inmersión es una de las técnicas más comunes para formar películas delgadas de compuestos; esta consiste en la inmersión de un sustrato en una disolución para luego ser retirado a una velocidad definida (en condiciones

controladas de presión y temperatura). Posterior al paso de extracción, se realiza un tratamiento térmico para evaporar el disolvente, para así obtener la película sólida de un grosor determinado [26].

1.2.3 Spin-Coating

En el proceso de *Spin-Coating* (recubrimiento por rotación), una pequeña cantidad de muestra disuelta se coloca sobre un torno que soporta el sustrato a utilizar; posteriormente, el torno se rota a la frecuencia deseada para esparcir el material sobre el sustrato hasta alcanzar un grosor determinado (Figura 1.5); por lo que, cuanto mayor sea la velocidad angular del centrifugado menor será el grosor de la película [27]. Sus principales ventajas son eficiencia en costos, sólo un número limitado de parámetros que tienen que ser controlados, bajo mantenimiento, facilidad de operación y adaptabilidad a una variedad de diferentes procesos.

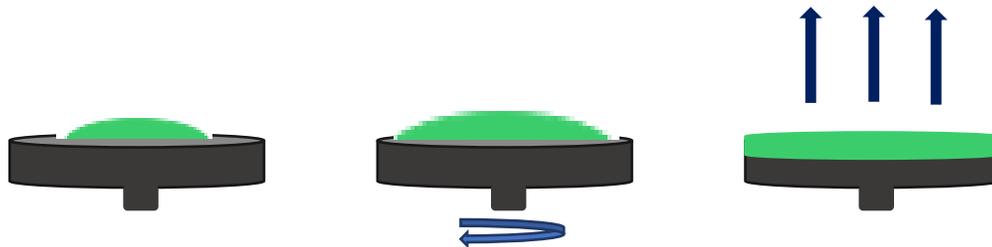


Figura 1.5 Representación esquemática de la formación de una película delgada mediante recubrimiento por centrifugación.

1.2.4 Langmuir-Blodgett (LB)

La técnica Langmuir-Blodgett (LB) permite construir películas ultradelgadas, cuyas estructuras se pueden controlar a nivel molecular; siendo posible obtener mejores ensamblajes moleculares. [28]

Esta técnica nos permite transferir la monocapa a sustratos hidrofílicos como vidrio o cuarzo, entre otros; a partir de una disolución del compuesto en algún solvente orgánico volátil inmiscible con el agua, esta disolución se puede distribuir sobre la superficie de agua contenida en la cuba de Langmuir (Figura 1.6); dicha cuba está hecha de un material hidrofóbico (teflón) y contiene una subfase de agua ultrapura, contiene además unas barreras móviles, electrobalanza con plato de Wilhelmy, las cuales controlan la presión que ejerce la monocapa formada en la interfase agua-aire [29, 30].

En los experimentos de monocapas, la presión superficial (π_{LB}) es la variable física más importante, es el análogo bidimensional de una presión y viene dada por la diferencia entre la tensión superficial del agua pura ($\gamma_{agua\ pura}$) y la tensión interfacial de la interfaz líquido-aire (γ), es decir. [31]

$$\pi_{LB} = \gamma_{agua\ pura} - \gamma \quad \text{Ecuación 1.1}$$

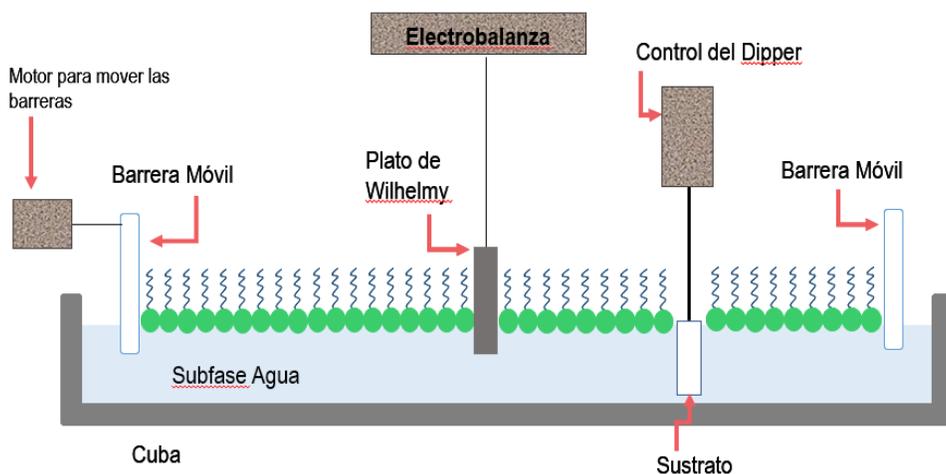


Figura 1.6 Representación de la cuba de Langmuir. Incluye las dos barreras móviles, el plato de Wilhelmy, un sustrato y un dipper de control.

1.2.4.1 Monocapas de Langmuir

Para producir monocapas de Langmuir se requiere que las moléculas sean anfifílicas, esto es, que posean dos regiones distintivas, una hidrofóbica (debida generalmente a cadenas hidrocarbonadas no polares), y una región hidrofílica (la cual generalmente contiene los grupos funcionales presentes en la molécula).

La monocapa se produce cuando una disolución de las moléculas se esparce sobre la superficie del agua (Figura 1.7), al evaporarse el disolvente se obtiene una película de espesor molecular conformada por las moléculas en cuestión, que dependiendo su estructura se distribuirán y orientarán de forma definida en la interfase agua-aire [32].

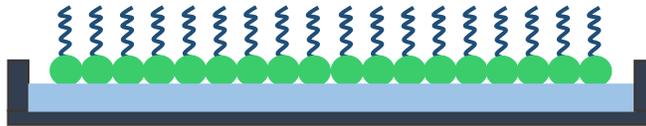


Figura 1.7 Representación esquemática de una monocapa de Langmuir.

Sobre las moléculas de un material dentro de una disolución actúan diferentes atracciones simétricas; sin embargo, en la interfase las fuerzas que actúan sobre las moléculas del material son diferentes, generando una resistencia que se ve reflejada en el aumento de la tensión superficial; la cual se define como la cantidad de energía necesaria para aumentar la superficie de un líquido por unidad de área [33].

1.2.4.2 Isoterma presión superficial – área molecular

Una isoterma presión superficial-área (Figura 1.8), es una gráfica que representa la relación entre la presión superficial observada y el área ocupada por las moléculas de la monocapa sobre la superficie de la subfase agua-aire. Se denomina isoterma

porque la compresión se realiza a temperatura constante; este gráfico es útil para describir las características de la monocapa obtenida, como: fases presentes, estabilidad, área molecular, y colapso [34-35].

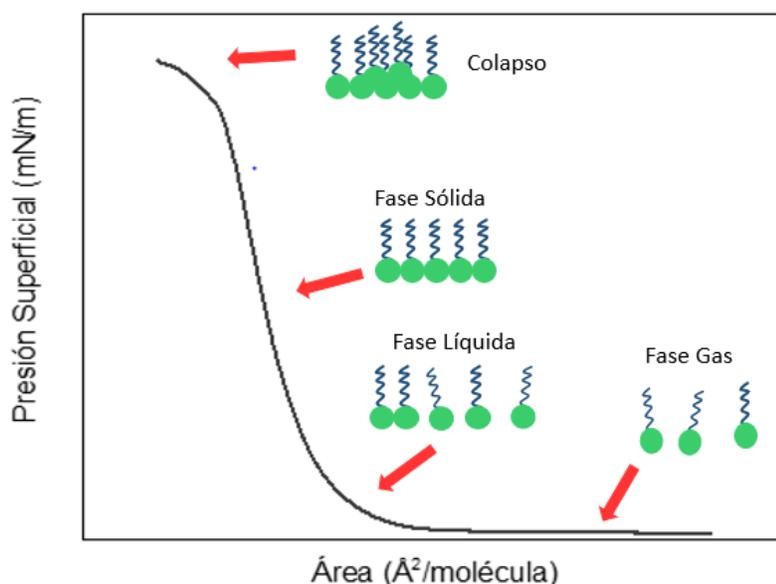


Figura 1.8 Gráfica de una isoterma de presión superficial en función del área molecular.

1.2.4.3 Histéresis

Otro parámetro útil para caracterizar una monocapa de Langmuir es la histéresis (Figura 1.9); este proceso consiste en ciclos de compresión-descompresión de la monocapa a una determinada presión superficial (la cual se define a partir de la isoterma presión superficial-área); esto con la finalidad de garantizar que en todo momento se transfiera el mismo número de moléculas sobre el sustrato [36].

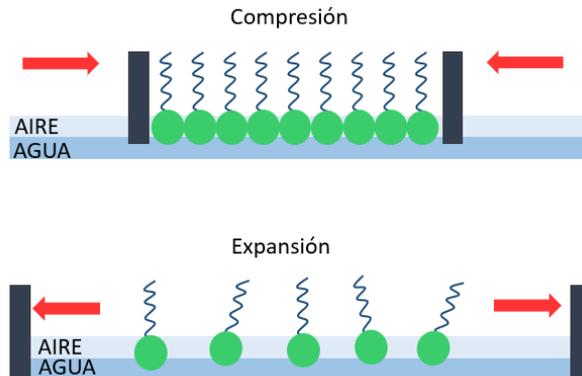


Figura 1.9

la formación de la histéresis (compresión y descompresión).

Representación de

1.2.4.4 Película de Langmuir- Blodgett

Una película de Langmuir-Blodgett se obtiene cuando las monocapas de Langmuir formadas en la interfase agua-aire se transfieren a un sustrato sólido (Figura 1.10). Dicho sustrato se sumerge verticalmente en la subfase agua, para posteriormente ser colocado por debajo de la monocapa, para así transferir esta al sustrato conforme este comienza a ser extraído [37-38].

A partir de este método, es posible formar películas delgadas con ciertas características, entre las que podemos enlistar:

- El depósito homogéneo de la monocapa en el sustrato.
- Las monocapas pueden ser depositadas sobre diferentes tipos de sustratos.
- Posibilidad de formar estructuras de multicapas.
- Control del grosor de la película.

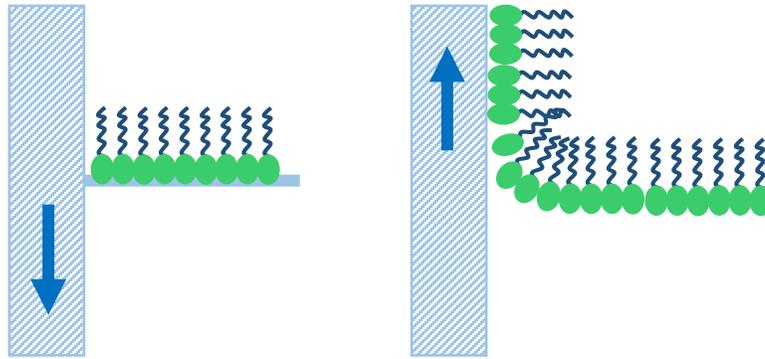


Figura 1.10 Diagrama general de la transferencia de una monocapa sobre un sustrato sólido.

1.2.4.5 Tipos de depósitos

Conforme a la naturaleza de la superficie del sustrato (hidrofílica o hidrofóbica), y el tipo de material empleado para formar la monocapa, las películas pueden obtenerse de tres tipos (Figura 11.1); en el caso de que la monocapa se deposite durante los pasajes ascendentes y descendientes, el proceso se denomina depósito Y; si la deposición solo tiene lugar durante el movimiento en dirección descendente, el proceso se conoce como depósito X; y si está en la dirección ascendente, depósito Z. [39]

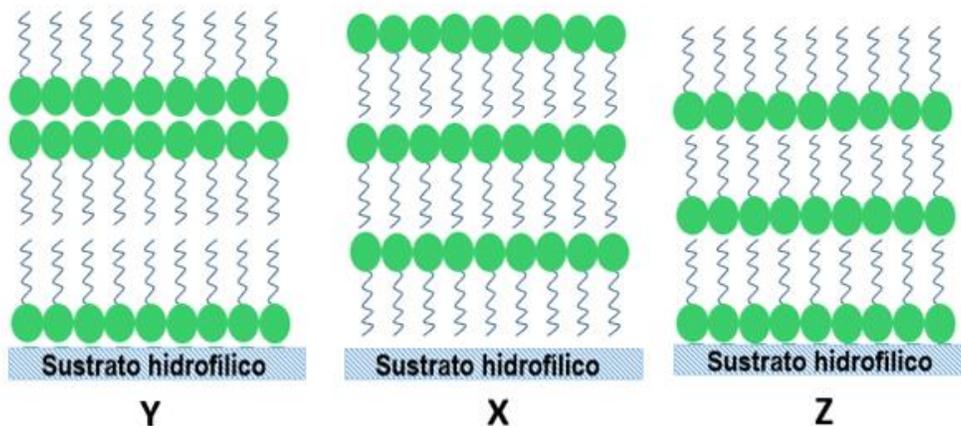


Figura 1.11 Tipos de depósito de películas LB.

La información obtenida por el equipo es la *razón de transferencia* (TR), la cual se define con la siguiente ecuación (1).

$$TR = \frac{\text{área desplazada durante la transferencia de la monocapa}}{\text{área del sustrato sumergida en la subfase}}$$

Ecuación 1.2

Para un proceso de transferencia ideal, TR= 1.

1.3 Técnicas de caracterización de películas delgadas

1.3.1 Espectroscopía de absorción Ultravioleta Visible

La espectroscopía de absorción, está relacionada con el hecho de que una sustancia absorbe la luz, provocando que los electrones se promuevan entre orbitales moleculares de diferente energía. Las longitudes de onda de la luz UV absorbida por molécula son determinadas por las diferencias de energía de los electrones entre orbitales en una molécula [40].

1.3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) nos ayuda a caracterizar la superficie de muestras sólidas y semisólidas relativamente planas (Figura 1.12); nos permite obtener información morfológica en 3D a partir de imágenes topográficas de las mismas, así como parámetros superficiales tales como valores en Z, rugosidad, tamaño y límites de grano, distribución (homogeneidad) de las películas delgadas.

La técnica consiste en un barrido por un detector con punta de diamante o silicio montado en resorte (cantiléver) menor a 1 mm, donde la interacción entre los átomos del detector y de la muestra produce fuerzas de atracción y repulsión con

los electrones de la muestra los cuales desvían el resorte y comienza a hacer el barrido [41]. La desviación del resorte es monitoreada mediante la detección de un rayo láser reflejado hacia un fotodiodo; el rayo láser proviene de un espejo en la parte posterior del cantiléver. Como las fuerzas implicadas son muy pequeñas no hay peligro de que se dañe la muestra; las fuerzas que contribuyen a la flexión del cantiléver siendo la más común la fuerza de Van Der Waals [42].



Figura 1.12 Representación del equipo de microscopía de fuerza atómica (AFM).

1.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones en lugar de un haz de luz (Figura 1.13). Como consecuencia de esta interacción se producen en la superficie de la muestra diversos tipos de señales, tales como electrones retrodispersados, secundarios y Auger. La señal de electrones retrodispersados y secundarios son los que se utilizan comúnmente para la obtención de la imagen en el equipo. Se requiere que las muestras tengan un recubrimiento de carbono para hacerlas conductoras, y así obtener una imagen más nítida. El bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes segregados, lo cual nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la película [43].



