

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA  
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



TESIS

**DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS, ELÉCTRICAS Y  
CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS CON  
ESTRUCTURAS METAL ORGÁNICAS (MOFs) PARA POSIBLES  
APLICACIONES EN CELDAS SOLARES**

PRESENTA

**WALTER BAUTISTA AGUILAR**  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

DIRIGIDA POR:

TUTOR ACADÉMICO

**DR. VÍCTOR VARELA GUERRERO**

TUTORES ADJUNTOS

**DR. BERNARDO A. FRONTANA URIBE**

**DR. ERICK CUEVAS YÁÑEZ**

Toluca, México; Mayo del 2017

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Materiales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, bajo la dirección del Dr. Víctor Varela Guerrero, Dr. Bernardo a. Frontana Uribe y Dr. Erick Cuevas Yáñez.

El número de registro de tesis de este proyecto es 01MCM2016, con número (CVU) 704238 del CONACYT.

## AGRADECIMIENTOS

A mis asesores: del Dr. Víctor Varela Guerrero, Dr. Bernardo a. Frontana Uribe y Dr. Erick Cuevas Yáñez por su apoyo y orientación durante el transcurso de la maestría.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por las instalaciones brindadas en el transcurso de esta investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante los estudios de Maestría (CVU: 704238).

Al proyecto de infraestructura CONACYT No. 252496 por el apoyo para la adquisición de la infraestructura para realizar el proyecto.

A la Dra. María Fernanda Ballesteros Rivas y al M.C. Fernando Romero Romero por su orientación y ayuda profesional durante el desarrollo de esta investigación.

A los catedráticos y compañeros que aportaron sus conocimientos y experiencia.

A las siguientes personas por su apoyo en las técnicas de caracterización empleadas:

- Dr. Enrique Viguera Santiago y Dra. Susana Hernández López: Espectroscopia Infrarroja y Espectrofotometría UV-vis.
- M. en C. Lizbeth Triana Cruz: Espectroscopia Infrarroja.

## DEDICATORIAS

A dios por permitirme existir hasta este momento y rodearme de gente que me apoya y aconseja siempre por el camino del bien.

A mi mama que con su amor y dulzura me ha enseñado a valorar la vida, a mi papa que con su ejemplo de fortaleza y respeto me ha enseñado a ser hombre de valores.

A mis hermanos ya que son un gran ejemplo para mí, gracias por estar siempre en las buenas y en las malas.

A Margarita Hernández Avilez por su amor y apoyo incondicional en este proyecto de vida que decidí tomar. Gracias cariño por compartir mis tristezas y alegrías.

A mi tía Estela Aguilar por su apoyo y consejos durante la maestría.

A mi primo Martin Carbajal Aguilar por ser un hermano en este viaje.

## ÍNDICE

Contenido

RESUMEN .....	1
CAPITULO I. INTRODUCCION .....	2
1. ANTECEDENTES.....	4
1.1. Estructuras Metal Orgánicas (MOFs).....	4
1.2. Estructuras Zeolíticas de Imidazolatos (ZIFs) .....	8
1.2.1 Propiedades de los ZIFs .....	8
1.2.1.1 Tipos de ZIFs.....	9
1.2.2. ZIF-8 .....	9
1.2.3. Síntesis de ZIFs .....	10
1.2.4 Métodos de síntesis de membranas y películas delgadas. ....	13
1.2.4.1 Crecimiento Secundario .....	13
1.2.4.2 Crecimiento <i>In situ</i> .....	14
1.2.4.3 Ensamblaje capa por capa .....	14
1.3. Vidrio y óxido de Indio-Estaño (ITO) .....	15
1.4. TCNQ (7,7,8,8-Tetracianoquinodimetano).....	17
1.5. Propiedades Eléctricas.....	17
1.6. Propiedades Ópticas.....	24
1.6.1 Calculo del bandgap .....	27
1.7. Morfología de películas delgadas.....	27
1.8. Celdas solares .....	28
1.9. HIPOTESIS.....	31

1.10. OBJETIVO .....	31
CAPITULO II FUNDAMENTOS DE TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	32
2.1. Microscopia Electrónica de Barrido .....	32
2.2. Difracción de Rayos X .....	33
2.3. Espectrofotometría UV-vis. ....	34
2.4. Método de 4 puntas. ....	35
CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	37
3.1 Modificación superficial de sustratos transparentes .....	37
3.2. Crecimiento secundario de películas de ZIF-8 .....	38
3.3. Crecimiento <i>In situ</i> de películas de ZIF-8 .....	38
3.4. Ensamblaje capa por capa de películas delgadas de ZIF-8.....	40
3.5. Caracterización.....	40
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	42
4.3. Resultados con el método de ensamblaje capa por capa.....	42
4.3.1. Caracterización morfológica.....	42
4.3.2. Determinación de propiedades eléctricas.....	59
4.3.3. Determinación de propiedades ópticas .....	63
4.4. Discusión general.....	68
CAPITULO V. CONCLUSIONES .....	70
BIBLIOGRAFIA .....	71
ANEXOS .....	78
A.1 Carta de envío .....	78
A.1.1. Artículo enviado.....	82
A.2 Espectro de IR de una película IZ8 e IZT .....	95

A.3 Calculo del bandgap de cada película de IZ8 e IZT .....	96
---	----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Imagen de: a) Nodos metálicos y enlazadores orgánicos en la estructura del MOF-5. <sup>15,16</sup> b) Posibles combinaciones múltiples entre centros metálicos y moléculas orgánicas para la síntesis de MOFs.....	4
Figura 1.2 Representación esquemática de MOFs reportados, son conocidos para altas propiedades de almacenamiento de gas. <sup>17</sup> .....	5
Figura 1.3 Módulo elástico vs dureza para materiales con estructuras híbridas y otras clases de materiales. <sup>18</sup> .....	6
Figura 1.4 Representaciones de los ángulos de los ZIFs (Zn-Im-Zn) y zeolitas (Si-O-Si) respectivamente. <sup>23</sup> .....	8
Figura 1.5 a) Fragmento de la estructura del ZIF-8. b) Representación del Zn-mlm-Zn. c) Morfología del poro. <sup>26</sup> .....	9
Figura 1.6 Estructuras de Rayos X de un cristal de ZIF-8. <sup>8</sup> .....	10
Figura 1.7 Resumen de los diferentes métodos de síntesis de materiales a base de ZIFs. <sup>7</sup> .....	11
Figura 1.8 Procedimiento del crecimiento secundario de ZIF-8 sobre sustratos transparentes funcionalizados. ....	13
Figura 1.9 Procedimiento del método de crecimiento <i>In situ</i> del ZIF-8. <sup>11</sup> .....	14
Figura 1.10 Espectro de Absorbancia de UV-vis del Vidrio e ITO. ....	16
Figura 1.11 Patrón de difracción de rayos X del soporte de ITO. ....	16
Figura 1.12 Estructura de la molécula del TCNQ (C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> ). ....	17
Figura 1.13 Variación de la conductividad eléctrica de algunos metales con la temperatura. <sup>51</sup> .....	20
Figura 1.14 Movimiento del electrón a través de; (a) Cristal perfecto, (b) Cristal calentado a temperatura alta o con defectos de nivel atómico. Imagen tomada de la referencia <sup>52</sup> . ....	20

Figura 1.15 Teoría de bandas en sólidos. Metales, Semiconductores y aislantes. ....	24
Figura 1.16 Espectro electromagnético. <sup>55</sup> .....	25
Figura 1.17 Fenómenos Ópticos.....	26
Figura 1.18 Método Tauc plot. En este ejemplo el bandgap es aproximadamente de 4.17 eV. ....	27
Figura 1.19 Estructura típica de una celda solar. ....	28
Figura 1.20 Tipos de celdas solares y eficiencia hasta la actualidad. Imagen recopilada por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL). ....	30
Figura 2.1 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510IV.....	32
Figura 2.2 Deducción de la ley de Bragg.....	33
Figura 2.3 Difractómetro de polvos Bruker D8 Advance. ....	34
Figura 2.4 Espectrofotómetro UV-vis. ....	35
Figura 2.5 Circuito eléctrico del método de 4 puntas.....	36
Figura 2. 6 Dispositivos para realizar el método de 4 puntas. Fuente, 4 puntas y software.....	36
Figura 4.1 Micrografía de SEM vista superior. a) película de ZIF-8 sobre sustrato de ITO, b) película de ZIF-8 sobre sustrato de vidrio.....	42
Figura 4.2 Micrografía de SEM de una película de ZIF-8 sobre sustrato de vidrio. a) Vista superior, b) Corte transversal ( $\sim 1\mu\text{m}$ de espesor).....	43
Figura 4.3 Patrón de difracción de rayos X de la película de ZIF-8 sobre soporte de vidrio. ....	43
Figura 4.4 Película IZ8 1 ciclo. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.....	44
Figura 4.5 Película IZT 1 ciclo. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.....	45
Figura 4.6 Película IZ8 2 ciclos. A) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.....	45

Figura 4.7 Película IZT 2 ciclos. A) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.....	46
Figura 4.8 Película IZ8 3 ciclos. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.....	46
Figura 4.9 Película IZT 3 ciclos. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.....	47
Figura 4.10 Película IZ8 4 ciclos. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.....	47
Figura 4.11 Película IZT 4 ciclos. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.....	48
Figura 4.12 Película IZ8 5 ciclos. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.....	48
Figura 4.13 Película IZT 5 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~513 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X. ....	49
Figura 4.14 Película IZ8 6 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~600 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X. ....	50
Figura 4.15 Película IZT 6 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~630 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X. ....	51
Figura 4.16 Película IZ8 7 ciclos. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.....	52
Figura 4.17 Película IZT 7 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~790 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X. ....	53
Figura 4.18 Película IZ8 8 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~800 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X. ....	54
Figura 4.19 Película IZT 8 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~890 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X. ....	55
Figura 4.20 Película IZ8 9 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~900 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X. ....	56

Figura 4.21 Película IZT 9 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~930 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X. ....	57
Figura 4.22 Película IZ8 10 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~1µm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X. ....	58
Figura 4.23 Película IZT 10 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~970nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X. ....	59
Figura 4.24 Circuito de prueba con la sonda de 4 puntas.....	60
Figura 4.25 Grafica corriente vs voltaje para determinar la Resistencia de la película de IZ8.....	60
Figura 4.26 Grafica corriente vs voltaje para determinar la Resistencia de la película de IZT. ....	61
Figura 4.27 Grafica corriente vs voltaje para determinar la Resistencia de la película de IZT. ....	62
Figura 4.28 Espectro de absorbancia de películas delgadas de ZIF-8 sobre soporte de ITO.....	64
Figura 4.29 Espectro de absorbancia de películas delgadas de ZIF-8/TCNQ sobre soporte de ITO.....	64
Figura 4.30 Eg del soporte de ITO.....	65
Figura 4.31 Zoom del Eg del ITO .....	65
Figura 4.32 Graficas de películas IZ8 con el método de Tauc plot.....	66
Figura 4.33 Graficas de películas IZT con el método de Tauc plot. ....	66
Figura 4.34 Comportamiento del Eg a diferentes ciclos de síntesis en películas IZ8 e IZT.....	68
Figura A.2.1 Espectro de infrarrojo donde muestra el pico característico del TCNQ en una película de IZ8 e IZT. ....	95

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Aplicaciones generales de los MOFs en la actualidad. <sup>20</sup> .....	7
Tabla 2. Aplicaciones generales de las membranas y películas de ZIFs. <sup>25</sup> .....	12
Tabla 3. Colección de membranas y películas de ZIF-8. <sup>35</sup> .....	12
Tabla 4.1 Bandgap de películas IZ8 e IZT de 1 a 10 ciclos de crecimiento en síntesis. .....	67

## RESUMEN

Las redes zeolitas de imidazolatos (ZIFs, por sus siglas en inglés) son una clase de estructuras metal-orgánicas formadas por iones metálicos y ligantes orgánicos. Las propiedades de los ZIFs los convierten en materiales prometedores para aplicaciones químicas y fotovoltaicas. En el presente trabajo se determinaron las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de películas delgadas de ZIF-8. Se obtuvieron películas de ZIF-8 con el método de síntesis *solvothermal* en soportes transparentes de vidrio e ITO, en el caso del vidrio se realizó una modificación superficial (grupos OH) para que posteriormente se diera una interacción intermolecular soporte-ZIF-8, en cuestión con el ITO no fue necesario esto debido a su composición química. El método de crecimiento secundario no fue viable para obtener una película de ZIF-8, todo lo contrario a crecimiento *In situ* con el cual logró obtener películas de ZIF-8 con un espesor mayor a  $1\mu\text{m}$  por lo que, para una aplicación fotoeléctrica de películas delgadas no es viable. Con el método de síntesis capa por capa modificado, en el cual se logra producir películas delgadas (menores a  $1\mu\text{m}$ ) ITO/ZIF-8 de 1 a 10 ciclos de crecimiento, así mismo se fabricaron películas agregando la molécula huésped 7,7,8,8-Tetracianoquinodimetano (TCNQ) para mejorar sus propiedades ópticas y se obtienen películas delgadas (menores a  $1\mu\text{m}$ ) ITO/ZIF-8/TCNQ de 1 a 10 ciclos de crecimiento. Se determinó la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y la confirmación de la fase cristalina con difracción de rayos X en polvos (DRX), las propiedades eléctricas se estudiaron con el método de 4 puntas y sus propiedades ópticas con espectrofotometría UV-vi. Se obtuvieron espectros de absorbancia y con el método de Tauc plot se calculó el bandgap de las 20 películas de ZIF-8. El mejor bandgap obtenido fue a 6 ciclos con una película de ITO/ZIF-8/TCNQ con un valor de 3.9769 eV por lo que la película entra en el rango de materiales semiconductores.