Figura 1.13 Representación del equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

CAPÍTULO II

2.1 Justificación del Trabajo

Los semiconductores orgánicos siguen siendo de gran importancia en el desarrollo y construcción de nuevos materiales con aplicaciones en electrónica orgánica. El diseño de moléculas basadas en arquitecturas moleculares donador-aceptor-donador (D-A-D) ha resultado una aproximación exitosa en el desarrollo de dichos materiales, ya que se ha demostrado que dicha arquitectura provoca una disminución energética entre las bandas de valencia y conducción, lo cual refleja la obtención de semiconductores más eficientes.

Los derivados de BTB han sido utilizados como sondas fluorescentes para marcaje celular debido a sus propiedades fotofísicas; este tipo de compuestos heterocíclicos muestran una tendencia a producir muestras cristalinas con arreglos supramoleculares π -apilado, característica deseable para mejorar la comunicación electrónica intermolecular en semiconductores orgánicos sólidos.

Dentro de este contexto, en nuestro grupo de investigación se desarrolló una familia de derivados de BTB con forma de mancuerna, a partir de unidades moleculares fácilmente disponibles, utilizando el criterio de interdigitación para controlar el auto-ensamble de estos bloques de construcción en estado sólido. Los perfiles de absorción de estos derivados en solución resultaron relativamente insensibles a la naturaleza de los grupos voluminosos a los extremos, manteniéndose presente las propiedades fotofísicas del núcleo de BTB.

Por lo anterior, en la presente tesis se realizó la formación y caracterización de películas delgadas empleando dos métodos de depósito: Langmuir-Blodgett y Spin-Coating, de cuatro derivados de benzotiadiazol, con la finalidad de evaluar sus propiedades electrónicas y la morfología en estado sólido, así como para determinar su posible comportamiento semiconductor y sus posibles aplicaciones.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo General

Formación y caracterización de películas delgadas empleando diversos métodos, de cuatro nuevos derivados de benzotiadiazol, con el propósito de evaluar sus propiedades electrónicas y la morfología en estado sólido, así como para evaluar sus potenciales aplicaciones.

2.2.2 Objetivos Particulares

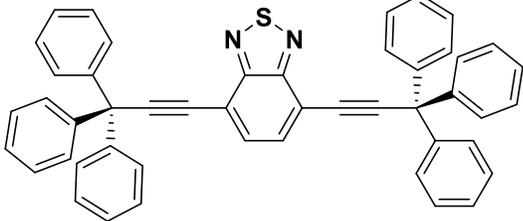
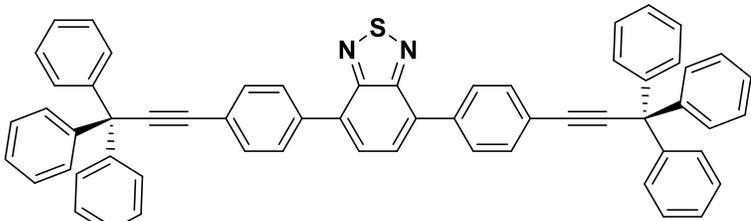
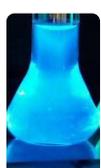
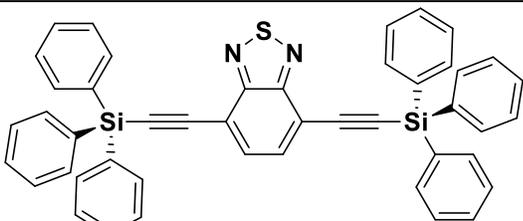
1. Formar películas delgadas de cuatro nuevos derivados de benzotiadiazol usando las técnicas de Langmuir-Blodgett y Spin-Coating.
2. Evaluar sus propiedades electrónicas de las películas formadas utilizando diferentes técnicas: Espectroscopia de absorción (UV-Vis) y Espectroscopía de Fluorescencia.
3. Caracterizar la morfología de las películas formadas utilizando diferentes técnicas: Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
4. Evaluar sus potenciales aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos.

CAPÍTULO III

Desarrollo experimental

En la tabla 3.1 se encuentran las estructuras químicas de los derivados de BTD utilizados en el presente proyecto, los cuales fueron sintetizados en el grupo de trabajo del laboratorio de nanopelículas del Instituto de Ciencias Nucleares. [7]

3.1 Compuestos orgánicos utilizados

Clave del compuesto (disolución)	Estructura del compuesto	Masa Molecular [g/mol]
BTD 1 	 $C_{48}H_{32}N_2S$	668.86
BTD 2 	 $C_{60}H_{40}N_2S$	821.05
BTD 3 	 $C_{46}H_{32}N_2SSi_2$	701.01

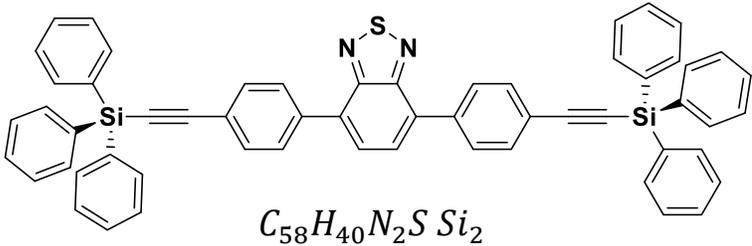
 <p>BTD 4</p>	 <p>$C_{58}H_{40}N_2S Si_2$</p>	<p>853.20</p>
---	--	---------------

Tabla 3.1 Compuestos orgánicos utilizados.

3.2 Disolventes utilizados

- Cloroformo grado HPLC para la preparación de las disoluciones
- Etanol, acetona para la limpieza de equipos e instrumentación

3.3 Equipos Empleados

Para obtener los espectros de UV-Visible se adquirieron con el Espectrofotómetro Lamda 35 de Per ambos de Perkin Elmer.

Las películas de L y LB se realizaron con el quipo KSV 5000 sistema 3.

Para obtener las películas de Spin-Coating se utilizó el equipo MODEL WS-650HZB-23NPP.

Las micrografías de Microscopía de Fuerza Atómica se obtuvieron en el equipo Scanning Probe Microscope JSPM-4210 de JEOL. Las imágenes de Microscopía Electrónica de Berrido se produjeron en el equipo JEOL JSM-5600LV, en colaboración con el Instituto de Física

Preparación del equipo KSV-5000

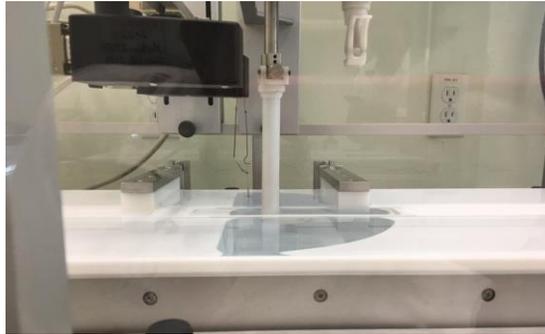


Figura 3.1 Representación del equipo de Langmuir-Blodgett (LB)

Se lava el equipo periódicamente de la siguiente forma: Tanto la cuba como las barreras móviles proceden a ser limpiadas con cuatro sustancias en el siguiente orden, jabón Dextran al 5%, agua destilada (para eliminar residuos de jabón), metanol y por último cloroformo, en cada etapa se utiliza papel spylfalter y se barre la superficie tanto de la cuba como la de las barreras en una sola dirección.

Una vez que el equipo se encuentra limpio se llena la cuba con agua ultra-pura la cual será la subfase, posteriormente se realiza una limpieza superficial con una pipeta Pasteur de vidrio la cual está conectada a una bomba de vacío.

Para verificar que el equipo se encuentre totalmente limpio, se procede a poner el plato de Wilhelmy sobre la superficie (placa de titanio para medir la presión superficial, previamente lavado primero con etanol y después con cloroformo) por medio de una computadora. Con las barreras totalmente abiertas y ajustando la presión superficial a 0 mN/m, se inicia el cierre completo de las barreras, donde la presión superficial debe ser menor a 0.5mN/m de no ser así, se debe realizar la limpieza superficial nuevamente.

3.4 Condiciones experimentales

Para inyectar los compuestos, se realizaron disoluciones en CHCl_3 grado HPLC de los compuestos sintetizados (BTD 1, BTD 2, BTD 3, BTD 4) a una concentración de 1 [mg/ml] cada uno.

3.4.1 Películas Langmuir

Isotermas e Histéresis

Para la obtención de la isoterma de cada compuesto se inyectaron diferentes volúmenes de disolución (100, 150 y 200 μL) de cada compuesto, para así determinar las mejores condiciones de depósito.

La inyección se realizó cerca de la superficie, distribuyendo de forma uniforme a lo largo de la cuba para asegurar que la disolución se expanda a lo largo de esta, dejando esperar 15 minutos para asegurar la completa evaporación del disolvente y así obtener la monocapa correspondiente. Posteriormente, se realizó la compresión de las barreras para así generar la correspondiente isoterma (dependiendo el ciclo seleccionado para cada compuesto).

La estabilidad de las monocapas se determinó de acuerdo a su histéresis; esta se realizó al comprimir-descomprimir la película de Langmuir (cerrando y abriendo las barreras del equipo) hasta la presión superficial definida en la isoterma de cada compuesto.

Películas Langmuir- Blodgett (LB)

Dependiendo la presión superficial adecuada para cada compuesto y llevar a cabo su depósito de tipo Z, se colocó el sustrato de vidrio en el equipo para realizar la transferencia de la monocapa, y así obtener las películas Langmuir-Blodgett.

CAPÍTULO IV

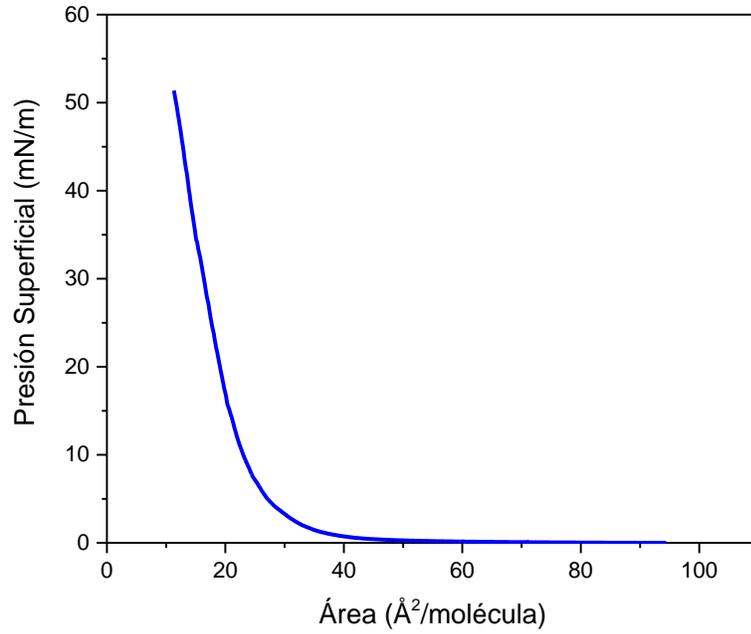
Resultados

4.1 Formación de películas LB de los derivados de BTB.

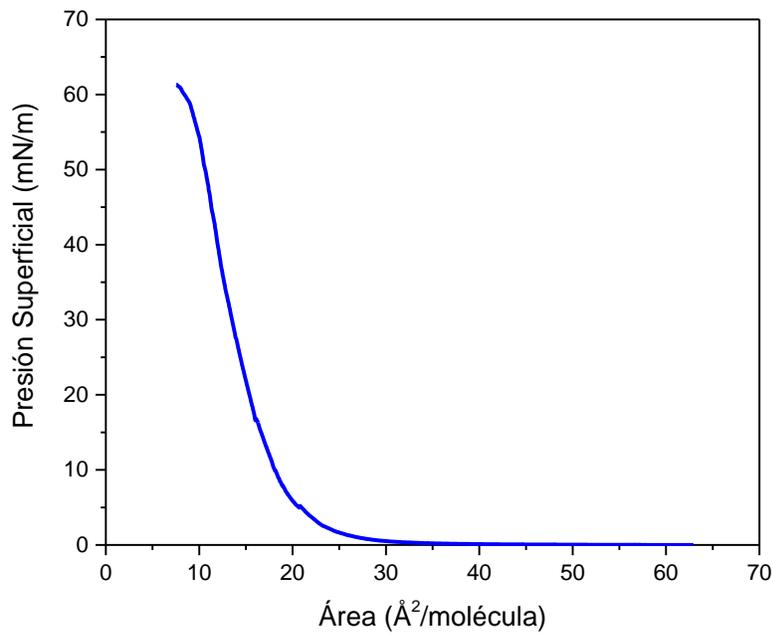
4.1.1 Isotermas de los derivados de BTB

Compuesto BTB 1

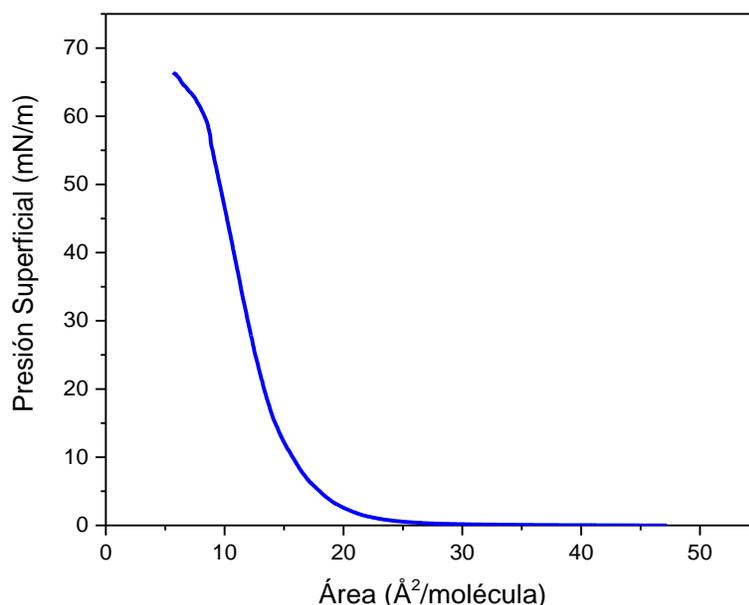
En las gráficas 4.1-4.3 se encuentran las isotermas obtenidas para el compuesto **BTB 1**. En la primera de ellas se inyectaron 100 μL ; en esta se observó la fase gaseosa entre 0-1 mN/m; mientras que la fase líquida entre 1-10 mN/m, y la fase sólida entre 10-50 mN/m con un área molecular de 25 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$. Debido a que no se logró apreciar el colapso, se optó por inyectar un volumen mayor. En la gráfica 4.2, aun cuando se inyectaron 150 μL no se observó el colapso; por lo que nuevamente se optó por incrementar el volumen de inyección. Finalmente, en la gráfica 4.3, donde se inyectaron 200 μL , fue posible observar el colapso de la monocapa después de 60 mN/m.



Gráfica 4.1 Isoterma del compuesto **BTD 1** (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 100 [µL].



Gráfica 4.2 Isoterma del compuesto **BTD 1** (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 150 [µL].

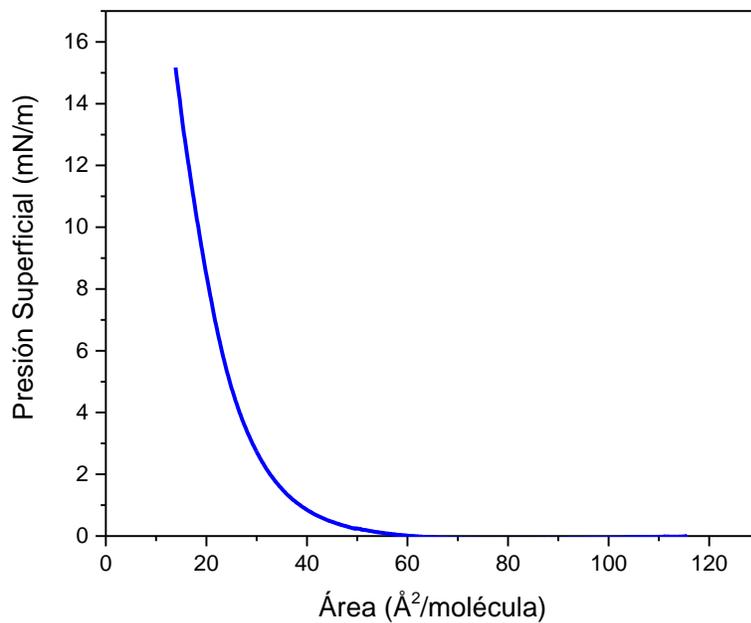


Gráfica 4.3 Isoterma del compuesto **BTB 1** (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 200 [μL].

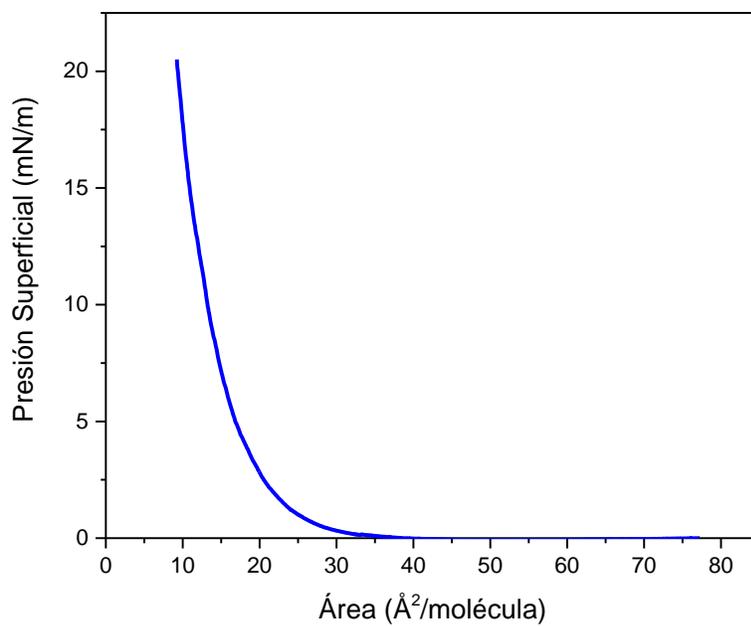
Compuesto BTB 2

Las isotermas del compuesto **BTB 2** se encuentran condensadas en las gráficas 4.4-4.6. De la misma manera que para el compuesto **BTB 1**, con volúmenes de inyección de 100 y 150 μL se lograron apreciar las tres fases, sin embargo, se requirió inyectar un volumen mayor para apreciar la fase de colapso. En la isoterma de la gráfica 4.6 se observó la fase gaseosa de la monocapa entre 0-1 mN/m, mientras que la fase líquida se encontró entre 1-10 mN/m, y la fase sólida se observó entre 10-55 mN/m; el colapso ocurrió por encima de 60 mN/m con un área de 22 Å²/molécula.

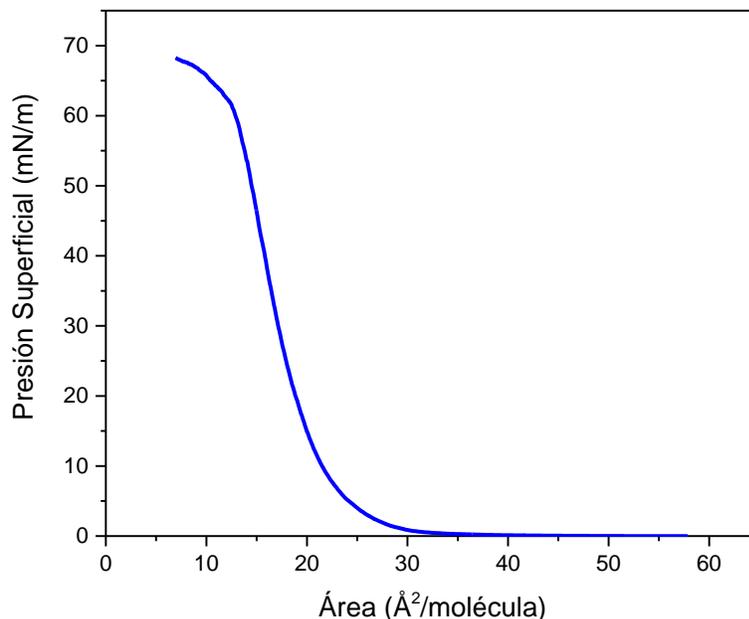
De manera general, la forma de las isotermas no cambió al variar el volumen de inyección, lo cual es un indicativo de que la monocapa que se obtuvo es estable (aunque fue igualmente necesario realizar su histéresis para así determinar de mejor manera su estabilidad).



Gráfica 4.4 Isoterma del compuesto **BTD 2** (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 100 [μL].



Gráfica 4.5 Isoterma del compuesto **BTD 2** (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 150 [μL].

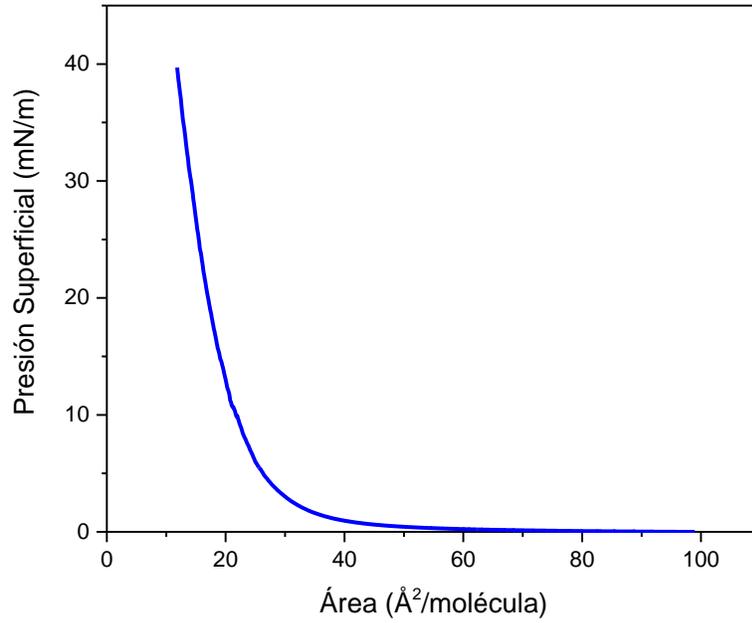


Gráfica 4.6 Isoterma del compuesto **BTD 2** (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 200 [μL].

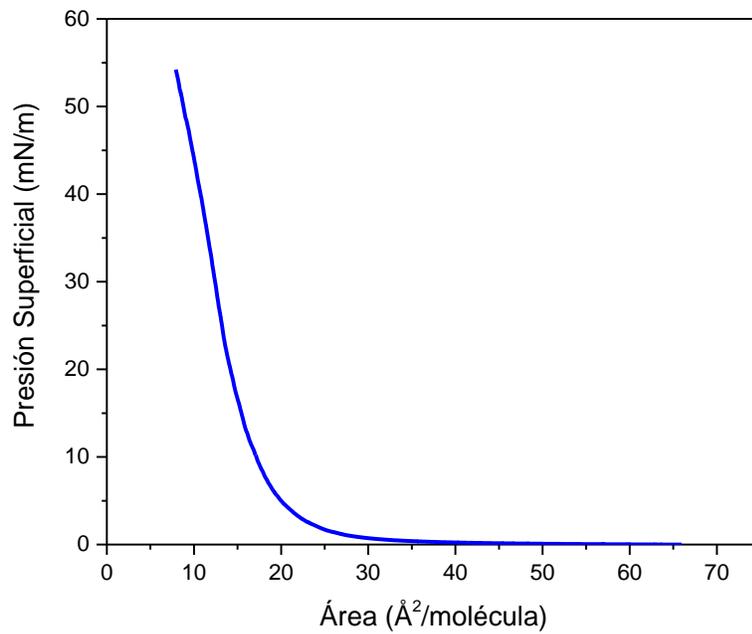
Compuesto BTD 3

Las isotermas que se determinaron para el compuesto **BTD 3** se encuentran condesadas en las gráficas 4.7-4.9. En la isoterma de la gráfica 4.7 (100 μL de inyección) se observaron las tres fases, gaseosa entre 0-1 mN/m, líquida entre 1-10 mN/m y sólida entre 10-40 mN/m con un área de 22 Å²/molécula; comportamiento muy similar al encontrado al inyectar un mayor volumen (150 μL, gráfica 4.8). En ambos casos no fue posible observar la fase de colapso.

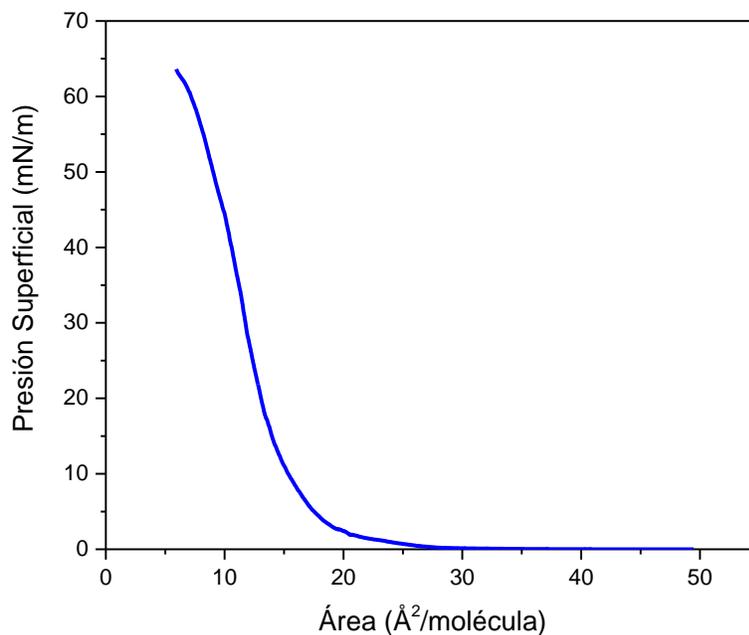
En la isoterma de la gráfica 4.9 se inyectaron 200 μL, encontrando las diferentes fases de la monocapa de 0-5 mN/m (gaseosa), 6-10 mN/m (líquida), 10-55 mN/m (sólida), mientras que el colapso ocurre después de 60 mN/m con un área de 15 Å²/molécula. Aunque las isotermas mostraron una tendencia similar, para un volumen de inyección de 200 μL esta se modificó en mayor medida, por lo que fue necesario realizar su histéresis para así determinar la estabilidad de la monocapa.



Gráfica 4.7 Isoterma del compuesto **BTD 3** (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 100 [μL].



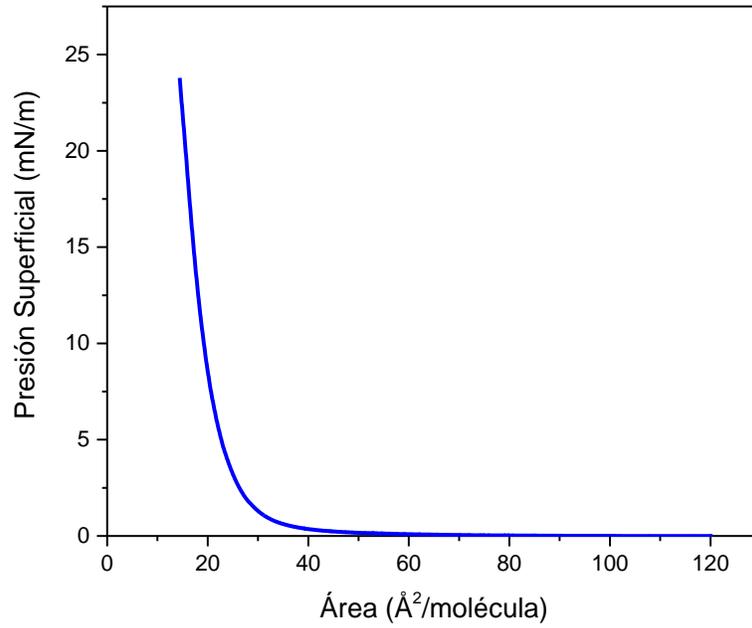
Gráfica 4.8 Isoterma del compuesto **BTD 3** (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 150 [μL].



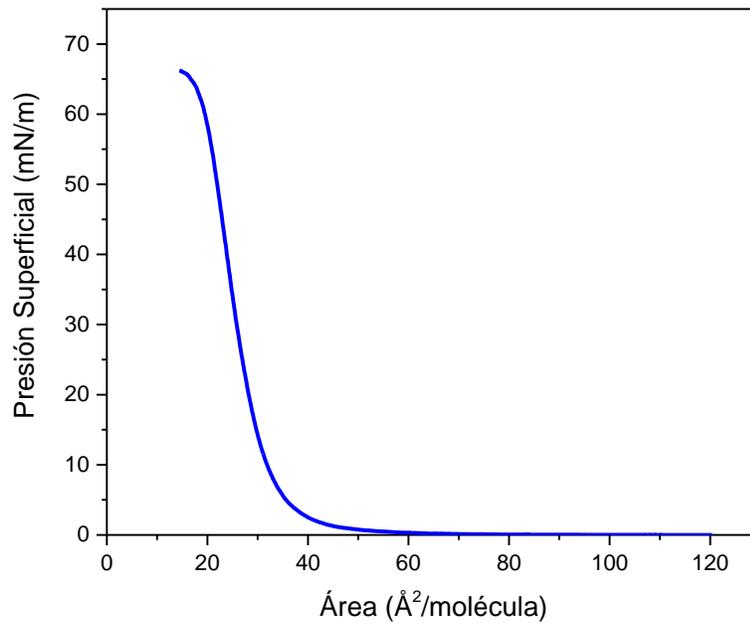
Gráfica 4.9 Isoterma del compuesto **BTD 3** (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 200 [µL].

Compuesto BTD 4

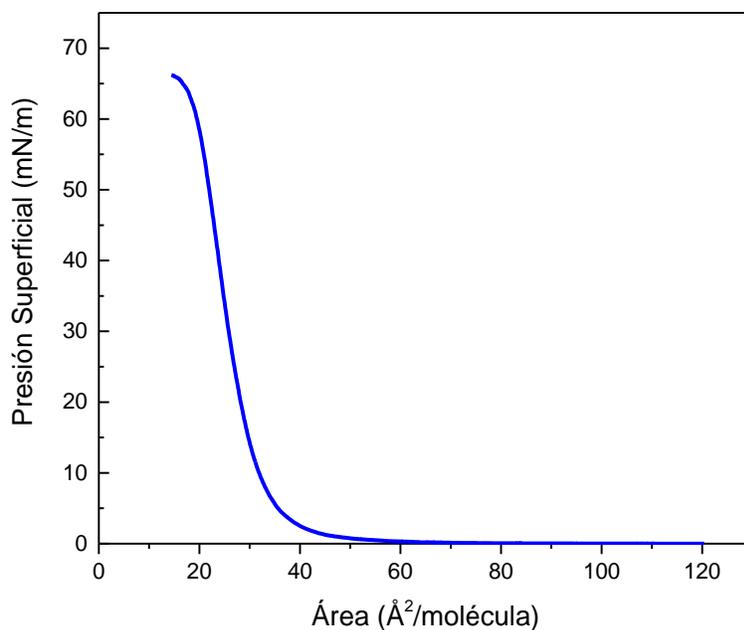
Las isotermas del compuesto **BTD 4** se muestran en las gráficas 4.10-4.12. Al igual que con los derivados de BTD anteriores, utilizando volúmenes de inyección de 100 y 150 ml fue posible observar las tres fases de la monocapa; sin embargo, se procedió a inyectar 200 mL para así poder observar la fase de colapso. En la gráfica 4.12, la fase gaseosa se encontró entre 0-1 mN/m, la líquida entre 1-10 mN/M, la fase sólida entre 15-55 mN/m, y el colapso posterior a los 60 mN/m con un área de 32 Å²/molécula. A partir de la isoterma anterior se decidió llevar a cabo el estudio de la histéresis a las presiones superficiales de 15-20 mN/m a un volumen de 200 µL para identificar la presión adecuada para realizar el depósito.