## CAPITULO I. INTRODUCCION

Actualmente los materiales semiconductores tienen un papel muy importante en el desarrollo tecnológico, ya que al aplicarles una energía externa (térmica, solar, eléctrica, etc) dan como respuesta una excitación de partículas subatómicas (electrones), por lo que su uso se extiende a una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo: catálisis<sup>1</sup>, celdas solares<sup>2</sup>, sensores químicos y electrónicos<sup>3</sup>, etc. Algunos de los semiconductores más utilizados en las celdas solares son, el Si, ZnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, GaAs, GaP, CdSe, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, etc. Por lo que el desarrollo de nuevos materiales con propiedades optoelectrónicas es necesario para aumentar la eficiencia de las celdas solares.

Las estructuras metal-orgánicas conocidas como MOFs son una clase de materiales híbridos cristalinos con propiedades únicas como son: mecánicas, térmicas, químicas, ópticas y electrónicas; esto es debido a la asociación de iones metálicos que son enlazados a través de moléculas orgánicas.<sup>4</sup> La combinación del orden molecular junto con una buena estabilidad mecánica y térmica de los MOFs, han llevado a muchos investigadores a experimentar la posibilidad de añadir estos materiales como componentes activos en dispositivos tales como células solares, fotodetectores, detectores de radiación y sensores químicos.<sup>5,6</sup> Las redes zeolitas de imidazolatos (ZIFs) pertenecen a la familia de los MOFs y poseen características similares a las zeolitas de aluminosilicato convencional donde los iones Zn<sup>2+</sup> sustituyen los aniones de silicio y el imidazolato (Im) al oxígeno que forma el ángulo zeolitas 145° (M-Im-M).<sup>7</sup> Los ZIFs combinan las características de las zeolitas y MOFs, obteniendo propiedades tales como: microporosidad, alta cristalinidad y estabilidad térmica, mecánica y química.<sup>8</sup> Esta es la razón por lo que han sido prometedores para diversas aplicaciones tales como la separación de gases, sensores, catálisis y fotoelectroquímica.<sup>9,10,11</sup> Para que ocurra un crecimiento de cristales de ZIFs sobre soportes transparentes debe de existir una interacción química entre ellos.

En este trabajo el soporte de vidrio se funcionalizó con jugo piraña e hidróxido de sodio para depositar grupos  $\text{OH}^-$  en la superficie del soporte. En el caso del ITO su composición química es apta para que ocurra esta interacción con los cristales de ZIF-8, posteriormente se realizó el crecimiento de cristales con los métodos de crecimiento: *In situ*, crecimiento secundario y capa por capa, para así obtener películas delgadas de ZIF-8 controlando los parámetros de síntesis como son el tiempo, temperatura y concentraciones de ligantes orgánicos y centros metálicos. El método de crecimiento secundario no es viable para formar una película de ZIF-8, con crecimiento *In situ* se obtienen películas de un grosor no deseado, por lo que el método de capa por capa es el más adecuado para la formación de películas delgadas de ZIF-8. Por último se evalúan las propiedades ópticas y eléctricas al ir cambiando la morfología de las películas delgadas de ZIF-8.

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1. Estructuras Metal Orgánicas (MOFs)

Las redes metal orgánicas (por sus siglas en inglés, MOFs) son materiales cristalinos generados por la asociación de iones metálicos, que son enlazados a través de moléculas orgánicas que generalmente forman estructuras tridimensionales (Figura 1.1).<sup>12</sup> Los MOFs se han convertido en una extensa clase de materiales cristalinos con ultra alta porosidad (hasta el 90% del volumen libre) y enormes superficies internas, que se extienden más allá de 6 000 m<sup>2</sup>/g. Los centros metálicos pueden ser, Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) o Fe(III), entre otros. La estructura de cada MOF está determinada por la coordinación del metal, por ejemplo, el cobre y el níquel tienen una geometría cuadrada plana, mientras que el zinc puede ser tetraédrico, los dos restantes generalmente se coordinan octaédricamente. Las moléculas orgánicas que se enlazan covalentemente a los centros metálicos se conocen como ligandos orgánicos y casi siempre están constituidos por un carboxilato aniónico, un imidazol o un fosfonato.<sup>13,14</sup>

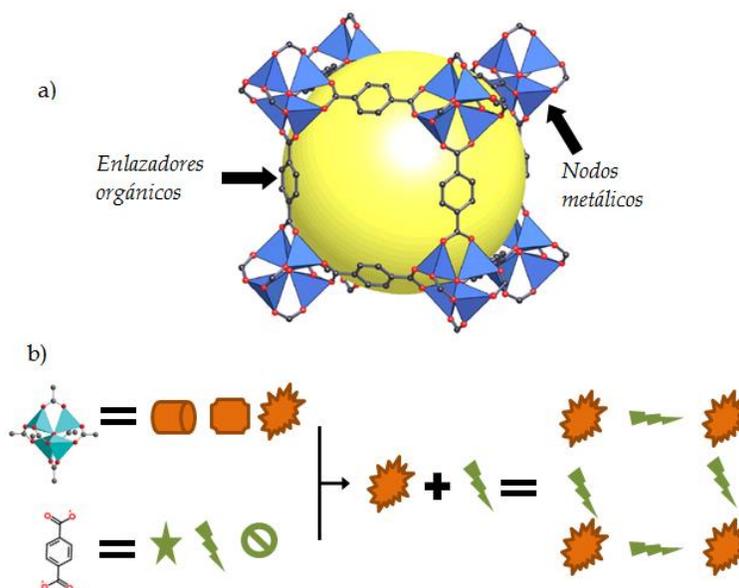


Figura 1.1 Imagen de: a) Nodos metálicos y enlazadores orgánicos en la estructura del MOF-5.<sup>15,16</sup> b) Posibles combinaciones múltiples entre centros metálicos y moléculas orgánicas para la síntesis de MOFs.

Esta variedad de geometrías presentadas por los centros metálicos junto con la diversidad de ligantes orgánicos que se pueden emplear, hacen a los MOFs materiales de interés para posibles aplicaciones en energía limpia; una de las más significativas es el almacenamiento de gases (Figura 1.2) como el hidrógeno y el metano, y como adsorbentes de alta capacidad para satisfacer las diversas necesidades de separación.

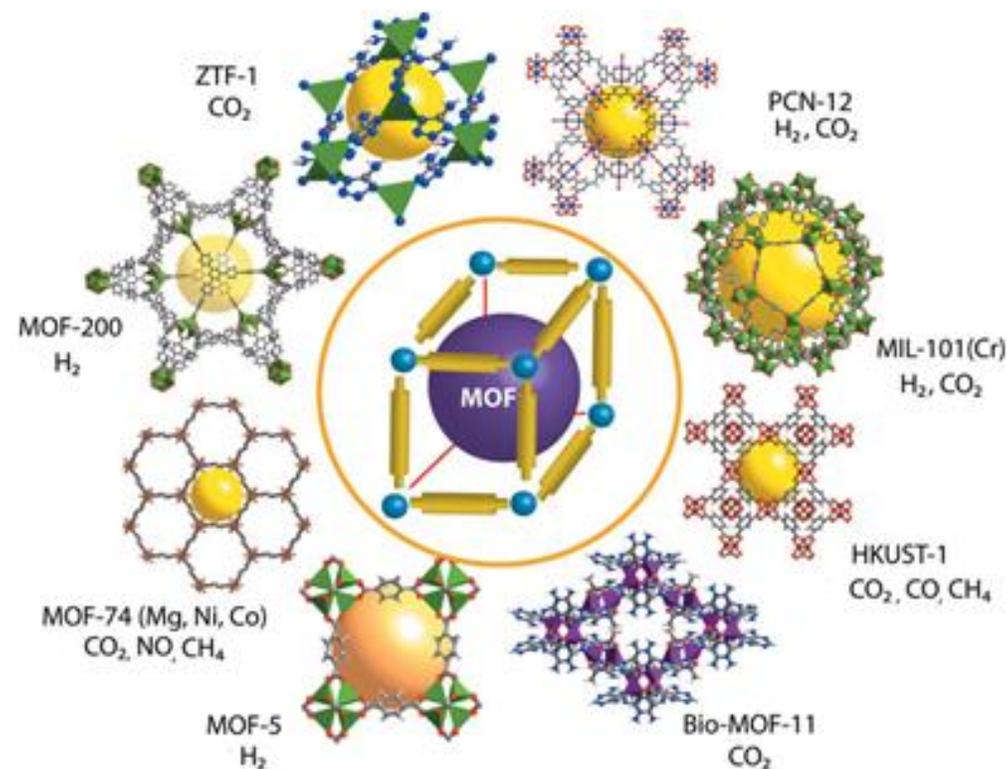


Figura 1.2 Representación esquemática de MOFs reportados, son conocidos para altas propiedades de almacenamiento de gas. <sup>17</sup>

Los MOFs están unidos por fuertes enlaces covalentes y/o enlaces de coordinación para dar cadenas unidimensionales (1-D), capas 2-D o redes 3-D.

Las propiedades mecánicas en los MOFs son de gran interés debido a que es fundamental para el diseño y el rendimiento óptimo de una multitud de aplicaciones tecnológicas previstas, en la figura 1.3 se muestra una comparación de estas estructuras con otros materiales.

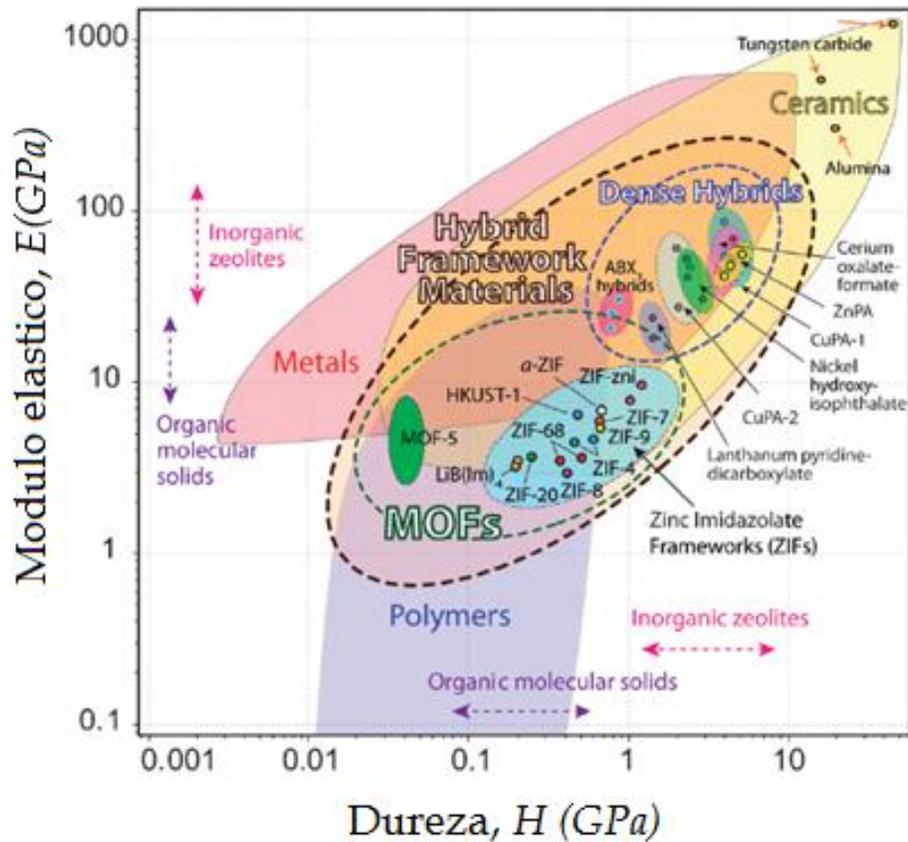


Figura 1.3 Módulo elástico vs dureza para materiales con estructuras híbridas y otras clases de materiales.<sup>18</sup>

Otras aplicaciones de igual importancia son en membranas, dispositivos de película delgada, catálisis e imágenes biomédicas que cada vez más han ido ganando importancia.<sup>13</sup> Recientemente la combinación única de propiedades ópticas y electrónicas ha generado interés para incorporarlos en aplicaciones fotocatalíticas, fotovoltaicas y en dispositivos electroquímicos (Tabla 1).<sup>19</sup>

<b>MOF</b>	Sensores	Compuestos orgánicos volátiles
		Gases
		Solventes
	Catálisis	Fotocatálisis
		Estéreo catálisis
	Producción de energía	Termal
		Fotovoltaica
		División del agua
	Óptica	Luminiscente
		Termocromático
		Fotocromático
	Bioreactores	Alojamiento de biomoléculas
		Crecimiento celular
		Biofuncionalización de superficies
	Electrónica	Semiconductores
		Materiales dieléctricos bajos
		Películas conductoras
	Transporte molecular	Micromotores
		Motores moleculares
	Secuestro y separación	Metales
Hidrocarburo aromático policíclico		
Solventes		
Entrega	Biomoléculas	
	Drogas	

Tabla 1. Aplicaciones generales de los MOFs en la actualidad.<sup>20</sup>

## 1.2. Estructuras Zeolíticas de Imidazolatos (ZIFs)

Las estructuras zeolíticas de imidazolatos (ZIFs por sus siglas en inglés)<sup>21</sup> son un subgrupo de los MOFs, se caracteriza por poseer topologías zeolíticas y por el uso de grupos imidazolato como ligantes orgánicos. En general, los ZIFs se caracterizan por ser materiales cristalinos, microporos, con un área superficial alta y una excepcional estabilidad térmica y química.<sup>22,8</sup>

### 1.2.1 Propiedades de los ZIFs

Geometría: Las estructuras de los ZIFs son similares a las zeolitas convencionales de aluminosilicatos donde los iones metálicos reemplazan al silicio y el ligante orgánico (aniones imidazol) al oxígeno formando un ángulo de  $145^\circ$  entre los iones metálicos (Figura 1.4), debido a esto poseen propiedades similares.<sup>8</sup>

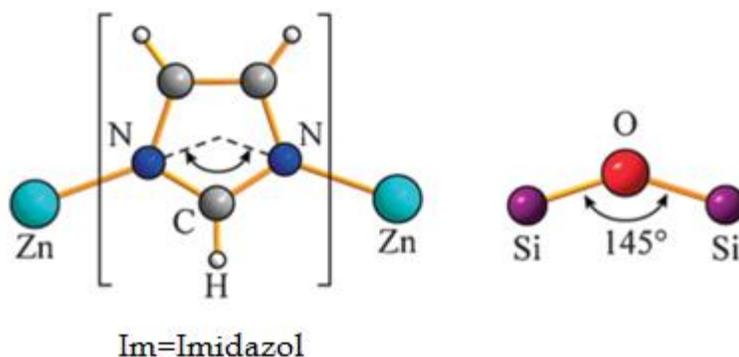


Figura 1.4 Representaciones de los ángulos de los ZIFs (Zn-Im-Zn) y zeolitas (Si-O-Si) respectivamente.<sup>23</sup>

Las propiedades intrínsecas de los materiales de ZIFs tales como altas propiedades de textura y diámetros de poro<sup>8</sup> sintonizables modificables hacen que puedan ser utilizados en sensores y dispositivos electrónicos.<sup>24</sup>

En particular, las excelentes propiedades de adsorción selectiva de ZIFs los hacen buenos candidatos para la detección química, mientras que la gran microporosidad

y la hidrofobicidad de ZIFs resultan atractivos para aplicaciones de baja constante dieléctrica.<sup>7</sup>

### 1.2.1.1 Tipos de ZIFs

Actualmente existen diversos tipos de ZIFs, esto es debido a las múltiples combinaciones de ligantes orgánicos y centros metálicos sin perder las características de ZIFs, por ejemplo: El ZIF-2 compuesto de  $Zn(IM)_2$  con topología BTC y diámetro de poro de 6.4 Å, el ZIF-11 compuesto de  $Zn(bIM)_2$  con topología RHO y diámetro de poro de 3 Å, el ZIF-69 compuesto de  $Co(mIM)_2$  con topología SOD y diámetro de poro de 3.4 Å, etc.<sup>25</sup>

### 1.2.2. ZIF-8

Dentro de los tipos de las estructuras zeolíticas de imidazolatos (ZIFs) se encuentra el ZIF-8 está compuesto por 2-metilimidazol como ligante orgánico y como centro metálico el zinc (Figura 1.5).

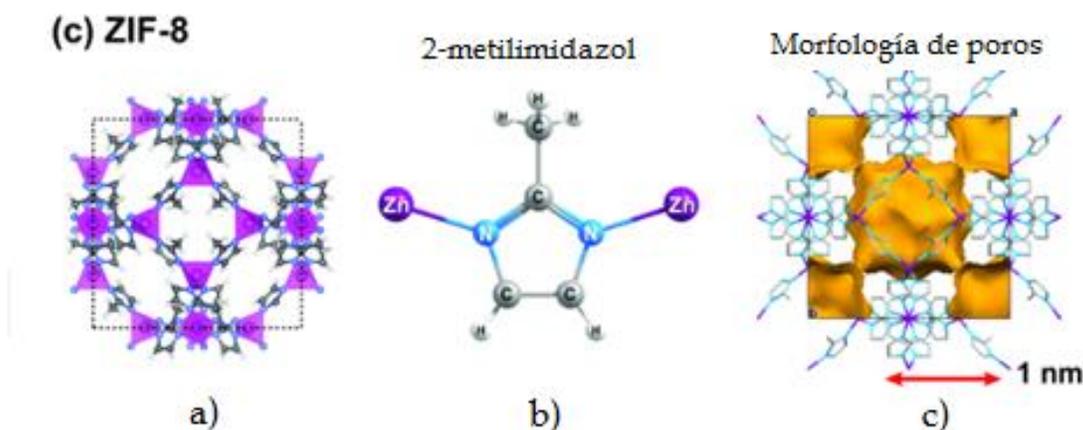


Figura 1.5 a) Fragmento de la estructura del ZIF-8. b) Representación del Zn-mlm-Zn. c) Morfología del poro.<sup>26</sup>

El ZIF-8 tiene una topología tipo sod o sodalita (Figura 1.6) que está formado cuatro anillos  $ZnN_4$  con seis cavidades internas y con características de 1.16nm de diámetro y 0.34nm de tamaño de poro.<sup>27</sup>

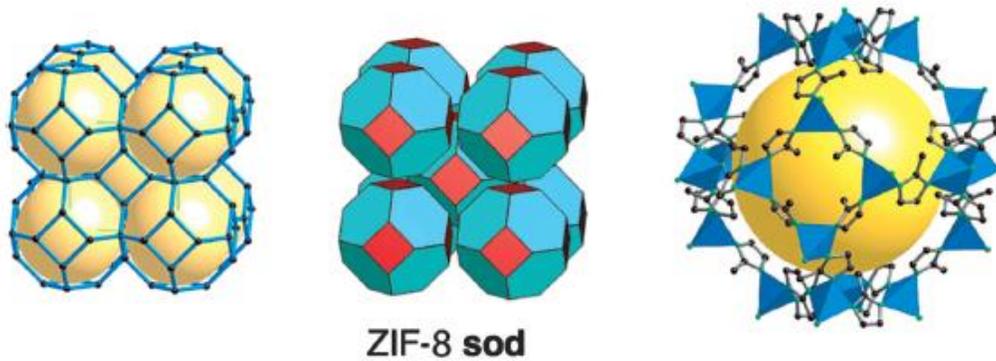


Figura 1.6 Estructuras de Rayos X de un cristal de ZIF-8.<sup>8</sup>

Es un compuesto potencial para su aplicación en pervaporación<sup>28</sup>, separación de gases<sup>29</sup>, sensores<sup>9</sup> y catálisis<sup>10</sup>. Las membranas de ZIF-8 regularmente se usan para separación de gases, pervaporación y en cuanto a películas delgadas su aplicación se ha extendido a sensores y a materiales con baja constante dieléctrica ( $k$ ), al tener una baja constante dieléctrica las películas de ZIF-8 son un candidato prometedor para aplicaciones en microelectrónica.<sup>30</sup>

### 1.2.3. Síntesis de ZIFs

Para obtener cristales, películas o membranas de ZIFs se pueden obtener por diversos métodos de síntesis como se muestra en la figura 1.7.

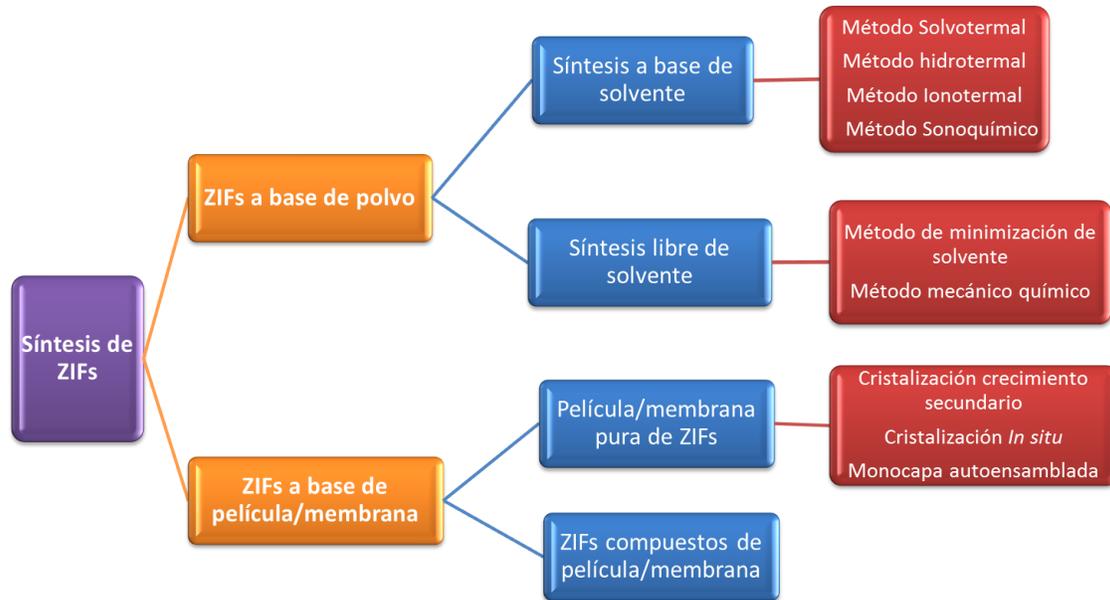


Figura 1.7 Resumen de los diferentes métodos de síntesis de materiales a base de ZIFs. <sup>7</sup>

Como se observa en la figura 1.7 dependiendo de la forma final de los ZIFs la metodología es diferente ya que se obtienen características especiales, esto da como resultado diferentes aplicaciones de los ZIFs en la actualidad.

*En este trabajo se utilizaran los métodos de síntesis de crecimiento In situ, crecimiento secundario y Ensamblaje capa por capa.*

En la tabla 2 se muestran algunas aplicaciones generales de membranas y películas delgadas de los ZIFs.

Compuestos de ZIFs	Aplicaciones
Membranas de ZIF-8 en sustratos porosos	Separación de gases (H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Hidrocarburos CH <sub>4</sub> ) y pervaporación (separación alcohol/agua, dimetilcarbonato/metanol)
Membranas mixtas de matriz polímero/ZIFs	

Películas delgadas de ZIFs	Sensores y materiales con baja constante dieléctrica ( $k$ )

Tabla 2. Aplicaciones generales de las membranas y películas de ZIFs. <sup>31</sup>

En el caso del ZIF-8 al utilizarlo con determinado sustrato y método de síntesis, la aplicación puede variar (Ver tabla 3).