Gráfica 4.10 Isoterma del compuesto **BTD 4** (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 100 [μL].



Gráfica 4.11 Isoterma del compuesto **BTD 4** (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 150 [μL].

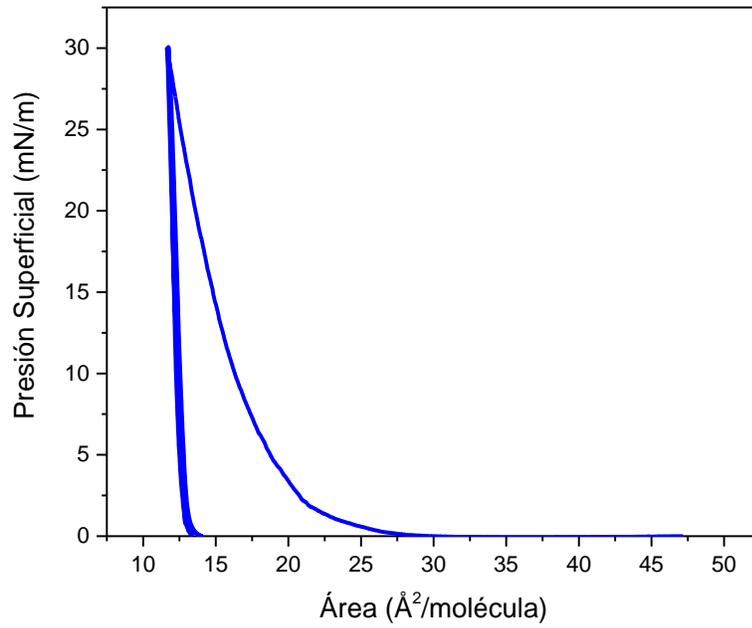


Gráfica 4.12 Isoterma del compuesto **BTD 4** (1 mg/mL) con un volumen de inyección de 200 [μL].

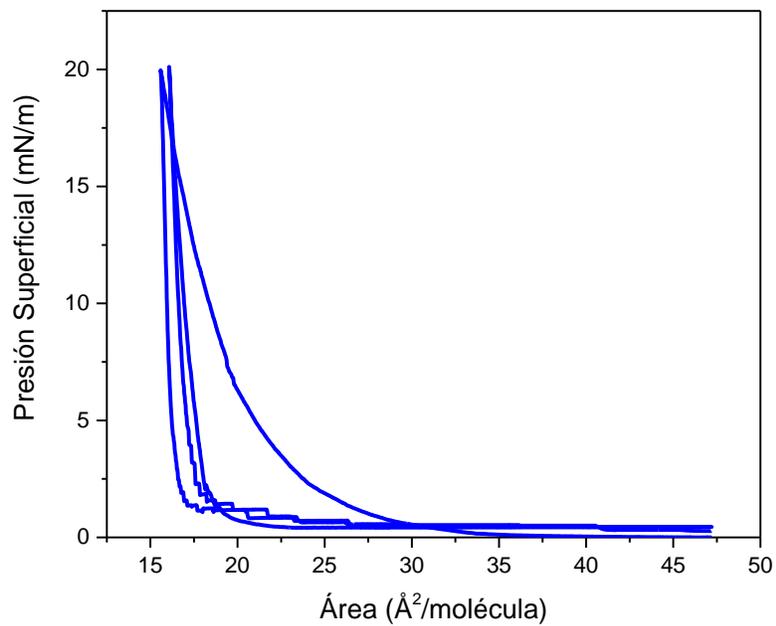
Histéresis de los derivados de BTD

Compuesto BTD 1

Para el compuesto **BTD 1** se realizaron cuatro ciclos de compresión-descompresión a diferentes presiones de 30 y 20 mN/m (gráficas 4.13 y 4.14, respectivamente) para determinar su histéresis. En la gráfica 4.13 no se observaron ciclos completos, a diferencia de la gráfica 4.14 donde se encontraron curvas reversibles (de estabilidad media debido al desfase en el área molecular).



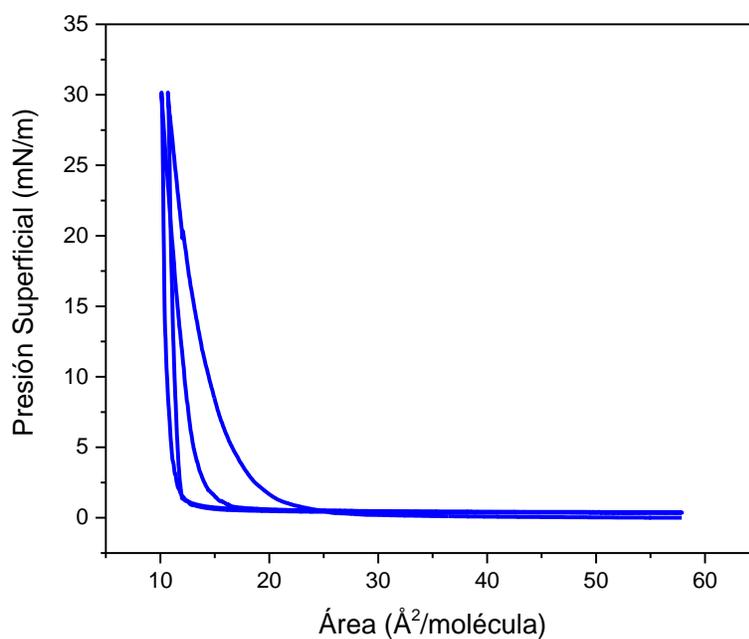
Gráfica 4.13 Histéresis del compuesto **BTD 1** a una presión de 30 [mN/m].



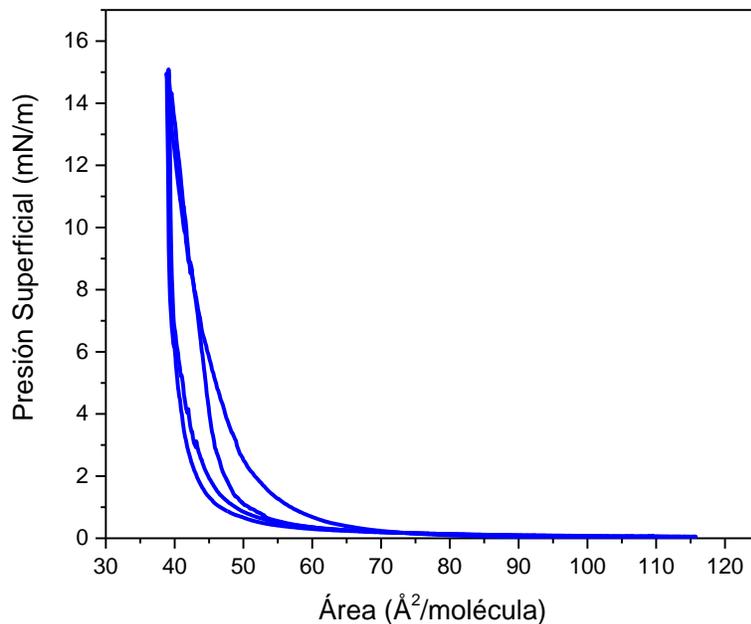
Gráfica 4.14 Histéresis del compuesto **BTD 1** a una presión de 20 [mN/m].

Compuesto **BTD 2**

Para el compuesto **BTD 2**, se realizaron los mismos cuatro ciclos de compresión-descompresión a 30 y 15 mN/m (gráficas 4.15 y 4.16, respectivamente). Primero se realizó la histéresis a 30 mN/m, donde se observó un pequeño desfase al momento de completar el tercer y cuarto ciclo, es por eso que se eligió una presión menor como se muestra en la gráfica 4.16; en la cual fue posible observar ciclos continuos, medianamente estables siguiendo la misma trayectoria. Lo anterior, nos indicó que el compuesto **BTD 2** es un buen objeto de estudio para la fabricación de las películas.



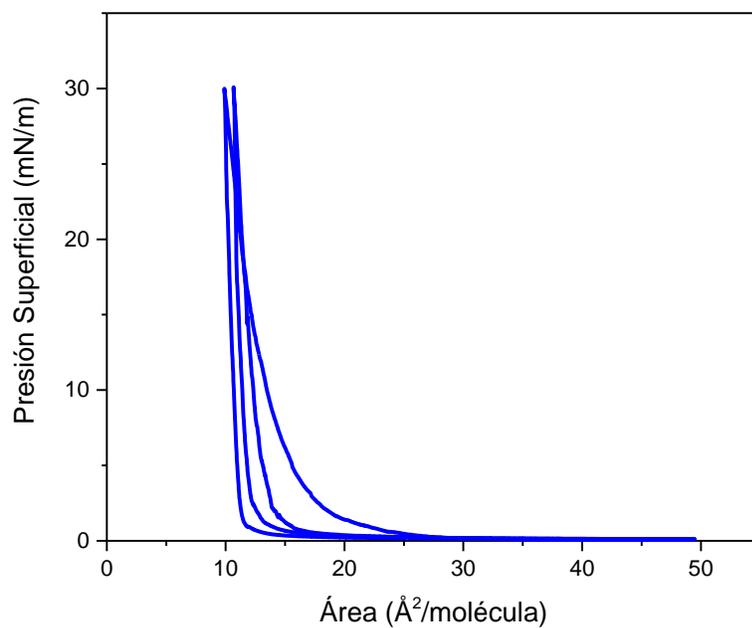
Gráfica 4.15 Histéresis del compuesto **BTD 2** a una presión de 30 [mN/m].



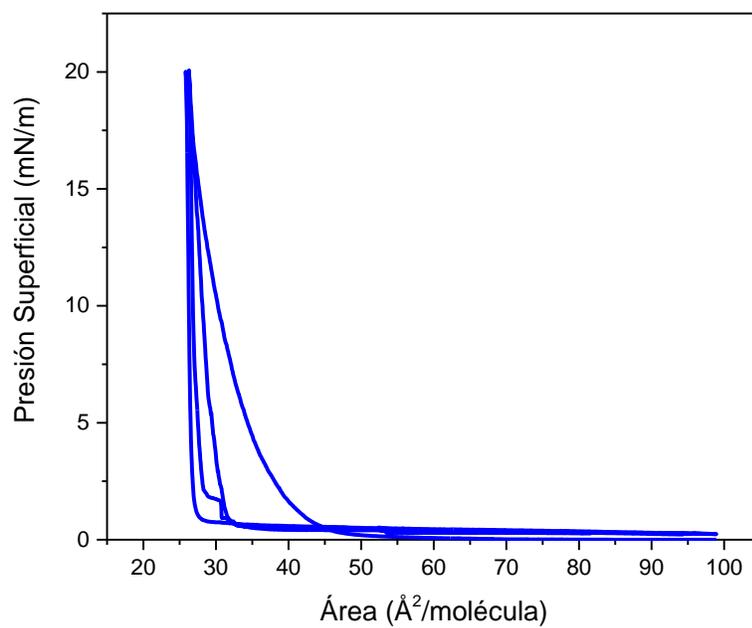
Gráfica 4.16 Histéresis del compuesto **BTD 2** a una presión de 15 [mN/m].

Compuesto BTD 3

Para el compuesto **BTD 3**, se realizaron los mismos cuatro ciclos de compresión-descompresión a 30 y 20 mN/m (gráficas 4.17 y 4.18, respectivamente). En la gráfica 4.17 (30 mN/m) se encontraron ciclos semicontinuos y reversibles (ya que se desfasan los últimos dos ciclos). A una presión a 20 mN/m (gráfica 4.18) se observaron ciclos continuos y reversibles, siguiendo la misma trayectoria, lo que nos indicó que el compuesto es un buen objeto de estudio para realizar la transferencia de la monocapa al sustrato.



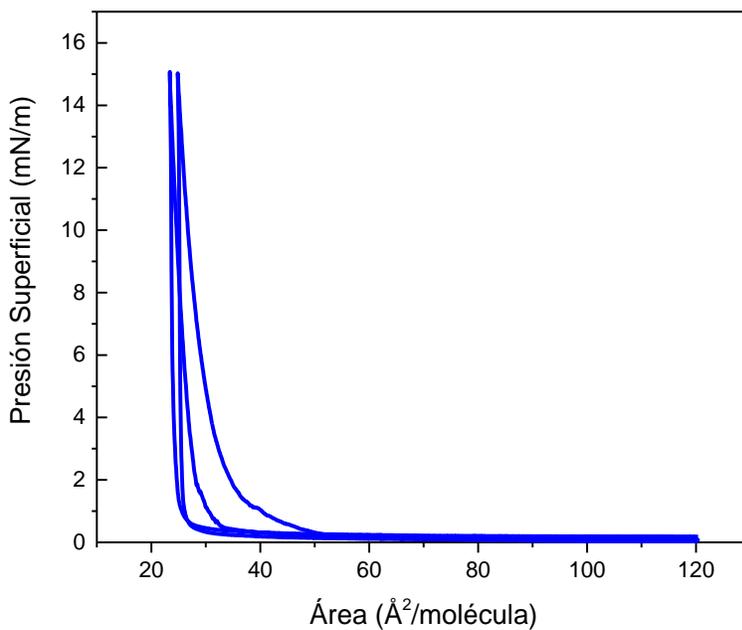
Gráfica 4.17 Histéresis del compuesto **BTD 3** a una presión de 30 [mN/m].



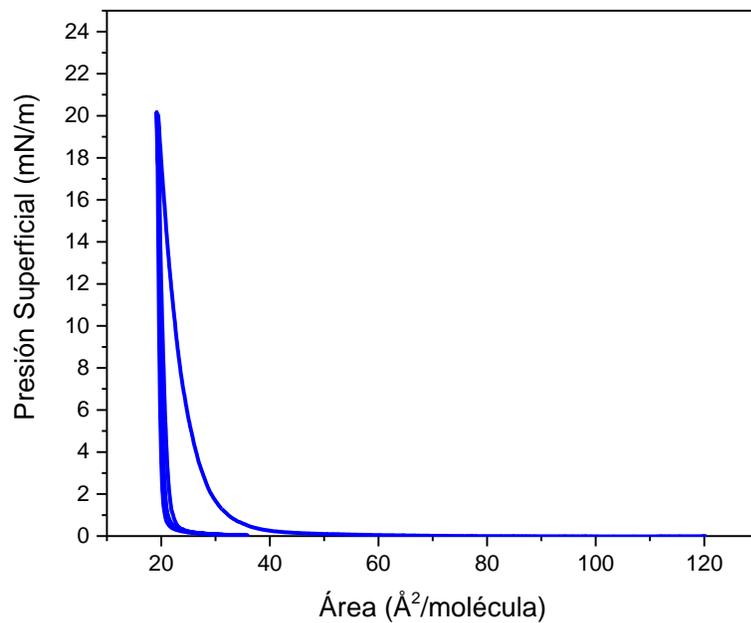
Gráfica 4.18 Histéresis del compuesto **BTD 3** a una presión de 20 [mN/m].