Formula del MOF	Sustrato	Método de síntesis	Espesor	Aplicación	Referencia
<b>ZIF-8</b>	Obleas de silicio	dip coating en solución madre	1-5 $\mu\text{m}$	sensores	9
	Titanio poroso	Solución madre	20-30 nm	Separación de gases	32
	$\alpha$ -alúmina	Crecimiento sembrado	Orientación preferencial, 5-12 $\mu\text{m}$	Separación de gases	33
	tubular $\alpha$ -alúmina	Crecimiento sembrado	5 - 9 $\mu\text{m}$	Separación de gases	34
	$\alpha$ -alúmina	Solución madre a 120 °C	~20 $\mu\text{m}$	Separación de gases	11
	Membrana flexible de nylon	Difusión lenta	~16 $\mu\text{m}$	Separación de gases	35

Tabla 3. Colección de membranas y películas de ZIF-8.<sup>36</sup>

## 1.2.4 Métodos de síntesis de membranas y películas delgadas.

### 1.2.4.1 Crecimiento Secundario

El crecimiento secundario<sup>37</sup> resulta de la combinación de dos etapas. El primer crecimiento consiste en obtener cristales “semillas” por medio de condiciones de síntesis solvotermal,<sup>38</sup> este crecimiento a menudo conduce a bajas densidades de cristales en los sustratos. El crecimiento secundario resulta de una capa de siembra *In situ* de cristales semillas (Primer crecimiento) sobre en un soporte ( $\alpha$ -alúmina, vidrio, silicio, etc) con una superficie funcionalizada para que existan enlaces químicos o interacciones intermoleculares entre estos (Cristal y sustrato), posteriormente este soporte se somete a síntesis solvotermal para obtener una membrana de cristales de MOFs<sup>37</sup> ordenada y sin fracturas.<sup>39</sup> En la figura 1.8 se puede observar la metodología del crecimiento secundario.

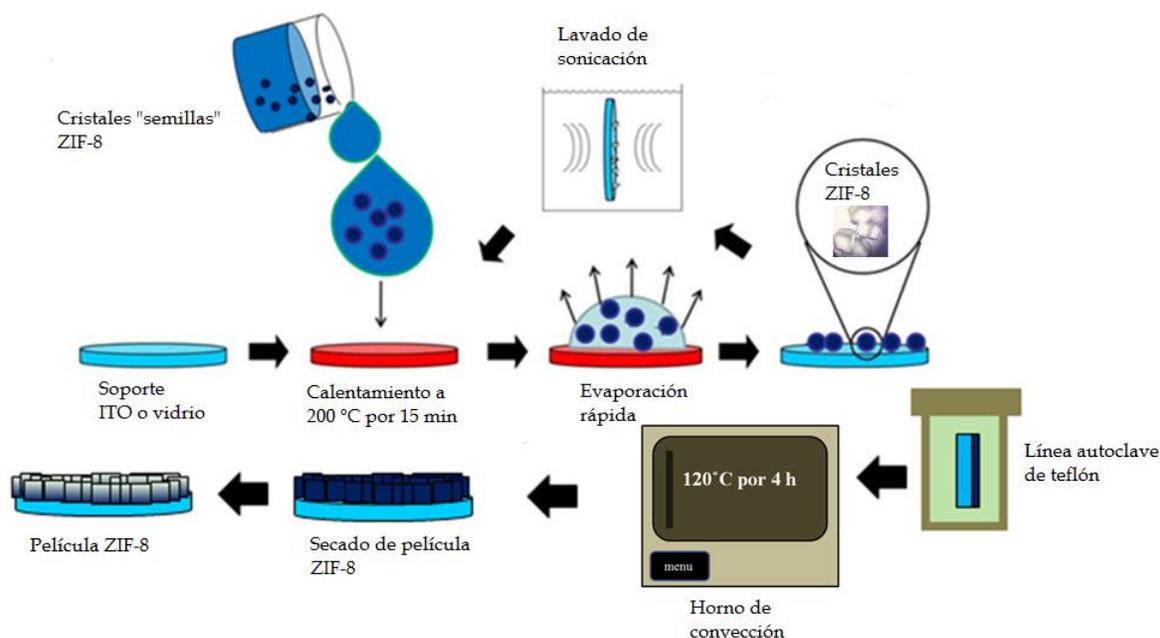


Figura 1.8 Procedimiento del crecimiento secundario de ZIF-8 sobre sustratos transparentes funcionalizados.

### 1.2.4.2 Crecimiento *In situ*

En este método de síntesis consiste en la modificación de la superficie del soporte con una solución de ligantes orgánicos seguida por una síntesis solvotermal rápida (Figura 1.9),<sup>11</sup> donde los cristales nuclean y crecen sobre el soporte, formando membranas bien integradas.

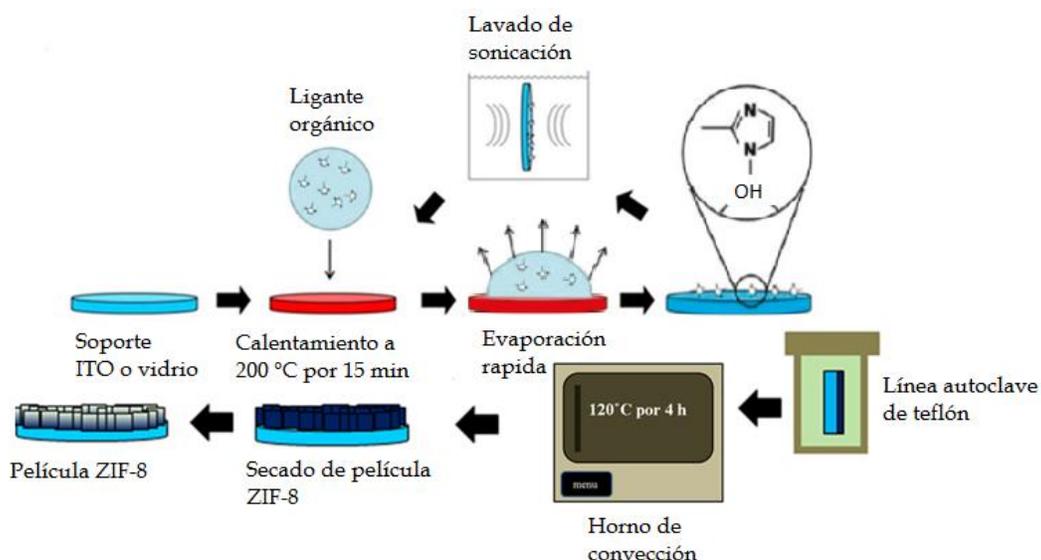


Figura 1.9 Procedimiento del método de crecimiento *In situ* del ZIF-8.<sup>11</sup>

Con este método se obtuvo la primer membrana bien integrada de MOF-5 sobre soportes de  $\alpha$ -alúmina teniendo esta una buena adhesión al soporte.<sup>40</sup> Este método tiene algunas limitaciones en el control de la microestructura, tales como, orientación de cristales, espesor de la película, entre otras.

### 1.2.4.3 Ensamblaje capa por capa

La ensamblaje capa por capa (LbL, del inglés Layer-by-Layer) es una técnica de fabricación de películas delgadas a escala nanométrica.<sup>41</sup> Este ensamblaje es por adsorción de una solución y es un enfoque general para la fabricación de películas multicomponentes sobre soportes sólidos.<sup>42</sup> Una ventaja que tiene este método es el control del espesor de la película que aumenta exponencialmente con el número de capas depositadas,<sup>43</sup> por lo que este método de síntesis es más factible que los

dos primeros (*In situ* y secundario) si se requieren películas muy delgadas (>500 nm) de ciertos materiales. Las películas exponenciales capa por capa (e-LBL) han ganado un intenso interés debido a su naturaleza dinámica asociada con la difusión "dentro y afuera" de polímeros flexibles que permiten la incorporación de especies de nanoescala de una manera controlada.<sup>44</sup>

En este trabajo se realizara una adaptación del método capa por capa (LBL) para la fabricación de películas delgadas de ZIF-8,<sup>9</sup>el cual consiste en realizar una solución con los ligantes orgánicos y otra con los centros metálicos, después se toman muestras de cada solución y se mezclan en un nuevo recipiente donde también se colocara verticalmente el soporte transparente (vidrio o ITO) por determinado tiempo, una vez transcurrido el tiempo este soporte se someterá a un secado con temperatura y posteriormente se volverá a insertar en una nueva mezcla fresca de ligantes orgánicos y centros metálicos, esto cíclicamente hasta obtener una película de ZIF-8 con determinado espesor.

### **1.3. Vidrio y óxido de Indio-Estaño (ITO)**

El soporte a utilizar en esta investigación será el vidrio e ITO. El vidrio está formado por sílice, sodio y calcio principalmente. Es transparente en la parte del visible y soporta temperaturas altas (500°C) por lo que una de sus aplicaciones son en celdas solares como soporte del ánodo y protección física de fenómenos de la intemperie.

El óxido de indio-estaño (ITO) es un semiconductor tipo n transparente, debido a su alta transmitancia óptica en la región del visible e infrarrojo (Figura 1.10) cercano se ha aplicado ampliamente en varios dispositivos opto-electrónicos<sup>45</sup>, reflectores infrarrojos y dispositivos de visualización. La resistividad eléctrica del ITO es de  $2 - 4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  debido al alta concentración de portadores de carga porque el nivel de fermi está situado por encima del nivel de conducción<sup>46</sup> y su banda prohibida (bandgap) oscila alrededor de 3.5-4.3 eV por lo que se ha utilizado ampliamente como electrodos transparentes para estudios electroquímicos, celdas

solares, lámparas, lentes de cámara y pantallas planas.<sup>47,48</sup> En la figura 1.11 se muestra un patrón de difracción con la fase característica del ITO.

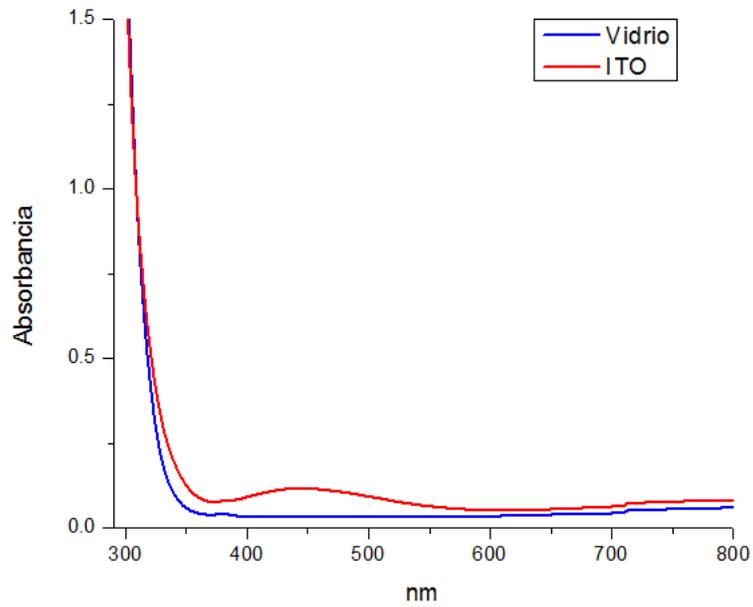


Figura 1.10 Espectro de Absorbancia de UV-vis del Vidrio e ITO.

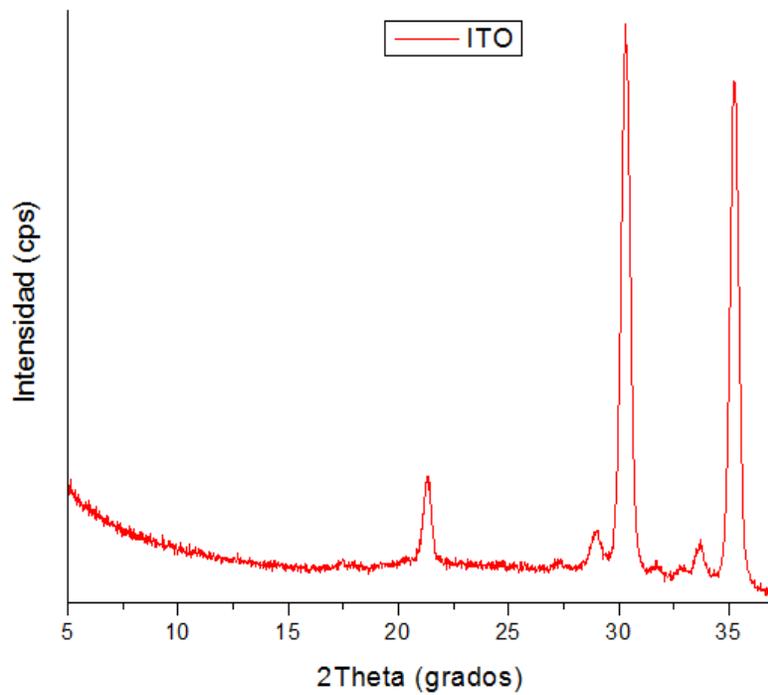


Figura 1.11 Patrón de difracción de rayos X del soporte de ITO.