Compuesto **BTD 4**

En el caso del compuesto **BTD 4**, la histéresis a una presión de 15 mN/m (gráfica 4.19) mostró buena estabilidad, sin embargo, los últimos dos ciclos se encontraron ligeramente desfasados por lo que se probó con otra presión. Para una presión de 20 mN/m (gráfica 4.20), se observaron ciclos continuos con una misma trayectoria. Esto nos indicó que la monocapa del compuesto **BTD 4** es estable, y que es un buen objeto de estudio para su transferencia al sustrato.



Gráfica 4.19 Histéresis del compuesto **BTD 4** a una presión de 15 [mN/m].



Gráfica 4.20 Histéresis del compuesto **BTD 4** a una presión de 20 [mN/m].

Películas Langmuir- Blodgett de los derivados de BTB

Posterior a la obtención de las isothermas e histéresis para cada derivado de BTB, se determinaron las mejores condiciones para realizar la transferencia de la monocapa de Langmuir al sustrato de vidrio, para así obtener las películas de Langmuir-Blodgett correspondientes. Dichas condiciones se encuentran condensadas en la tabla 4.1.

Compuesto	Cantidad inyectada [μL]	TR (razón de transferencia)	Concentración [mg/ml]	Presión Superficial [mN/m]
BTD 1	200	1 ± 0.44	1	20
BTD 2	200	1 ± 0.169	1	15
BTD 3	200	1 ± 0.106	1	20
BTD 4	200	1 ± 0.2	1	20

Tabla 4. 1 Condiciones de depósito para los compuestos **BTD 1**, **BTD 2**, **BTD 3**, **BTD 4** de una capa.

Las películas Langmuir-Blodgett de los derivados de BTB no fueron homogéneas (imagen 4.1-c) a pesar de haber obtenido buenas razones de transferencia. Lo anterior se pudo deber que los compuestos no son anfifílicos, o bien, a que el sustrato utilizado es hidrofóbico.

Para las películas de los derivados de BTB mediante la técnica de s \acute{i} n-coating se utilizaron sustratos de vidrio de 25 mm X 25 mm con un espesor de 1 mm. Se ocupó una concentración de 1 mg/ml para todos los compuestos, se inyectó una cantidad de 50 μL a 2000 rpm en un tiempo de 20 segundos. En todos los casos, se observó que las películas cubrieron por completo la superficie del sustrato, lo que nos indicó que las películas son uniformes (imagen 4.1-d).

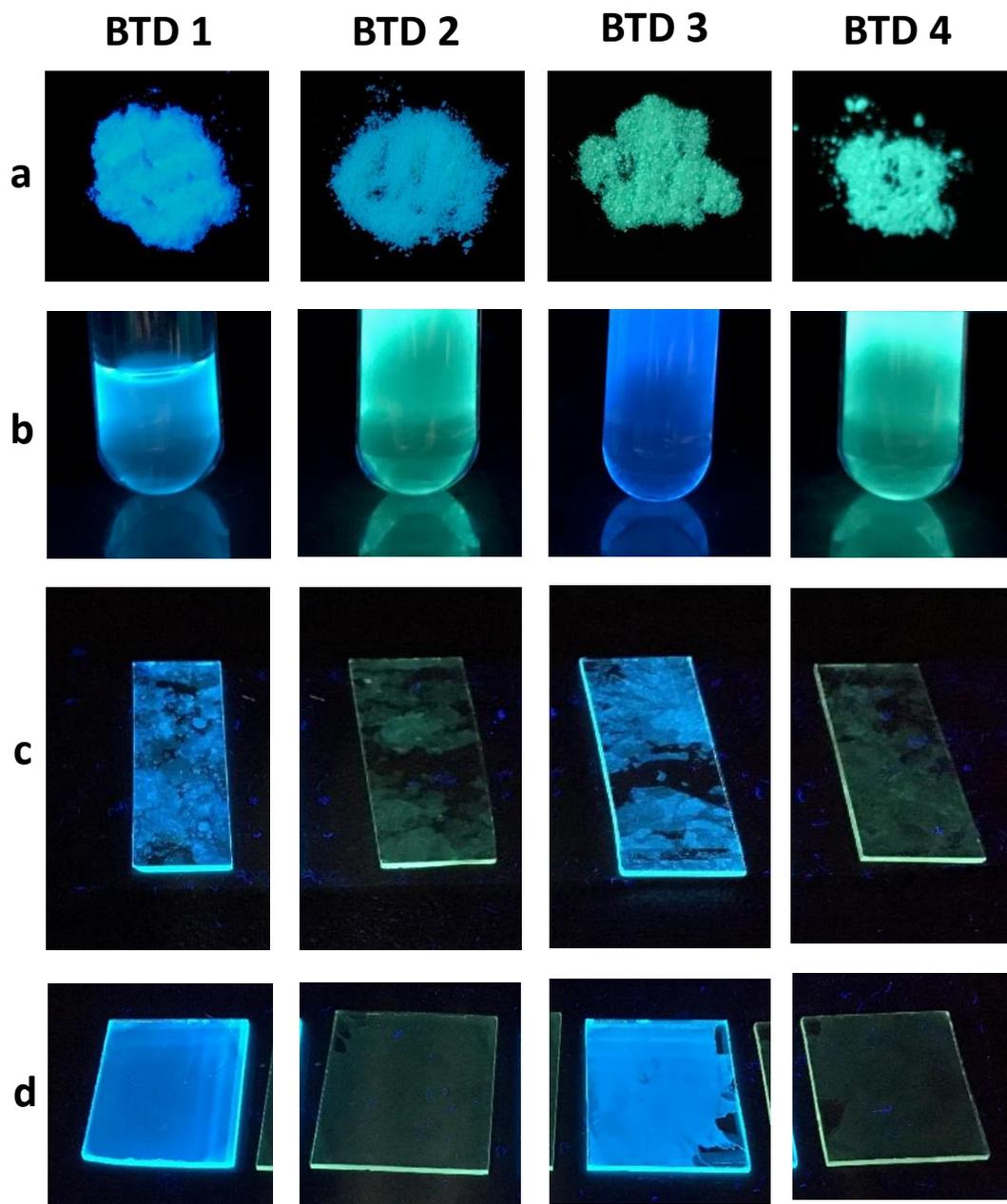


Imagen 4.1 Derivados de BTD (**a.** sólido, **b.** disolución, **c.** películas Langmuir-Blodgett (LB), **d.** películas por Spin-Coating (SC)).

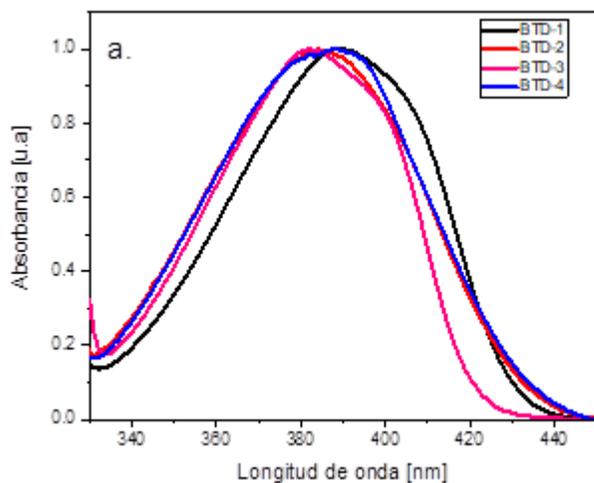
Caracterización de las películas de los derivados de BTB

Espectroscopia UV-Visible

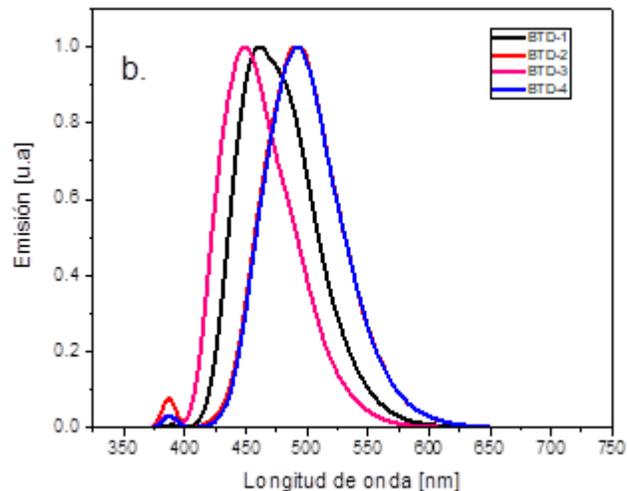
En disolución, la longitud máxima de absorción de los derivados de BTB (**BTB 1-14**) se encontró alrededor de 380-390 nm (gráfica 4.21a); mientras que para las películas de LB (gráfica 4.21b) y SC (gráfica 4.21c) esta longitud máxima de absorción se observó entre 380-400 nm. A partir de estos valores fue posible calcular los valores de band-gap óptico (tabla 4.2), los cuales fueron de 3.2 eV en disolución, y 3.1 eV para las películas.

Compuesto	Disolución			Película (LB)		Película (SC)	
	λ nm max	Band gap	ξ	λ nm max	Band gap	λ nm max	Band gap
BTB-1	388	3.2	40965	400	3.1	396	3.1
BTB-2	385	3.2	7545.71	400	3.1	396	3.1
BTB-3	385	3.2	12190.54	392	3.2	396	3.1
BTB-4	385	3.2	1444.29	388	3.2	391	3.2

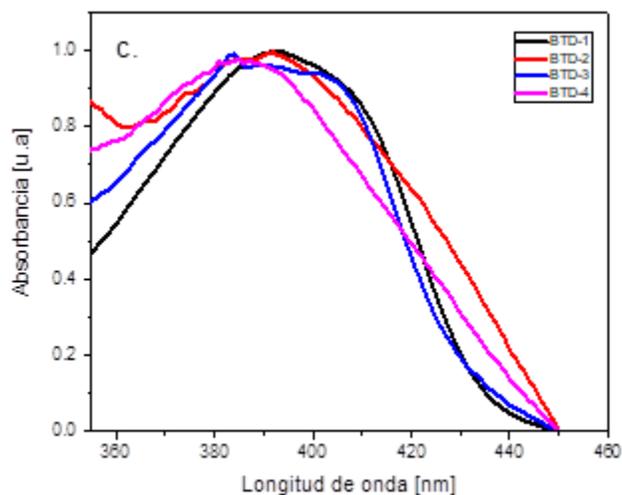
Tabla 4.2 Datos de absorción UV-Vis de los derivados de BTB



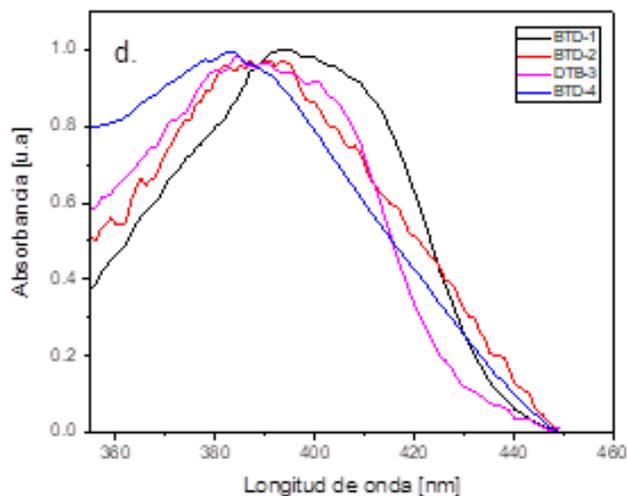
a. Espectro de absorbancia de los derivados de BTD en CHCl_3 , ($1 \times 10^{-6} \text{M}$).



b. Fluorescencia de los derivados de BTD en CHCl_3 , ($1 \times 10^{-6} \text{M}$).
Excitación: $\lambda = 835 \text{ nm}$



c. Espectro de absorbancia de las películas LB.

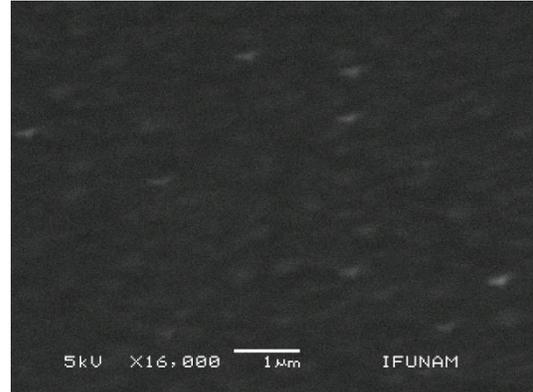
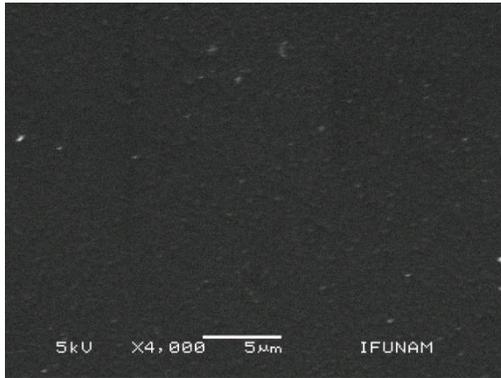


d. Espectro de absorbancia de las películas SC.

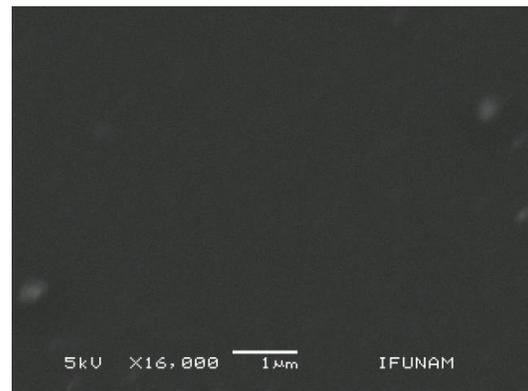
Gráfica 4.21 Espectros de absorbancia de los derivados de BTD (a. en CHCl_3 , c películas delgadas LB, d. películas delgadas SC). b. Fluorescencia en CHCl_3 .

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Compuesto **BTD 1**



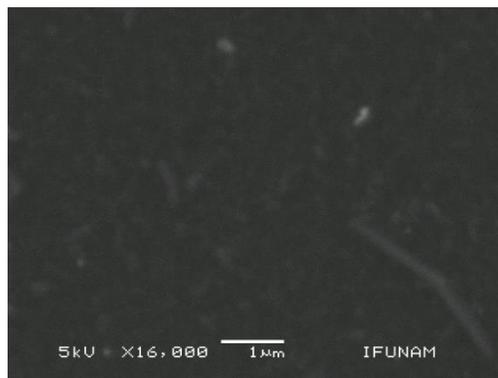
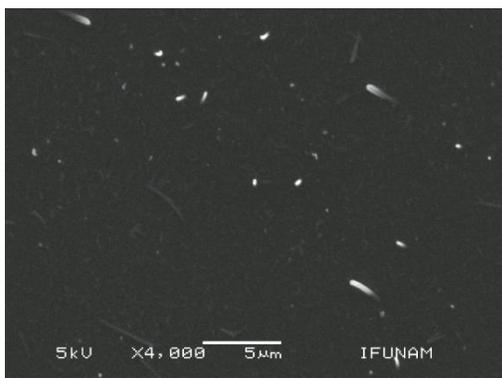
*Imagen 4.2 Película LB del compuesto **BTD 1** a 4000 y 16000 aumentos respectivamente.*



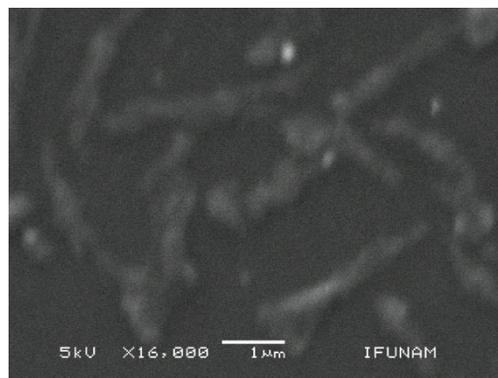
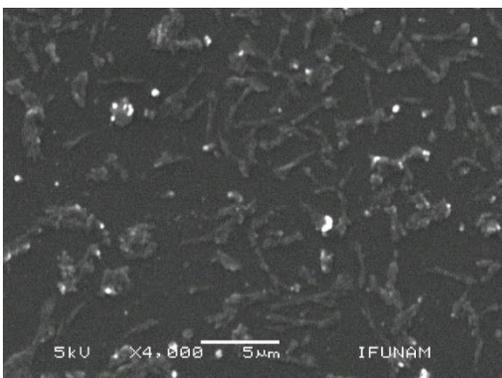
*Imagen 4.3 Película SC del compuesto **BTD-1** a 4000 y 16000 aumentos respectivamente.*

En las imágenes 4.2 y 4.3 podemos observar las películas del compuesto **BTD 1** por medio de la técnica de LB y SC, respectivamente. En las micrografías se observaron películas relativamente homogéneas (ya que no se ven aglomeraciones), lo que nos indica que las condiciones del depósito son las correctas para la formación de una monocapa estable y homogénea.