#### 1.4. TCNQ (7,7,8,8-Tetracianoquinodimetano)

Es un compuesto orgánico aceptor de electrones (afinidad electrónica de 2.88 eV) por lo que ha sido considerado como un candidato clave para formar compuestos semiconductores inorgánicos/orgánicos de transferencia de carga, así mismo se ha estudiado en metales de transición tales como Cu, Ag, Mn, Fe, Co, Ni, Zn y Cd para la síntesis de una diversidad de compuestos Metal-TCNQ presentando cada uno propiedades físico-químicas únicas por lo que estos materiales han sido investigados para aplicaciones electrónicas.<sup>49,50</sup>

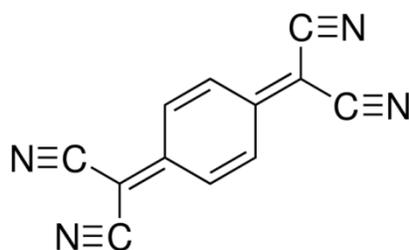


Figura 1.12 Estructura de la molécula del TCNQ (C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>).

#### 1.5. Propiedades Eléctricas

Las propiedades eléctricas de un material provienen de la estructura electrónica, describen su comportamiento eléctrico y dieléctrico, que es usual en los materiales que permiten (conductividad) e impiden (resistividad) el flujo de portadores de carga. La conducción eléctrica en los materiales es el efecto del movimiento de especies individuales de escala atómica, denominadas portadores de carga. El electrón es un ejemplo de una partícula con carga negativa de  $-1.6 \times 10^{-19}$  C.

Un método sencillo para medir la conducción eléctrica de un material es la ley de Ohm, la cual establece, que la intensidad de la corriente eléctrica ( $I$ ) que circula por un conductor eléctrico es directamente proporcional a la diferencia de potencial ( $V$ ) aplicada e inversamente proporcional a la resistencia eléctrica ( $R$ ). Esta ley se muestra en la ecuación 1.1.

$$V = IR \quad (1.1)$$

Esta ley es adaptable a la mayoría de los materiales, pero no a todos. La resistencia eléctrica ( $R$ ) de un resistor es una característica del tamaño, forma y las propiedades del material según la ecuación 1.2:

$$R = \rho l/A = l/\sigma A \quad (1.2)$$

Donde  $l$  es la longitud del resistor (cm),  $A$  es el área transversal (cm<sup>2</sup>) del resistor,  $\rho$  es la resistividad eléctrica (Ohm · cm) y  $\sigma$  es la conductividad eléctrica (Ohm<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>) que es recíproca a la  $\rho$ . La magnitud de la resistencia depende de las dimensiones del resistor, todo lo contrario, a la resistividad y conductividad eléctrica ya que estas no dependen de las dimensiones del resistor. La  $\sigma$  será el parámetro más conveniente para establecer una clasificación eléctrica de los materiales. La  $\rho$  es una propiedad sensible a la microestructura, por ejemplo, la resistividad del cobre puro es mucho menor que el cobre comercial ya que las impurezas en el cobre comercial dispersan los electrones aumentando la resistividad eléctrica. Si se combina las ecuaciones anteriores se obtiene una segunda forma de visualizar la ley de Ohm (ecuación 1.3).<sup>51</sup>

$$I/A = \sigma V/l \quad (1.3)$$

Si se define la densidad de corriente  $J$  (A/cm<sup>2</sup>) como  $I/A$  y el campo eléctrico  $E$  como  $V/l$ , entonces:

$$J = \sigma E l \quad (1.4)$$

La densidad de corriente también está dada por:

$$J = nq\bar{v} \quad (1.5)$$

Donde  $n$  es el número de portadores de carga (portadores/cm<sup>3</sup>),  $q$  es la carga de estos (1.6x10<sup>-19</sup> C) y  $\bar{v}$  es la velocidad de deriva (velocidad media, cm/s) que es el movimiento neto promedio de los portadores de carga, entonces:

$$\sigma E = nq\bar{v} \quad \text{ó} \quad \sigma = nq(\bar{v}/E) \quad (1.6)$$

La difusión ocurre como resultado de los gradientes de temperatura y concentración, mientras que la deriva se produce como consecuencia de un campo eléctrico o magnético. La conducción puede ocurrir como resultado de la difusión, deriva o ambas, pero la deriva es el mecanismo dominante en la conducción

eléctrica. El término  $\bar{v}/E$  es llamado movilidad  $\mu$  de portadores de carga ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ), en el caso de metales la movilidad es de electrones y viene dada por la siguiente ecuación 1.7:

$$\mu = \bar{v}/E \quad (1.7)$$

Y finalmente

$$\sigma = nq\mu \quad (1.8)$$

Entonces la conductividad eléctrica es el producto de la densidad de portadores de carga ( $n$ ), la carga de éstos ( $q$ ) y la movilidad de cada portador ( $\mu$ ).<sup>52</sup>

El comportamiento de la conductividad eléctrica puede presentarse de maneras diferentes de acuerdo al tipo de material, algunos de estos materiales son:

1.- Conductores: son aquellos con altos valores de conductividad eléctrica debido a su gran número de electrones (portador de carga negativa) en la banda de conducción, la conductividad de los conductores típicos es del orden de  $10 \times 10^6$  ( $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Todos los metales son conductores, unos mejores que otros y la movilidad es muy importante en ellos.

La conductividad en los metales depende de dos variables la temperatura y composición. Al aumentar la temperatura por encima de la temperatura ambiente se produce una disminución de la movilidad del electrón por lo tanto su conductividad tiende a disminuir (Figura 1.13), esta disminución de movilidad del electrón puede ser debida a un incremento de la agitación térmica de la estructura cristalina del metal conforme se incrementa la temperatura.<sup>52</sup>

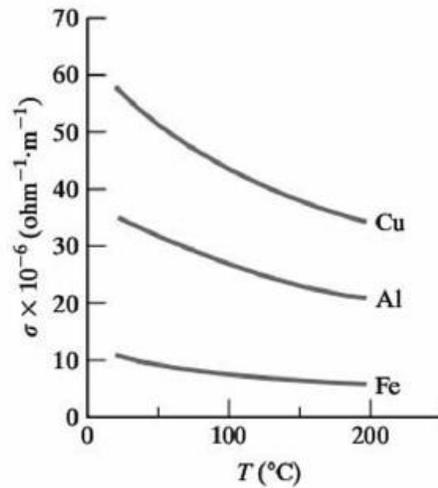


Figura 1.13 Variación de la conductividad eléctrica de algunos metales con la temperatura.<sup>51</sup>

Debido a la naturaleza ondulatoria de los electrones pueden moverse a través de la estructura cristalina de forma más efectiva cuando ésta es casi perfecta. Las irregularidades producidas por las vibraciones térmicas disminuyen la movilidad de los electrones (Figura 1.14).<sup>53,51</sup>

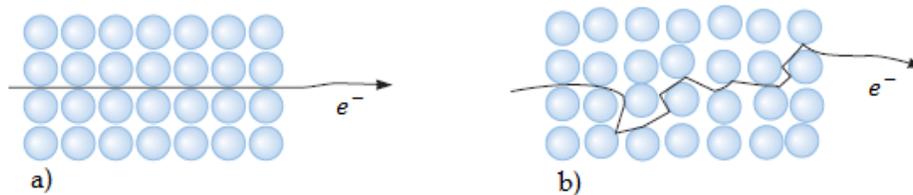


Figura 1.14 Movimiento del electrón a través de; (a) Cristal perfecto, (b) Cristal calentado a temperatura alta o con defectos de nivel atómico. Imagen tomada de la referencia <sup>52</sup>.

2.- Semiconductores: son materiales que tienen una conductividad intermedia entre los conductores y aislantes, si a los electrones situados en la banda de valencia se le añade energía eléctrica, térmica, luminosa (etc.), pueden saltar a la banda de conducción, quedando en situación de poder desplazarse por el sólido. La *banda de valencia* es un nivel de energía en el que se realizan las combinaciones químicas. Los electrones situados en ella, pueden transferirse de un átomo a otro, formando iones que se atraerán debido a su diferente carga, o serán compartidos por varios átomos, formando moléculas. En la *banda de conducción* los electrones

están aún más desligados del núcleo, de tal forma que, en cierto modo, todos los electrones (pertenecientes a esa banda) están compartidos por todos los átomos del sólido, y pueden desplazarse por este formando una nube electrónica. Entre ambas bandas existe una región de valores de energía que no pueden ser adquiridos por los electrones. Esta región de valores prohibidos se denomina *ancho de banda* y es proporcional a la fuerza de interacción entre los orbitales de átomos adyacentes. *Banda prohibida (bandgap,  $E_g$ )*, es la energía necesaria (eV) para promover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. *La función de trabajo ( $\phi$ )*, es la mínima energía necesaria (eV) que debe suministrarse a un átomo para liberar un electrón de la superficie de un sólido.

Algunos ejemplos de semiconductores son: el silicio, el germanio, el arseniuro de galio; principalmente cerámicos. Existen dos tipos de semiconductores:

Semiconductor intrínseco (semiconductor puro), es aquel dónde el número de electrones ( $e^-$ ) de conducción es igual al número de huecos ( $h^+$ ) electrónicos. La conductividad de un sólido es la suma de las contribuciones de los portadores de carga positivos y negativos (ecuación 1.9).<sup>52</sup>

$$\sigma = n_n q_n \mu_n + n_p q_p \mu_p \quad (1.9)$$

Donde  $n$  es la densidad de portadores de carga,  $q$  es la carga de un solo portador y  $\mu$  es la movilidad del portador. El subíndice  $n$  son los portadores de carga negativos y el subíndice  $p$  los portadores de carga positivos. En un semiconductor puro, debido a que la densidad de los electrones de conducción ( $n_n$ ) es idéntica a la densidad de los huecos electrónicos ( $n_p$ ), se obtiene la ecuación 1.10.

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h) \quad (1.10)$$

Donde  $n$  es ahora la densidad de electrones de conducción y los subíndices  $e$  y  $h$  se refieren a electrones y huecos, respectivamente. En los intrínsecos se puede controlar la conductividad eléctrica por medio del control de la temperatura; en la temperatura del zero absoluto todos los electrones están en la banda de valencia, mientras que todos los niveles en la banda de conducción están desocupados, al incrementar la temperatura hay una gran probabilidad de que un nivel de energía

en la banda de conducción sea ocupado y por lo tanto en la banda de valencia se desocupe un lugar quedando un hueco , por lo tanto, la conductividad de los semiconductores aumenta al aumentar la temperatura debido a una activación térmica de los portadores de carga. En estos semiconductores el número de electrones en la banda de conducción será igual al número de huecos en la banda de valencia, esto será dado por la ecuación 1.11.<sup>52</sup>

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-Eg}{2k_B T}\right) \quad (1.11)$$

Donde  $n_0$  está dada por la ecuación 1.12.

$$n_0 = 2 \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2}\right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} \quad (1.12)$$

En estas ecuaciones  $k_B$  es la constante de Boltzmann ( $8.6173324 \times 10^{-5}$  eV/K),  $h$  la de Planck ( $4.13566733 \times 10^{-15}$  eV·s),  $m_n$  y  $m_p$  son las masas efectivas del electrón y hueco del semiconductor respectivamente,  $Eg$  es el bandgap (Energía de banda prohibida) del semiconductor y  $T$  es la temperatura. Como se había comentado, altas temperaturas permiten que más electrones atraviesen la banda prohibida, y por lo tanto, la conductividad aumenta (ecuación 1.13).

$$\sigma = n_0 q (\mu_n + \mu_p) \exp\left(\frac{-Eg}{2k_B T}\right) \quad (1.13)$$

Semiconductor extrínseco, contiene pequeñas cantidades de impurezas cuidadosamente controladas, es decir, están dopados con materiales tipo  $n$  (exceso de electrones) y tipo  $p$  (exceso de huecos). La conductividad de estos semiconductores depende principalmente del número de átomos de impurezas o dopantes y a cierta temperatura este rango es independiente de la temperatura. Esta capacidad de tener una conductividad sintonizable pero independiente de la temperatura es la razón por la que casi siempre utilizamos semiconductores extrínsecos para fabricar dispositivos. La conductividad del semiconductor tipo  $n$  está dada por la ecuación 1.14.

$$\sigma = n_d q \mu_e \quad (1.14)$$

Donde  $n_d$  es la densidad de electrones donados,  $q$  es la carga del electrón y  $\mu_e$  es la movilidad del portador (e<sup>-</sup>). Al igual que en los conductores metálicos, la

movilidad disminuyen ligeramente al incrementarse la temperatura. Sin embargo, el crecimiento exponencial en la densidad de portadores de carga domina la dependencia general de la conductividad con la temperatura. La semiconducción extrínseca es otro proceso que sigue la ley de Arrhenius. Para los semiconductores tipo n es:<sup>52</sup>

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \left( \frac{Eg - Ed}{k_B T} \right) \quad (1.15)$$

Donde  $Ed$  es el nivel donante y  $\sigma_0$  a temperatura ambiente (25°C) viene dada por:

$$\sigma_0 = \sigma \exp - \left( \frac{Eg - Ed}{k_B T} \right) \quad (1.16)$$

Y la conductividad eléctrica para el semiconductor tipo p dada por:

$$\sigma = n_a q \mu_h \quad (1.17)$$

Donde  $n_a$  es la densidad de huecos donados,  $q$  es la carga del hueco y  $\mu_h$  es la movilidad del portador ( $h^+$ ). La ecuación de la ley de Arrhenius para los semiconductores tipo p se muestra en la ecuación 1.18.