Compuesto **BTD 2**



***Imagen 4.4** Película LB del compuesto **BTD 2** a 4000 y 16000 aumentos respectivamente.*



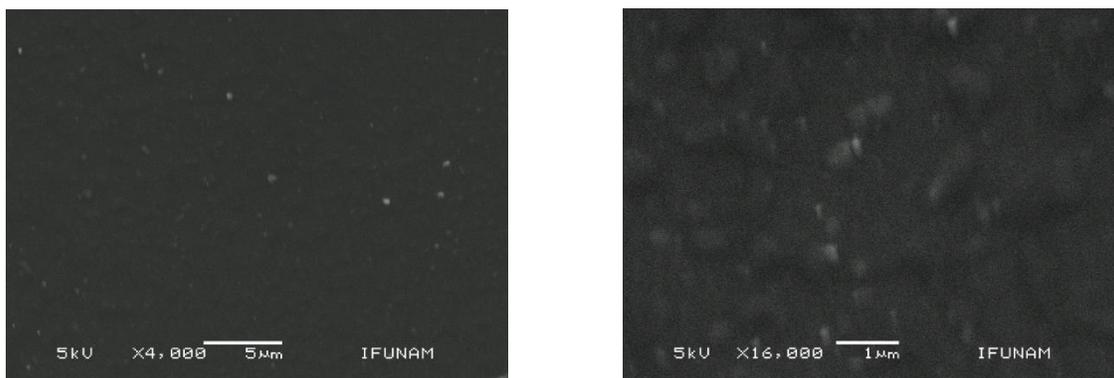
***Imagen 4.5** Película SC del compuesto **BTD 2** a 4000 y 16000 aumentos respectivamente.*

La película LB (imagen 4.4) del compuesto **BTD 2** mostró filamentos que nos podrían indicar zonas de nucleación (cristalización del compuesto). En la película SC del compuesto se observaron estos mismos aglomerados (que demuestran la tendencia de los derivados de BTD por auto-ensamblarse en estructuras ordenadas), los cuales se encontraron en mayor número en comparación con la película LB.

Compuesto **BTD 3**



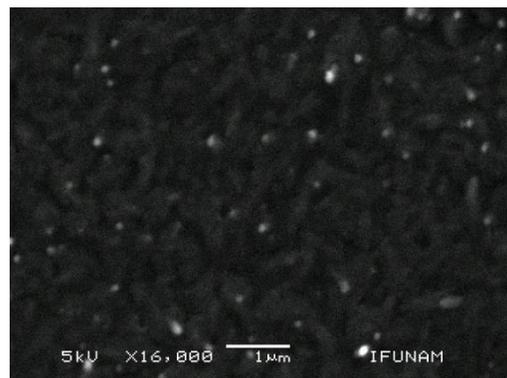
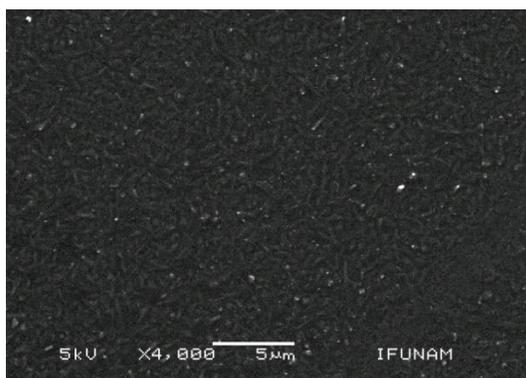
*Imagen 4.6 Película LB del compuesto **BTD 4** a 4000 y 16000 aumentos respectivamente.*



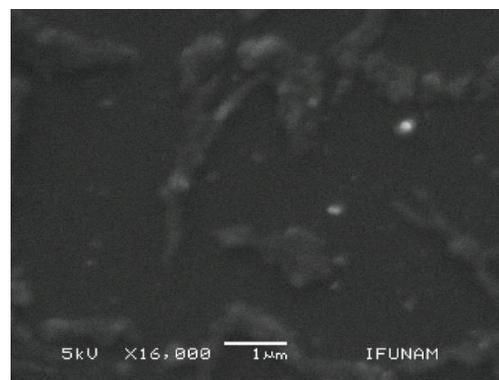
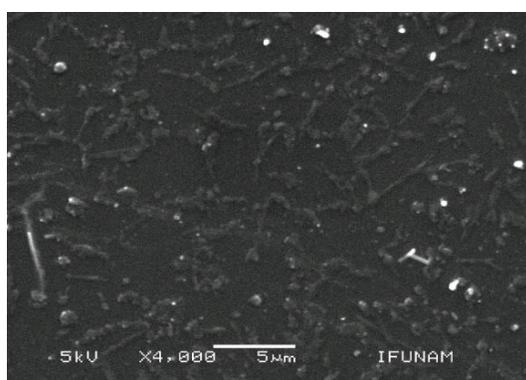
*Imagen 4.7 Película SC del compuesto **BTD 3** a 4,000 y 16,000 aumentos respectivamente.*

Para el compuesto **BTD 3** se observó un comportamiento similar en ambos tipos de películas (imágenes 4.6-4.7); las cuales, aunque se observaron homogéneas siguen presentando ciertos aglomerados que nos indican la cristalización del compuesto sobre la superficie del sustrato.

Compuesto **BTD 4**



*Imagen 4.8 Película LB del compuesto **BTD 4** a 4000 y 16000 aumentos respectivamente.*

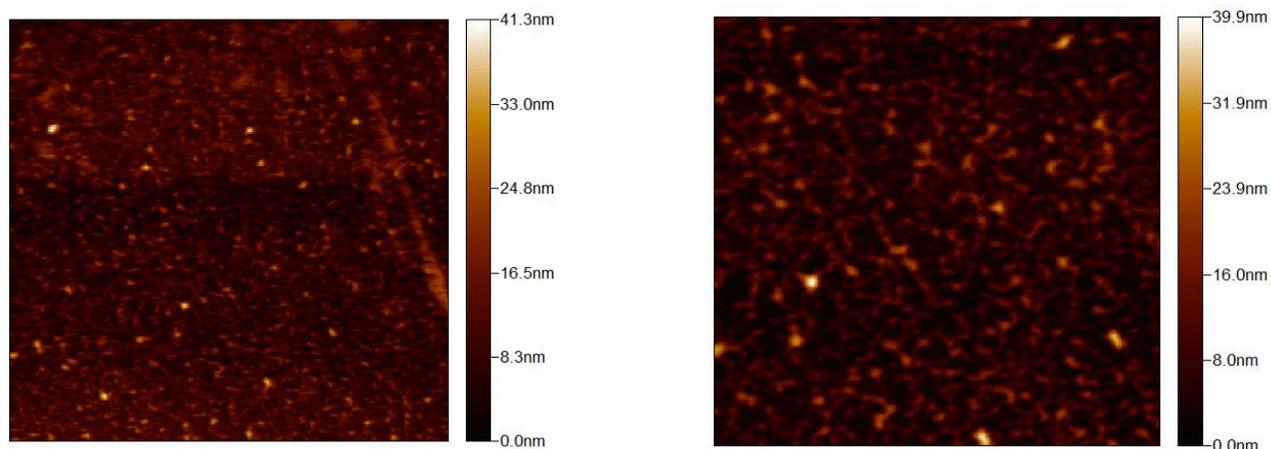


*Imagen 4.9 Película SC del compuesto **BTD 4** a 4,000 y 16,000 aumentos respectivamente.*

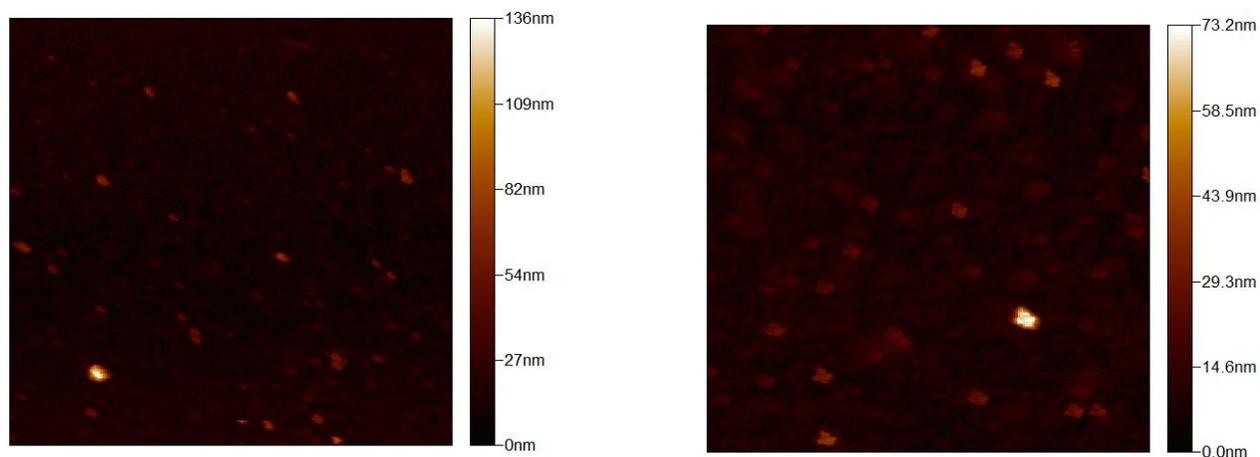
La imagen 4.48 muestra la micrografía de la película LB del compuesto **BTD 4**, en esta se pudo apreciar una superficie homogénea con pequeños puntos blancos donde se pueden tratar de mayor cantidad de compuesto en esas zonas. En la imagen 4.9 se observa la película SC del compuesto **BTD 4** donde que al igual que en las películas de los derivados de BTD anteriores parece darse la cristalización del compuesto sobre la superficie del sustrato.

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Compuesto **BTD 1**



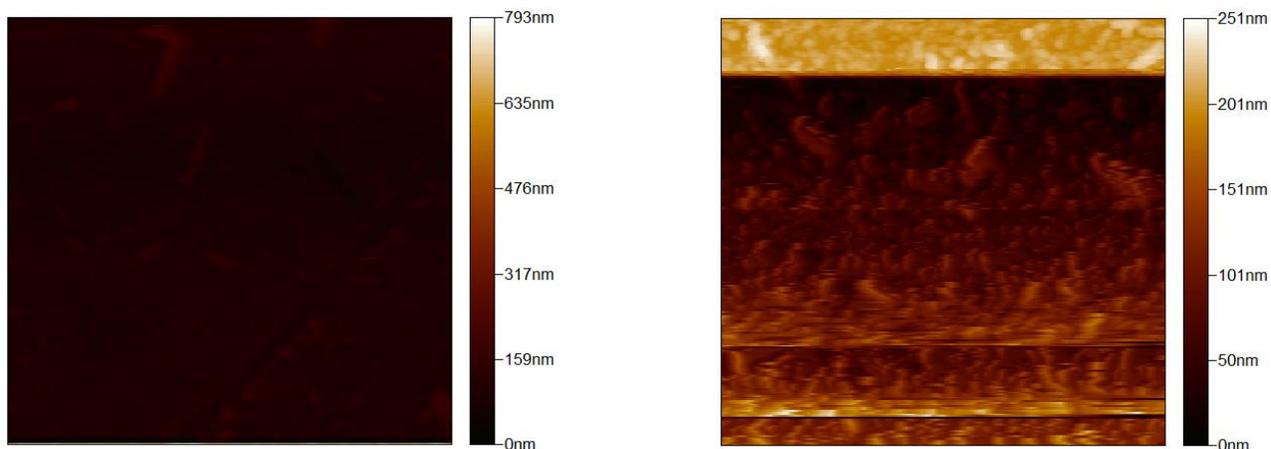
*Imagen 4.10 Película LB del compuesto **BTD 1** (1 capa) a 10 y 5 μm respectivamente.*



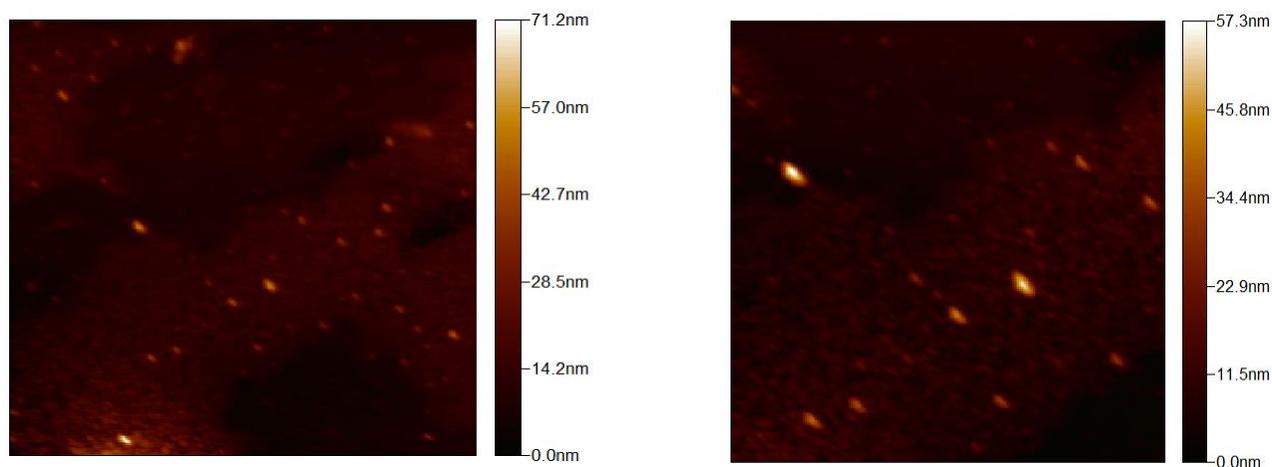
*Imagen 4.11 Película SC del compuesto **BTD 1** a 10 y 5 μm respectivamente.*

Tanto en las técnicas de LB (imagen 4.10) y SC (imagen 4.11) se observan pequeñas aglomeraciones que hacen que la película no sea homogénea, debido a que el compuesto empieza a cristalizar, sin embargo, la rugosidad es mínima.