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \left( \frac{Ea}{k_B T} \right) \quad (1.18)$$

Donde  $Ea$  es la barrera de energía para formar un portador de carga en el semiconductor extrínseco tipo p.<sup>52,51</sup>

3.- Aislantes: son aquellos cuyos electrones están fuertemente ligados al núcleo y por tanto, son incapaces de desplazarse por el interior y consecuentemente conducir. Buenos materiales aislantes son, por ejemplo: la mica, la porcelana, el poliéster, los polímeros, etc.

En la figura 1.15 se muestra una explicación de teoría de bandas de los materiales descritos anteriormente, donde en los conductores la banda de conducción se encuentra parcialmente o completamente llena de electrones ( $Eg=0$ ), se consideran semiconductores a aquellos que tienen un bandgap debajo de 4.0 eV (Electronvoltios) y los que tienen arriba de 4.0 eV se consideran aislantes o dieléctricos.<sup>51</sup>

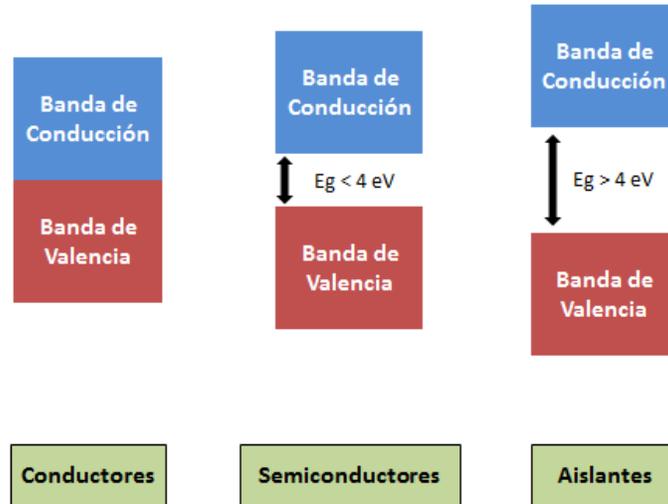


Figura 1.15 Teoría de bandas en sólidos. Metales, Semiconductores y aislantes.

## 1.6. Propiedades Ópticas

Se relacionan con la interacción entre un material y las radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o partículas de energía, conocidas como fotones. Estas radiaciones pueden tener diversas características mostradas en el espectro electromagnético de la figura 1.16. Las características del fotón de muestran en la ecuación 1.19 las cuales son: longitud de onda ( $\lambda$ ), Energía ( $E$ ) y frecuencia ( $\nu$ ).<sup>54</sup>

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1.19)$$

Donde  $h$  es la constante Planck ( $4.1356 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$ ) y  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ). Esta ecuación nos permite considerar al fotón como una partícula de energía  $E$  o como una onda con características de longitud y frecuencia.

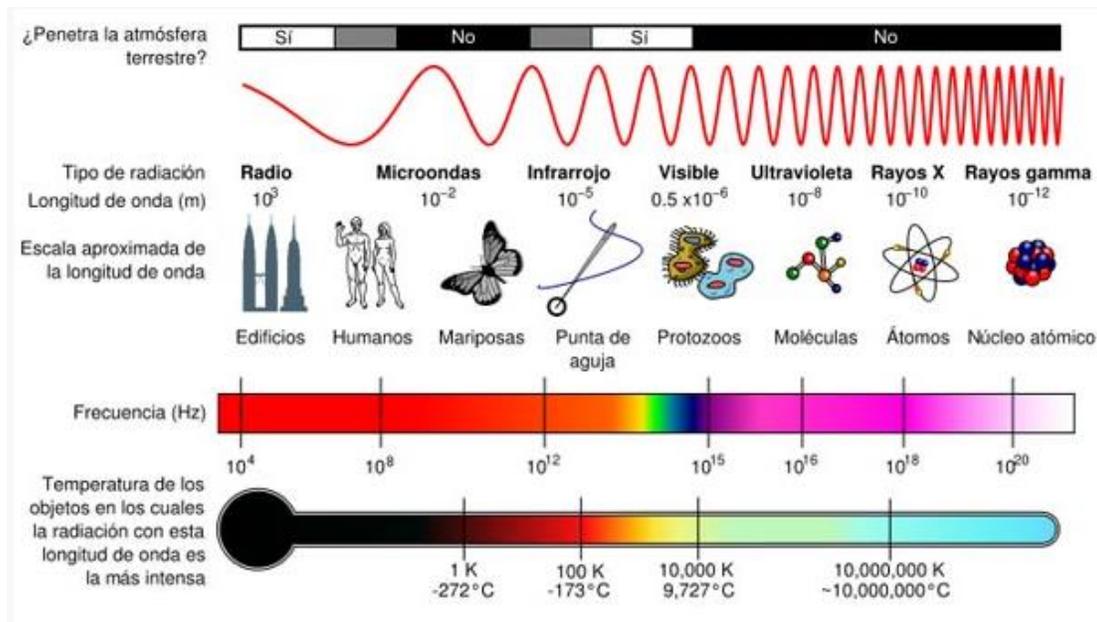


Figura 1.16 Espectro electromagnético.<sup>55</sup>

La interacción de los fotones con la estructura cristalina o electrónica de los materiales produce varios fenómenos ópticos, algunos de estos son: absorción, transmisión, reflexión y refracción (Figura 1.17).

Cuando los fotones aportan energía, de inmediato el material emite electrones de idéntica energía, de forma que se produce **reflexión**, cuando los fotones cambian de dirección y velocidad al pasar de un medio a otro se conoce como **refracción**, si los fotones incidentes interactúan con los electrones de valencia pueden ocurrir varias cosas: los fotones ceden energía al material, en cuyo caso hay **absorción**, también puede que los fotones no interactúen con la estructura electrónica del material, en ese caso ocurre la **transmisión**.

Al atravesar o reflejarse en la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente ( $I_0$ ) y la transmitida ( $I$ ) y se expresa como transmitancia o absorbancia. La transmitancia normalmente se da en términos de una fracción de 1 o como porcentaje, y se define como se indica en la ecuación 1.20.<sup>54</sup>

$$T = I/I_0 \quad (1.20)$$

Y la absorbancia se define:

$$A = -\log T \quad (1.21)$$

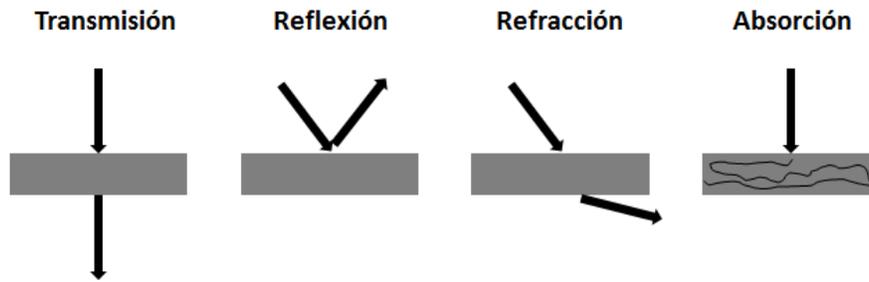


Figura 1.17 Fenómenos Ópticos.

Para algunos materiales su comportamiento óptico (absorción) es muy importante y se relaciona profundamente con su comportamiento eléctrico. La fracción del haz que se absorbe está relacionada con el grosor del material y la forma en que los fotones interactúan con la estructura del material. La intensidad del haz después de pasar a través del material está dada por la ley de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1.21)$$

Donde  $x$  es la trayectoria a través de la cual se mueven los fotones (generalmente el espesor del material),  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal del material para los fotones,  $I_0$  es la intensidad del haz después de la reflexión en la superficie delantera, e  $I$  es la intensidad de la viga cuando alcanza la superficie posterior. La absorción en los materiales ocurre por varios mecanismos, uno de ellos es el *efecto fotoeléctrico*, el cual ocurre cuando la energía de un fotón es totalmente absorbida y surge la expulsión de un electrón de un átomo.

Para semiconductores se analiza del modo siguiente: *cuando la energía de los fotones es menor que la energía de banda prohibida, los electrones no serán expulsados independientemente de la intensidad de la luz, y cuando los fotones tienen energías mayores que la energía de banda prohibida, los electrones serán expulsados con una energía cinética igual a la energía del fotón menos la energía de unión.*<sup>52</sup>

### 1.6.1 Cálculo del bandgap

El cálculo del bandgap de una película delgada se puede determinar por medio del método de Tauc, el cual utiliza la espectroscopia de absorción de múltiples longitudes de onda para evaluar las propiedades ópticas de materiales.<sup>56,57</sup> En el diagrama de Tauc el valor del bandgap ( $E_g$ ) es la intersección con la energía del fotón incidente en eV (eje  $h\nu$ ) de la parte lineal vertical (línea roja) de la curva  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eVcm}^{-1}$ )<sup>2</sup> vs  $h\nu$  (eV). Para determinar la energía del fotón en eV se ocupan los datos de la ecuación 1.19 de energía del fotón (Figura 1.18).

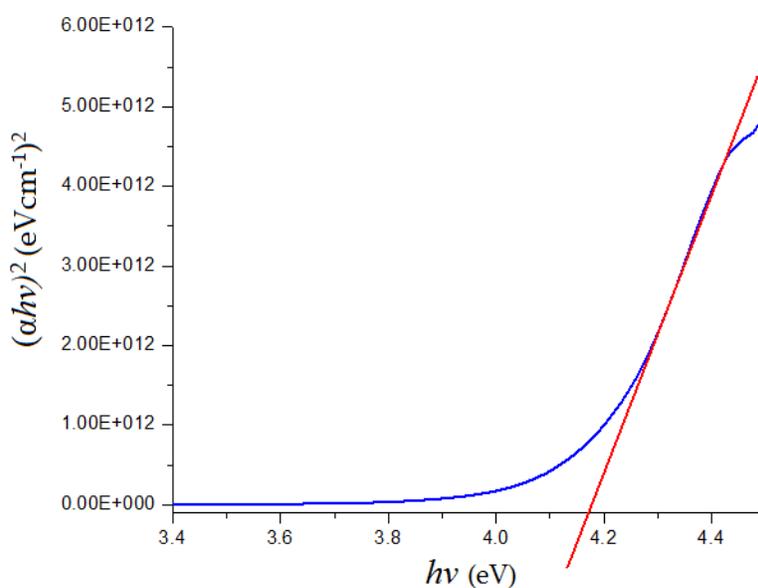


Figura 1.18 Método Tauc plot. En este ejemplo se observa un bandgap aproximadamente de 4.17 eV.

### 1.7. Morfología de películas delgadas

Se refiere a la descripción de la forma de las películas delgadas. La evolución morfológica de la superficie de películas delgadas está gobernada por distintas condiciones de síntesis, dependiendo del mecanismo predominante se espera un comportamiento dado para las correlaciones horizontales de la rugosidad, el cambio con el tiempo de crecimiento y a la asignación de concentración de los compuestos químicos a utilizar.

Los datos experimentales son así comparados con las predicciones de los distintos modelos teóricos, lo que permite establecer los principales mecanismos de crecimiento que determinan la morfología de las películas así como sus rangos espaciales y temporales de operación.