Compuesto **BTD 2**



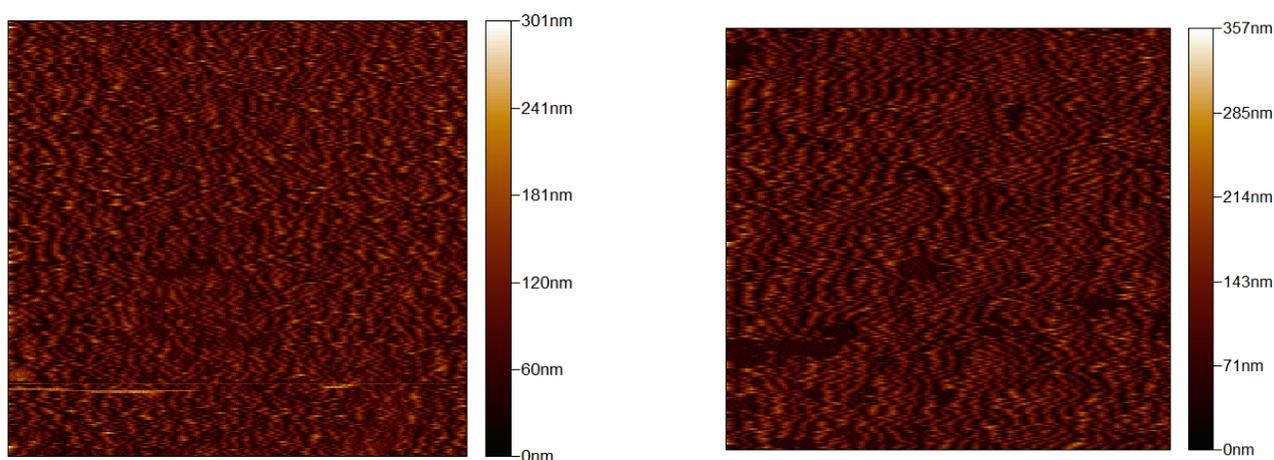
*Imagen 4.12 Película LB del compuesto **BTD 2** (1 capa) a 10 y 5 μm respectivamente.*



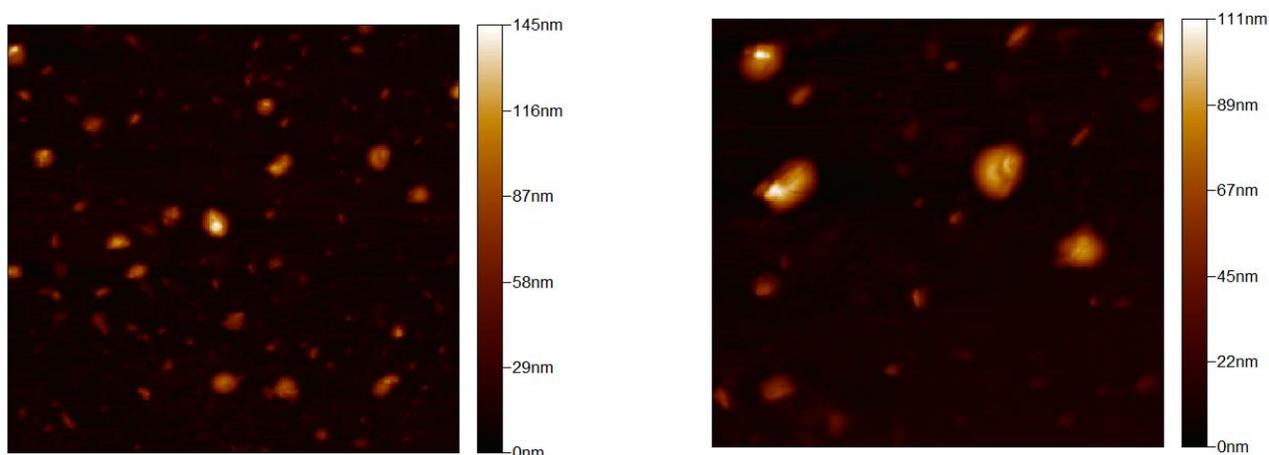
*Imagen 4.13 Película SC del compuesto **BTD 2** a 10 y 5 μm respectivamente.*

La película por la técnica de LB (imagen 4.12) mostró una rugosidad uniforme, mientras que por la técnica de SC (imagen 4.13) se encontró igualmente una rugosidad uniforme, sin embargo, las moléculas al cristalizarse muestran agregados en todo el sustrato.

Compuesto **BTD 3**



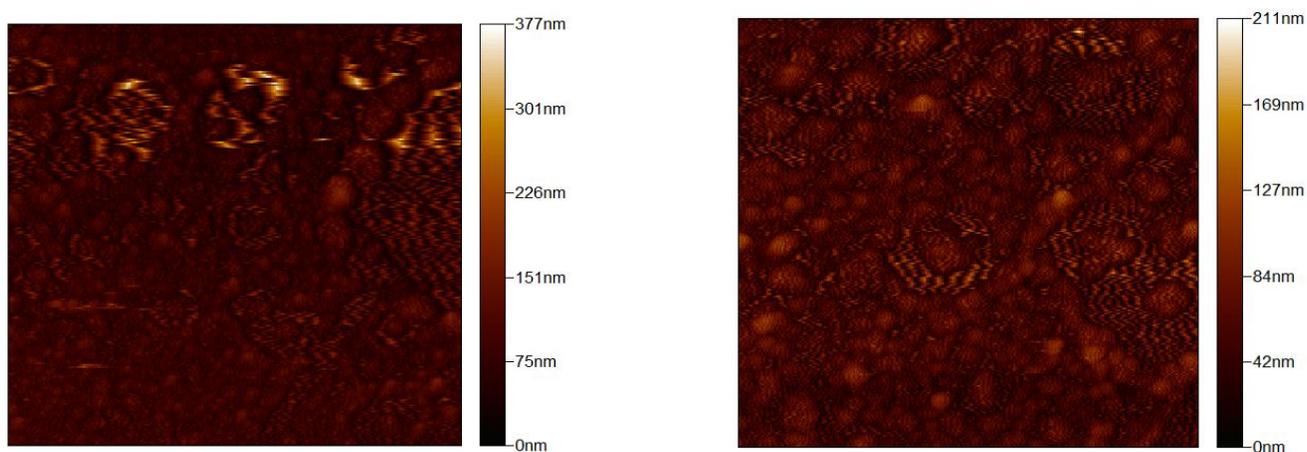
*Imagen 4.14 Película LB del compuesto **BTD 3** (1 capa) a 10 y 5 μm respectivamente.*



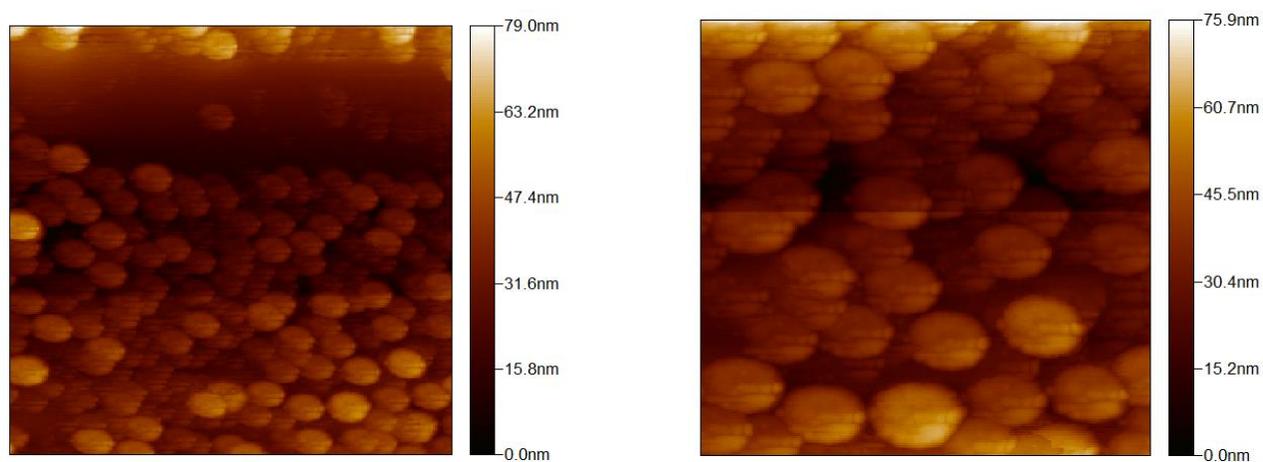
*Imagen 4.15 Película SC del compuesto **BTD 3** a 10 y 5 μm respectivamente.*

En la micrografía de la película LB (imagen 4.14) del compuesto **BTD 3** se observó una película homogénea con pocos cambios de rugosidad; lo que nos indica que las condiciones a las que se realizó la película son las adecuadas. Por otro lado, la película realizada por SC (imagen 4.15) presentó diferentes niveles de rugosidad, mostrando los cristales que se formaron.

Compuesto **BTD 4**



*Imagen 4.16 Película LB del compuesto **BTD 4** (1 capa) a 10 y 5 μm respectivamente.*



*Imagen 4.17 Película SC del compuesto **BTD 4** a 10 y 5 μm respectivamente.*

Para el compuesto **BTD 4** tanto por la técnica de LB y SC, se observaron aglomeraciones de mayor dimensión que para los otros compuestos, a pesar de que el compuesto se cristaliza.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Se alcanzaron los objetivos planteados para este trabajo de Tesis:

- Se formaron películas delgadas de los cuatro derivados de BTB mediante las técnicas de Langmuir-Blodgett y Spin-Coating.
- Se evaluaron sus propiedades electrónicas mediante espectroscopía de absorción (UV-Vis) en disolución y en película, se determinó que el band gap óptico promedio en disolución es de 3.2 eV, mientras que en película es de 3.15 eV y se observó una pequeña diferencia entre ambos.
- Aún cuando los derivados de BTB utilizados no tienen las características estructurales para la técnica de Langmuir-Blodgett, fue posible obtener películas delgadas sobre sustratos de vidrio con cierta homogeneidad, con una razón de transferencia de 1 ± 0.12 , un área molecular promedio de $21.25 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ y presiones de colapso entre 65-70 mN/m.
- Las películas obtenidas por medio de la técnica de Langmuir-Blodgett., para todos los compuestos muestran una homogeneidad constante, a diferencia de las películas formadas mediante Spin-Coating, con base en las micrografías obtenidas por SEM.
- Mediante las micrografías obtenidas por AFM se observó que las películas realizadas por Langmuir-Blodgett presentan una mayor homogeneidad y una rugosidad mínima, a diferencia de las películas obtenidas mediante Spin-Coating, como es el caso del compuesto BTB-2 en donde se observan diferentes alturas y áreas sin cubrir y para el caso del BTB-4 se observan aglomerados de mayor dimensión.

- Debido a los estudios realizados en este trabajo y con base a los resultados obtenidos podemos decir que este tipo de compuestos presentan potenciales optoelectrónicos.

REFERENCIAS

- [1] Q. Hou, Q. Zhou, Y. Zhang, W. Yang, R. Yang, Y. Cao. Synthesis and Electroluminescent Properties of High-Efficiency Saturated Red Emitter Based on Copolymers from Fluorene and 4,7-Di(4-hexylthien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 6299-6305.
- [2] C.J. Tonzola, M.M. Alam, W. Kaminsky, S.A. Jenekhe. New n-Type Organic Semiconductors: Synthesis, Single Crystal Structures, Cyclic Voltammetry, Photophysics, Electron Transport, and Electroluminescence of a Series of Diphenylanthrazolines. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13548-13558.
- [3] R.F.M. Batista, S.P.G. Costa, M.M.M. Raposo. Synthesis of new fluorescent 2-(2',2''-bithienyl)-1,3-benzothiazoles. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 2825-2828.
- [4] K.R. Justin, J.T. Lin, M. Velusamy, Y.T. Tao, C.H. Chuen. Color Tuning in Benzo [1,2,5] thiadiazole-Based Small Molecules by Amino Conjugation/Deconjugation: Bright Red-Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 83-90.
- [5] X. Zhang, H. Gorohmaru, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-I, T. Thiemann, S.J. Mataka. Benzo-2,1,3-thiadiazole-based, highly dichroic fluorescent dyes for fluorescent host-guest liquid crystal displays. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1901-1903.
- [6] F. Silvestri, A. Marrocchi, M. Seri, C. Kim, T.J. Marks, A. Facchetti, A. Taticchi. Solution-Processable Low-Molecular Weight Extended Arylacetylenes: Versatile p-Type Semiconductors for Field-Effect Transistors and Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6108-6123.
- [7] A. Jiménez-Urias, A.Z. Lugo-Aranda, M. Miranda-Olvera, N. Farfán, R. Santillan, R. Arcos-Ramos, M.P. Carreón-Castro. Synthesis and characterization of dumbbell-like BTD-based derivatives to engineer organic building blocks in solid-state. *J. Mol. Struct.*, **2018**, *1153*, 34-41.
- [8] J. Roncali. Molecular Bulk Heterojunctions: An Emerging Approach to Organic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1719-1730.
- [9] W. Ni, X. Wan, M. Li, Y. Wang, Y. Chen. A-D-A small molecules for solution-processed organic photovoltaic cells. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 4936-4950.

- [10] H. Zhou, L. Yang, W. You. Rational Design of High-Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 607-632.
- [11] J. Tadeo, Síntesis de dedrones conjugados con potencial aplicación como materiales fotovoltaicos. México. Universidad Nacional Autónoma de México, **2012**, 1-20
- [12] H. Moon, R. Zeis, E.J. Borkent, C. Besnard, A.j. Lonvinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z.N. Bao, *J.Am. Chem. Soc.*, 2004, *126*, 15322-15323
- [13] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.L Brédas. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.*, **2007**, *4*, 926-952.
- [14] C. Wang, H. Dong, L. Jiang, W. Hu. Organic semiconductor crystals. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 422-500.
- [15] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu. Semiconducting p-Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 2208-2267.
- [16] P. Lewandowski, R. Kukawka, H. Popieszny, M. Smiglak. Bifunctional quaternary ammonium salts based on benzo [1,2,3] thiadiazole-7-carboxylate as plant systemic acquired resistance inducers. *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 1372-1375.
- [17] M. Smiglak, R. Kukawka, P. Lewandowski, H. Popieszny. Cationic derivatives of the plant resistance inducer benzo[1,2,3]thiadiazole-7-carbothioic acid S-methyl ester (BTH) as bifunctional ionic liquids. *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*, 3565-3568.
- [18] M. Takeshita, M. Okuda, S. Okuda, A. Hyodo, K. Hamano, N. Furuya, K. Tsuchiya. Induction of antiviral responses by acibenzolar-s-methyl against cucurbit chlorotic yellows virus in Melon. *Phytopathology*, **2013**, *103*, 960-965.
- [19] A.P. Piccionello, A. Guarcello, Bioactive compounds containing benzooxadiazole, benzothiadiazole, benzotriazole. *Curr. Bioact. Compd.*, **2010**, *6*, 266-283.
- [20] T. Balasankar, M. Gopalakrishnan, S. Nagarajan. Synthesis and antibacterial activity of some 5-(4-biphenyl)-7-aryl[3,4-d] [1,2,3]-benzothiadiazoles, *Eur. J. Med. Chem.*, **2005**, *40*, 728-731.

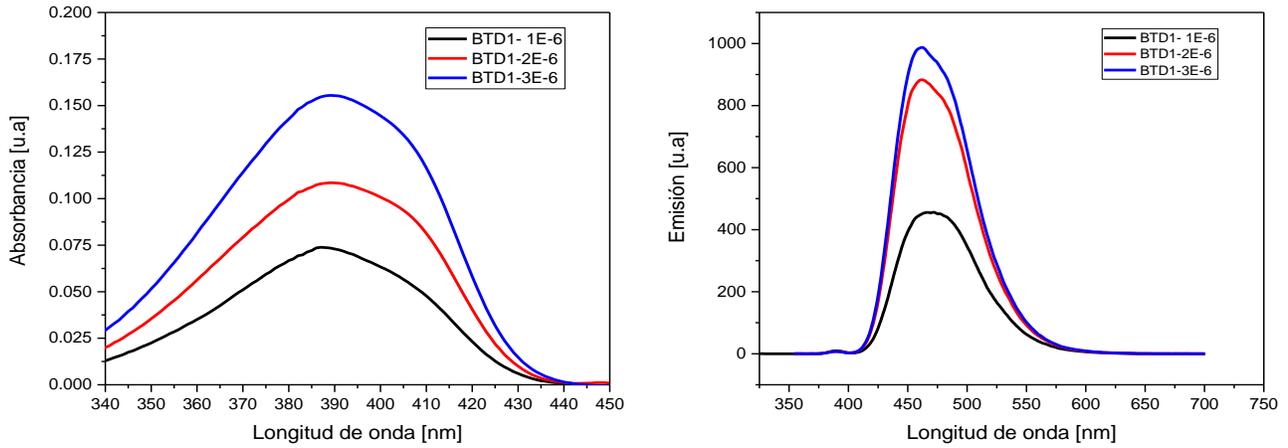
- [21] A. Kraft, C.A. Grimsdale, B.A. Homes. Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 402.
- [22] A. Nadler, C. Schultz. The Power of Fluorogenic Probes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 2408-2410.
- [23] T.O. Lopes, D.A. da Silva Filho, A.A.M. Lapis, H.C.B. de Oliveira, B.A.D. Neto. Designed non-symmetrical 4,7-pi-extended-2,1,3-benzothiadiazole derivatives: Synthesis guided by DFT predictions. *J. Phys. Org. Chem.*, **2014**, *27*, 303-309.
- [24] a) M. Tomura, Y. Yamashita. Crystal structure of 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole, C₆H₂Br₂N₂S. *Z. Kristallogr. NCS*, **2003**, *218*, 555. b) S. Hayashi, T. Koizumi, N. Kamiya. Elastic Bending Flexibility of a Fluorescent Organic Single Crystal: New Aspects of the Commonly Used Building Block 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17*, 6158-6162
- [25] E. Nieto, J.F. Fernandez, P. Duran y C. Moure. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio, **1994** *33* [5], 245-258. 23
- [26] Saheli Bera, Methodologies of Application of Sol-Gel Based Solution onto Substrate: A Review. *Journal of Coating Science and Technology*, **2016** *3*, 1-14
- [27] B.Hall, D. Spin-Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films. *Polymer Engineering and science*, **1998**, *28*(12),7.
- [28] R.E. Lazo-Jiménez, M.C. Ortega-Alfaro, J. López-Cortes, J.A. Chávez Carvayar, M. P. Crrerón-Castro. Desarrollo de nuevos nanomateriales por medio de la técnica Langmuir- Blodgett de compuestos organometálicos. Nanomex11 Encuentro Internacional e Interdisciplinario en Nanociencia y Nanotecnología. 9-11 de noviembre. Mérida, Yucatán, México.
- [29] Fréchet, A. R., Organic Semiconducting Oligomers for Use in Thin Film Transistors. *Chem. Rev*, **2017** , *107*,1066-1096.
- [30] Abraham Ulman. An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. London: Academic Press. **2014**

- [31] Ulman Abraham. An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. **1991**. 101-108 29
- [32] Tesis de Doctorado M. en C. Violeta Álvarez Venicio. Formación de películas Langmuir-Blodgett de derivados de Fullereno C₆₀ y polímeros π -Conjugados para potenciales aplicaciones en celdas fotovoltaicas. **2013**. Instituto de Ciencias Nucleares (ICN, UNAM).
- [33] Chang, Raymond, Fisicoquímica, 2da Edición, McGraw Hill, México, **2007**.
- [34] Tesis de Licenciatura Q. Edna Cecilia Romero German. Formación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett de nuevos diacetilenos contenidos en polímeros tipo ester. **2005**. Facultad de Química.
- [35] Tesis de Maestría I.Q. Luis Hernández Ramírez. Formación de películas de Langmuir-Blodgett de nuevos dedrones tipo "octopus" **2008** Ciencia e Ingeniería de materiales. Posgrado UNAM.
- [36] Tesis de Licenciatura I.Q. Sandra Francisco Cruz. Formación de películas delgadas de nuevos BODIPY'S **2016**. Facultad de Química.
- [37] Tesis de maestría I.Q. Raúl Bautista Rosas. Síntesis e incorporación en películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett de dendrímeros de poli (bencil éter) con núcleo de porfirina. **2008**
- [38] Mattoso, L. H. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação,. *Quim. Nova*, **2001**, 228-235.
- [39] Ana Jiménez-Urias. Synthesis and characterization of dumbbell-like BTD-based derivatives to engineer organic building blocks in solid -state. *Molecular Structure* **2018**, 34-41.
- [40] Iván Arenas Sosa, José Luis López Sánchez. Espectrofotometría de Absorción. En Métodos de Laboratorio (8-10). Instituto de Biotecnología: Universidad Nacional Autónoma de México. **2004**
- [41] Gunzler H. Williams A. Handbook of analytical techniques. Weinheim, Wiley VCH, **2001**. (2), 1182 p.
- [42] Nature Nanotechnology 2, 507 - 514 (2007) publicado online: 29 July 2007.doi:10.1038/nnano.**2007**.22

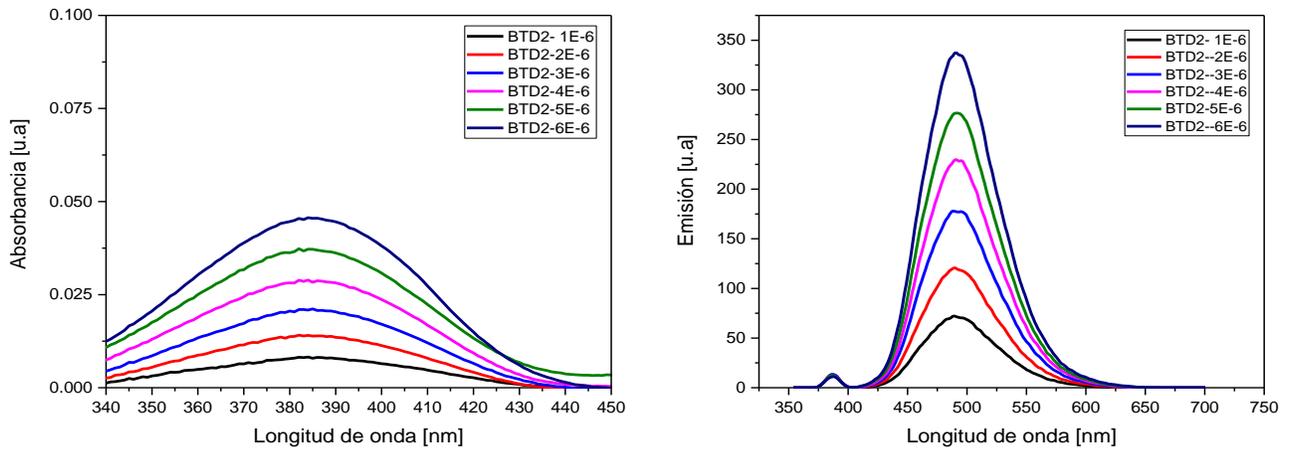
[43] M. Faraldos. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Marisol Faraldos y Consuelo Goberna (eds.), *Microscopía Electrónica de Barrido* (pp. 555,558). España, Madrid **2011**.

Anexo

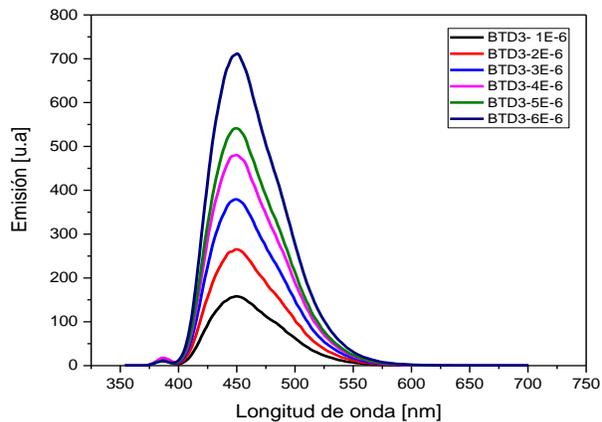
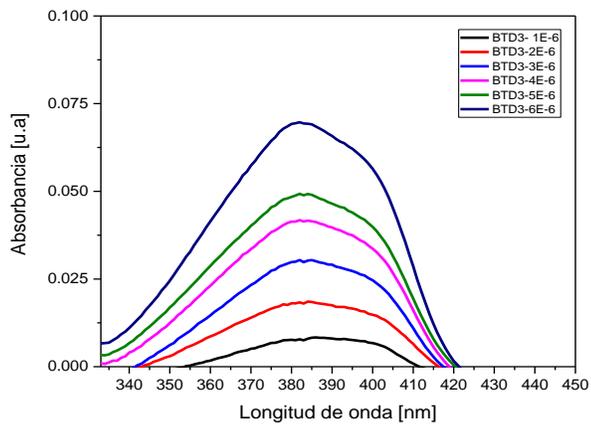
Gráficas 1. Absorción y Emisión de los cuatro derivados de benzotiadiazol **BTD**



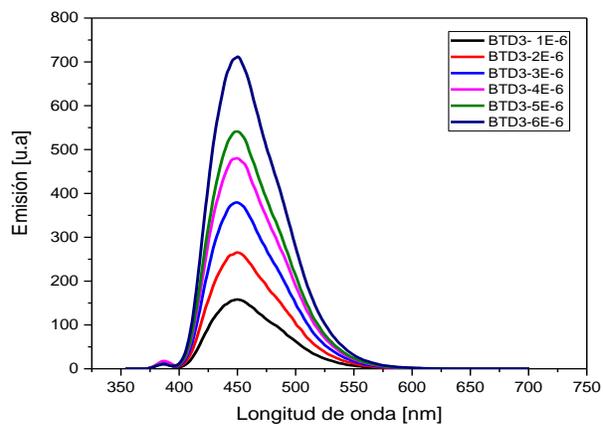
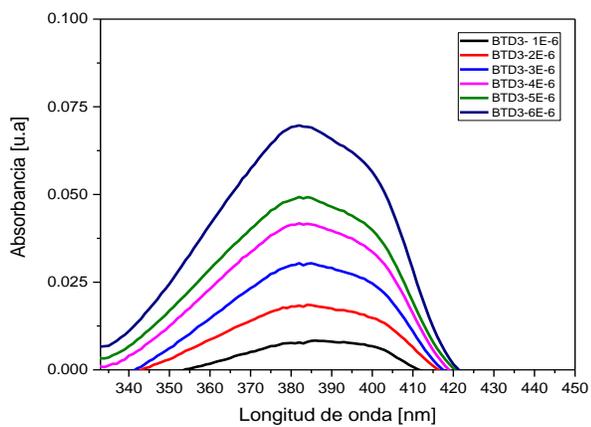
Gráficas de absorción y emisión ($\lambda=390$) respectivamente del derivado de BTD, **BTD 1**



Gráficas de absorción y emisión ($\lambda=387$) respectivamente del derivado de BTD, **BTD 2**

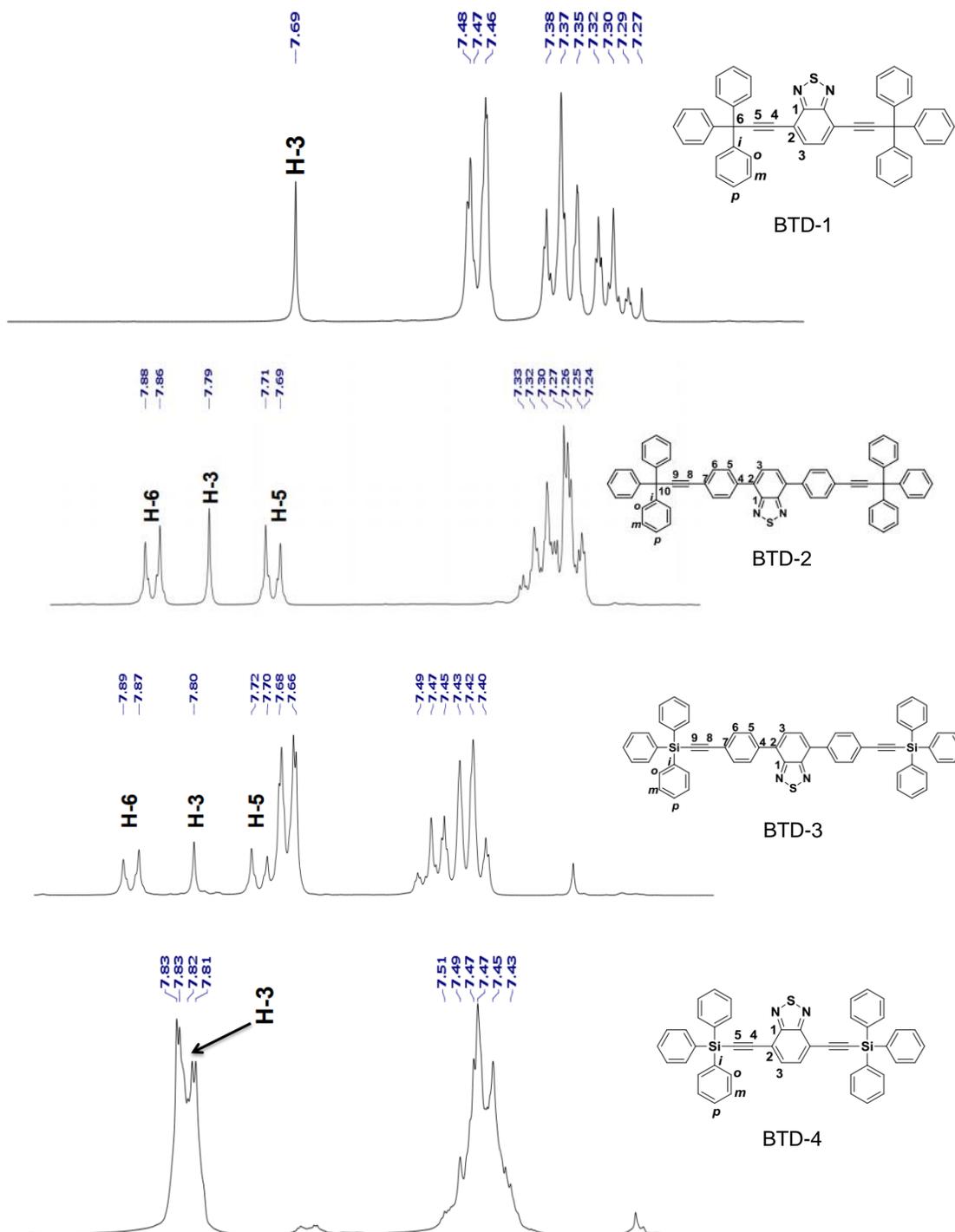


Gráficas de absorción y emisión ($\lambda=386$) respectivamente del derivado de BTD, **BTD 3**



Gráficas de absorción y emisión ($\lambda=386$) respectivamente del derivado de BTD, **BTD 4**

Gráficas 2. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de los cuatro derivados de benzotiadiazol BTD.



Espectro de ¹H RMN de los derivados de BTD – 1~4 [400 MHz, CDCl₃]