## 1.8. Celdas solares

Una celda solar o celda fotovoltaica es un dispositivo eléctrico sólido que convierte la energía solar (radiación electromagnética) en energía eléctrica (c.d) por medio del efecto fotovoltaico. Su principio de funcionamiento se basa en el efecto fotoeléctrico y está construida con materiales semiconductores.

Como se mencionaba en el capítulo I, los semiconductores necesitan una energía externa ( $>E_g$ ), en este caso fotones para poder pasar los electrones de un estado basal (Banda de valencia) a un estado excitado (Banda de conducción), una vez absorbido el fotón y excitado el electrón ( $e^-$ ) ocurre un hueco ( $h^+$ ) y se crea un excitón (par electrón-hueco). El electrón expulsado se mueve al ánodo, el hueco al cátodo de la celda debido al campo eléctrico interno, lo que cierra el circuito eléctrico para que ocurra un flujo de electrones (corriente eléctrica) y así poder suministrarle una carga (batería, foco, LED, etc.). La estructura típica de una celda solar se muestra en la figura 1.19.

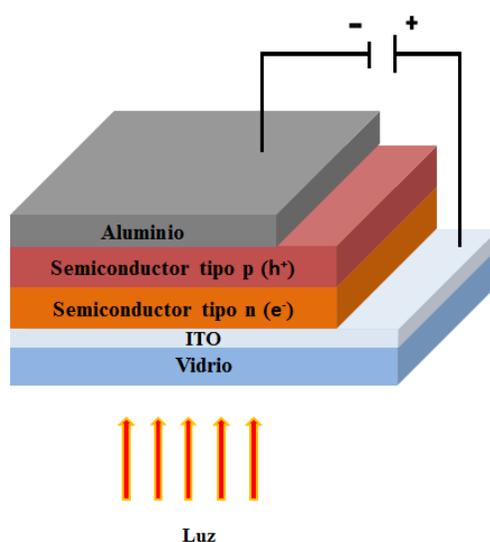


Figura 1.19 Estructura típica de una celda solar.

Cada capa de la celda solar tiene cierta función dependiendo del tipo de celda, algunas de las principales son:

- Vidrio: Blinda protección contra la intemperie.
- ITO. Es el ánodo
- Aluminio: Es el Cátodo.
- Capa activa o semiconductor tipo n: Exceso de electrones.
- Semiconductor tipo p: Exceso de huecos.

La primera celda solar fue creada por el inventor estadounidense Charles Fritts en 1883 a base de selenio depositado en una delgada capa de oro obteniendo una eficiencia de conversión del 1%,<sup>58</sup> y fue hasta 1941 cuando las celdas solares se convirtieron en prácticas para el uso de energía solar cuando el ingeniero estadounidense Russell Ohl desarrolló la célula de silicio de unión p-n con eficiencia arriba del 1%. A partir de esta eficiencia comienza la investigación moderna en celdas solares.

Actualmente existen diversos tipos de celdas, la evolución de su eficiencia ha ido mejorando a través de los años como se muestra en la figura 1.20.

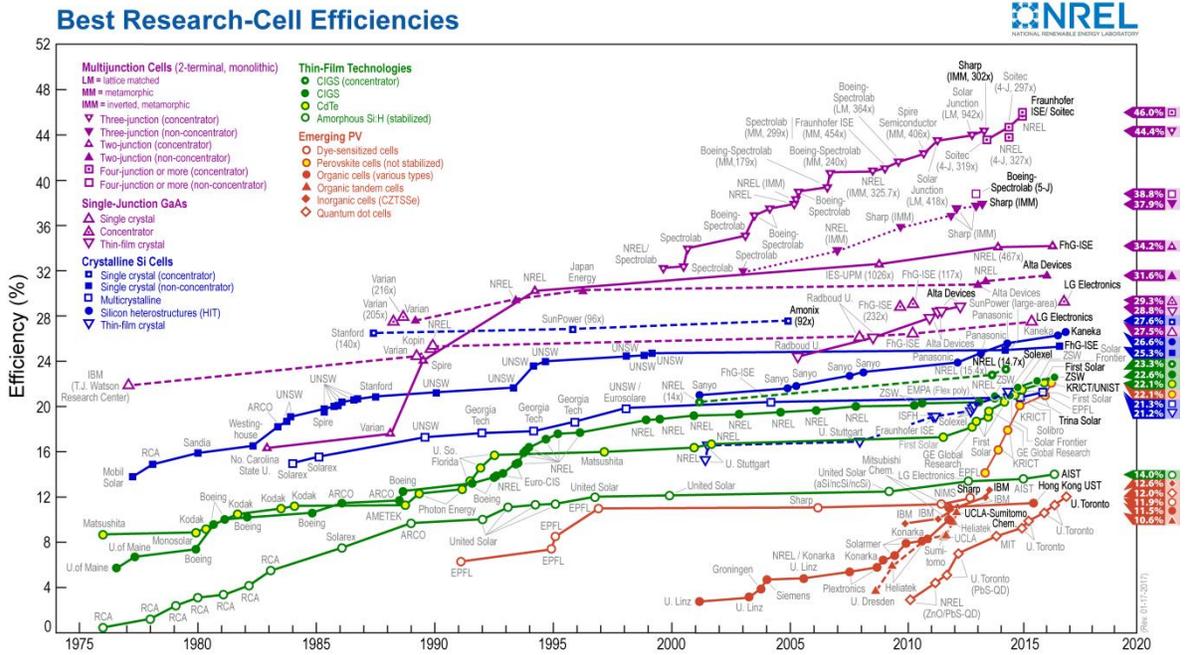


Figura 1.20 Tipos de celdas solares y eficiencia hasta la actualidad. Imagen recopilada por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL).<sup>59</sup>

## **1.9. HIPOTESIS**

Si se varían los parámetros de síntesis (tiempo, temperatura y concentración), inducirá un crecimiento ordenado de cristales y con ello una modificación de las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de películas de ZIF-8.

## **1.10. OBJETIVO**

Sintetizar y determinar las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de películas delgadas (<500 nm) y uniformes de ZIF-8 en dos diferentes sustratos (vidrio e ITO).

## CAPITULO II FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.1. Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), es una técnica usada para la observación de superficies de muestras sólidas. Cuando la muestra es irradiada con un haz fino de electrones (Energía comprendida desde los 50 hasta los 50000 eV) se emiten electrones secundarios de la superficie de la muestra, estos electrones se emplean para obtener una imagen bidimensional topográfica en la muestra.

El análisis es de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas. Este instrumento tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra por medio de un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto por lo que las muestras deben ser conductoras de electricidad para tener una buena resolución o si no lo son se deben preparar de una forma que se puedan aterrizar eléctricamente al soporte (Figura 2.1).



Figura 2.1 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510IV.

## 2.2. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), es una técnica usada ampliamente en permite la identificación de las estructuras cristalinas de los materiales y tiene su base en la interferencia entre ondas de radiación X después de haber incidido sobre la superficie de un cristal. Esta técnica se fundamenta en la difracción según la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Dónde:  $n$  es un numero entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia interplanar cristalina y  $\theta$  es el ángulo de los rayos incidentes con respecto al eje normal de la superficie. Esto se refleja en la figura 2.2.

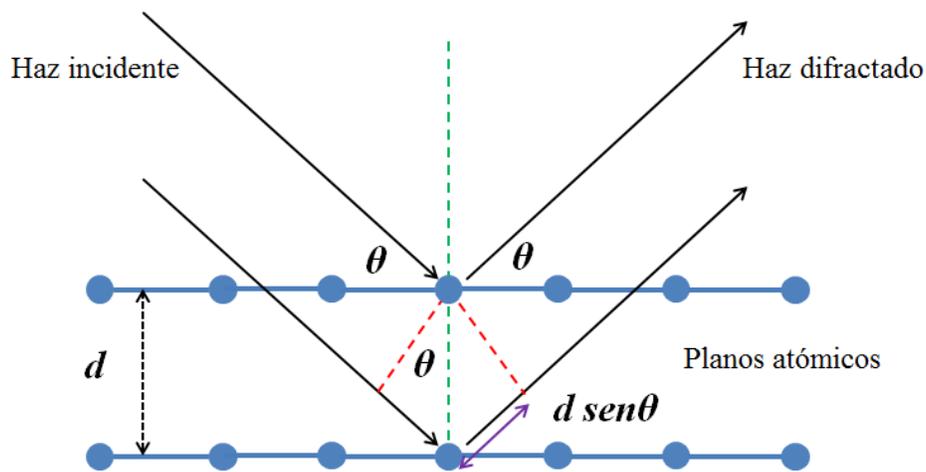


Figura 2.2 Deducción de la ley de Bragg.

El difractómetro de rayos X consta de una fuente de radiación  $K\alpha$  monocromática, un portaprobetas móvil con ángulo variable y un contador de radiación X asociado al portamuestras (Figura 2.3).

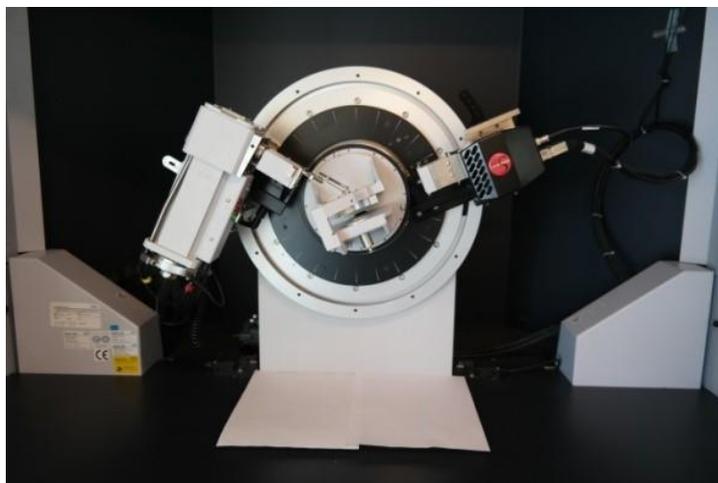


Figura 2.3 Difractómetro de polvos Bruker D8 Advance.

### 2.3. Espectrofotometría UV-vis.

La espectrofotometría UV-vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la energía de la luz desde el espectro Ultravioleta, visible e infrarrojo cercano (200 a 800 nm). En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. Como la luz es una forma de energía, la absorción de la luz por la materia causa que aumente el contenido de energía de las moléculas (o átomos). La energía potencial total de una molécula, generalmente se representa como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional. En algunas moléculas y átomos, los fotones de luz UV y visible tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la energía requerida para mover un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior.<sup>54</sup>

Un espectrofotómetro de Uv-vis (Figura 2.4) es un instrumento para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra, en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética (200-800 nm). Los componentes clave de un espectrofotómetro son:<sup>60</sup>

- Una fuente que genera una banda ancha de radiación electromagnética.
- Un dispositivo de dispersión que selecciona una longitud de onda particular (o más correctamente, una banda de ondas) de la radiación de la fuente.
- Un área de muestra.
- Uno o más detectores para medir la intensidad de la radiación.
- Otros componentes ópticos, como lentes o espejos que transmiten la luz a través del instrumento.



Figura 2.4 Espectrofotómetro UV-vis.

#### **2.4. Método de 4 puntas.**

También conocido como método de Kelvin, esta técnica que mide resistencias eléctricas de muy bajo valor, eliminando la contribución de la resistencia del cableado y los potenciales de contacto. Esta técnica tiene mucha aplicación en laboratorios y aplicaciones industriales. En la figura 2.5 se observa el diagrama para la determinación de una resistencia ( $R$ ) usando el método de 4 puntas.

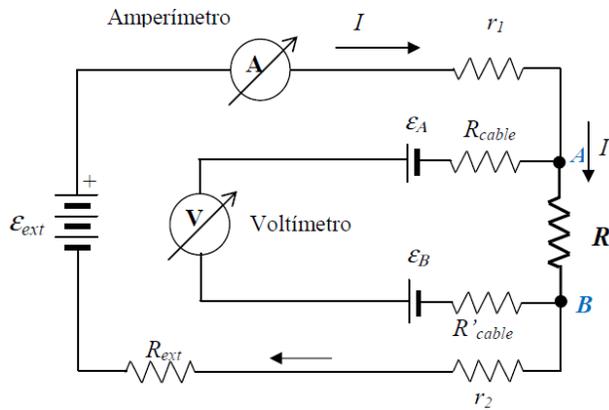


Figura 2.5 Circuito eléctrico del método de 4 puntas.

Actualmente este método se puede realizar también con los instrumentos de la figura 2.6 donde cada uno tiene una función:

*Fuente de voltaje y corriente.* Es un dispositivo que convierte el voltaje de corriente alterna de la red de suministro a voltaje de corriente directa para una alimentación variable de voltaje y corriente.

*Dispositivo 4 puntas:* Contiene las puntas del suministro de voltaje y corriente eléctrica de la fuente así como el enlace con la computadora para el análisis con un software.



Figura 2. 6 Dispositivos para realizar el método de 4 puntas. Fuente, 4 puntas y software.

## CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1 Modificación superficial de sustratos transparentes

Al realizar cualquiera de los métodos de síntesis descritos en el capítulo I para la fabricación de películas delgadas de ZIF-8 se necesita que exista una interacción química o interacción intermolecular entre la molécula de ZIF-8 y la superficie del soporte. En el caso de la superficie del vidrio necesita una metodología para agregarle grupos hidroxilos (OH<sup>-</sup>), las cuales pueden ser:

- a) *Mod-1:* Se limpian sustratos de vidrio por inmersión en una mezcla ácida de metanol-Ácido clorhídrico (1:1 v/v) por 30 min, seguido de tratamiento piraña (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, concentración 3:1) por dos semanas.<sup>61</sup> Después los sustratos se enjuagan con agua destilada y se secan a 40°C por 2 h. *Precaución: El jugo piraña es un fuerte oxidante y peligroso por lo tanto hay que usar equipo de seguridad (guantes, lentes y careta)*
- b) *Mod-2:* Siguiendo el procedimiento anterior los soportes de vidrio se sacan en la primera semana y se someten a una nueva solución piraña y se deja una semana, por último los sustratos se enjuagan y se secan a 40°C por 2 h.
- c) *Mod-3:* Los sustratos de vidrio son colocados en solución piraña (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 70:30 v/v) a 70°C por 30 min, los sustratos se enjuagan y se secan a 40°C por 2 h.<sup>9</sup>
- d) *Mod-4:* En una solución de hidróxido de sodio (NaOH-agua desionizada 8:1 v/v) los sustratos de vidrio se sumergen por dos semanas, después se enjuagan y se someten a 40°C por 2 h.

Para el caso del ITO no es necesaria su modificación superficial ya que su composición química es compatible con el compuesto del ZIF-8.

### 3.2. Crecimiento secundario de películas de ZIF-8

Las películas de ZIF-8 se sintetizan siguiendo el procedimiento ya reportado.<sup>39</sup> Primero se realizan los cristales de ZIF-8: Solución A: 0.365 g (1.22 mmol) de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  disueltos en 20 mL de metanol, Solución B: 0.4 g (4.87 mmol) de 2-metilimidazol y 0.25g (3.67 mmol) de formato de sodio disueltos en 20 mL de metanol, ambas soluciones (solución A y B) se mezclaron y agitaron por 20 min, la solución resultante se introdujo en una línea autoclave de teflón®, la línea se puso en un reactor inmerso en un horno de convección a 120°C por 4 h. El autoclave fue enfriado a temperatura ambiente obteniendo una solución de cristales de ZIF-8. Posteriormente el sustrato transparente se sometió a una temperatura de 200 °C por 20 min en el horno de convección y la solución de cristales de ZIF-8 fue puesta en la superficie del sustrato de manera saturada, ocurre una evaporación del solvente y se somete a lavado en sonicación por 10 segundos para luego volver a introducir en el horno a 200 °C, este proceso se repite seis veces esperando que los cristales de ZIF-8 se adhieran a la superficie del soporte. Este sustrato se somete a una nueva solución (Solución A+B) en una línea autoclave de teflón®, la línea se puso en un reactor inmerso en un horno de convección a 120°C por 4 h. El autoclave se deja secar a temperatura ambiente, se extrae la película de ZIF-8 y se enjuaga con metanol para su secado a 40 °C por 2 días.

### 3.3. Crecimiento *In situ* de películas de ZIF-8

Las películas de ZIF-8 se sintetizaron siguiendo la metodología anteriormente reportada.<sup>11</sup> Procedimiento general: La solución de ligante orgánico fue preparada con 2-metilimidazol (m-Im) por agitación en metanol por 20 min a temperatura ambiente. El soporte transparente fue introducido en el horno a 200 °C por 20 min y la solución fue puesta en gotas en toda la superficie, surge evaporación del solvente y se somete a sonicación en metanol por 10 s, el soporte fue introducido de nuevo al horno y se repite el proceso (7 veces) hasta que la superficie del soporte se torna café. Posteriormente se prepara la solución precursora del ZIF-8:

Solución A: Centros metálicos disueltos en metanol. Solución B: Ligantes orgánicos y formato de sodio disueltos en metanol, ambas soluciones agitadas por 20 min. La solución resultante (Solución C) fue introducida en una línea autoclave de teflón® con el soporte verticalmente colocado y calentado en un horno de convección. La película de ZIF-8 fue lavada con metanol y secada a 40 °C por 1 día.

Aplicando el procedimiento general para el crecimiento *In situ* en los siguientes experimentos:

- Crecimiento *In situ* con vidrio *Mod-1* (Inspir-1). Parámetros: Funcionalización del vidrio con ligantes orgánicos (4.2 g (51 mmol) de m-Im en 15 mL de metanol). Síntesis de película de ZIF-8 (0.41 g (4.9 mmol) de m-Im, 0.44 g (6.46 mmol) de formato de sodio y 0.4 g (2.93 mmol) de cloruro de zinc. Temperatura y tiempo (130°C por 2 h).
- Crecimiento *In situ* con vidrio *Mod-2* (Inspir-2). Parámetros: Funcionalización del vidrio con ligantes orgánicos (4.1 g (49.9 mmol) de m-Im en 25 mL de metanol). Síntesis de película de ZIF-8 (0.4 g (4.8 mmol) de m-Im, 0.25 g (3.6 mmol) de formato de sodio y 0.365 g (2.67 mmol) de cloruro de zinc. Temperatura y tiempo (120°C por 4 h).
- Crecimiento *In situ* con vidrio *Mod-3* (Inspir-3). Parámetros: Funcionalización del vidrio con ligantes orgánicos (0.8 g (9.7 mmol) de m-Im en 10 mL de metanol). Síntesis de película de ZIF-8 (0.41 g (4.9 mmol) de m-Im, 0.41 g (4.9 mmol) y 0.37 g (1.24 mmol) de nitrato de zinc hexahidratado ( $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$ , >98%, Sigma-Aldrich). Temperatura y tiempo (120°C por 4 h).
- Crecimiento *In situ* con vidrio *Mod-4* (InsHidsod-1). Parámetros: Funcionalización del vidrio con ligantes orgánicos (4.1 g (49.9 mmol) de m-Im en 25 mL de metanol). Síntesis de película de ZIF-8 (0.4 g (4.8 mmol) de m-Im, 0.44 g (6.46 mmol) de formato de sodio y 0.4 g (2.93 mmol) de cloruro de zinc. Temperatura y tiempo (120°C por 4 h).

### 3.4. Ensamblaje capa por capa de películas delgadas de ZIF-8

Los soportes de ITO se someten a un lavado en sonicación por 10 min en cada uno de los siguientes solventes: Agua jabonosa, Agua, Acetona, Etanol y Agua destilada. Se secan a 120 °C y se colocan en la síntesis de la película de ZIF-8:

Se prepara una solución (solución 1) de 7.437g (25 mM) de nitrato de zinc hexahidratado ( $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$ , >98%, Sigma-Aldrich) en 1000 mL de metanol y otra solución (solución 2) de 4.105g (50 mM) de 2-metilimidazol ( $C_4H_6N_2$ , >99%, Sigma-Aldrich) en 1000 mL de metanol. Se toman 10 mL de cada solución por separado y se mezclan en un vaso de precipitado con el soporte inmerso verticalmente por 30 min a temperatura ambiente, los soportes se someten a secado a 50°C por 5 minutos y se vuelven a sumergir en una solución fresca de la solución 1 y 2.

El espesor de las películas de ZIF-8 se puede controlar dependiendo del número de repeticiones del proceso anterior. Una vez establecido el número de ciclos se enjuagan las películas de ZIF-8 con metanol y se dejan secando a 40°C por 2 días.

En base a un análisis de mejorar las propiedades eléctricas y ópticas se les añadio 1mL a cada ciclo de síntesis la siguiente solución de 0.02g de TCNQ (7,7,8,8-Tetracianoquinodimetano) en 6mL de DMF (N,N-dimetilformamida).

### 3.5. Caracterización

El estudio de la morfología y el espesor de las películas delgadas de ZIF-8 se hicieron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y la caracterización de la fase cristalina de las películas mediante difracción de rayos X (DRX). En cuanto a sus propiedades ópticas se determinaron con espectrofotometría UV-vis para determinar la absorción y sus propiedades eléctricas con el método de 4 puntas para determinar su conductividad eléctrica.

- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL-JCM-6000. Cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodispersados a alto vacío.

- Difractómetro de Rayos X Rigaku-UltimaIV. Cuenta con modo Bragg-Bretano para polvos y Paralel Beam para películas delgadas, radiación Cu  $K\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) a 1.6 kW (40 kV, 40 mA).
- Espectrofotómetro UV-vis SHIMADZU 2600: Abarca desde la longitud de onda del UV (200-400nm), visible (400-780nm) e infrarroja cercano (780-900)
- Método 4 puntas: Medidor JANDEL, fuente de voltaje y corriente KEITHLEY 2400 y software LabTracer para las mediciones.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.3. Resultados con el método de ensamblaje capa por capa

#### 4.3.1. Caracterización morfológica

Estos resultados fueron obtenidos después del envío del artículo “Morphological Characterization of Films with Metal Organic Frameworks (MOFs) for Possible Applications in Solar Cells” (Ver anexos A.1.1).

Después del crecimiento en soportes de vidrio se trabajó en la síntesis de una película de ZIF-8 sobre soportes de ITO ya que en algunos tipos de celdas solares (Figura 1.19) después del ánodo (ITO o FTO) está el semiconductor para cumplir funciones de capa activa o para evitar la recombinación de electrones excitados (Celdas DSSC).

En la figura 4.1 se muestra los resultados con los parámetros de síntesis de crecimiento *In situ* con *Mod-1*. Los resultados fueron muy similares a la síntesis con vidrio modificado.

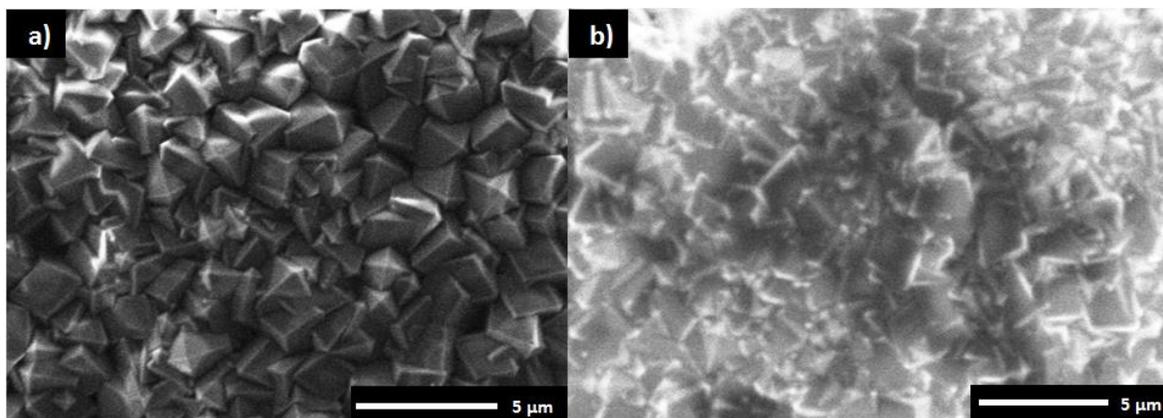


Figura 4.1 Micrografía de SEM vista superior. a) Película de ZIF-8 sobre sustrato de ITO, b) Película de ZIF-8 sobre sustrato de vidrio.

Con el método de síntesis de crecimiento *In situ* se obtuvieron películas de ZIF-8 variando los parámetros de síntesis en dos diferentes soportes transparentes vidrio e ITO, pero para controlar el espesor de las películas de ZIF-8 es muy difícil, por esta razón se procedió a realizar otro método de síntesis que es una modificación del método de ensamblaje capa por capa. Como se mencionaba anteriormente, el

espesor de las películas se controla con el número de ciclos de síntesis. Por ejemplo, con un soporte de vidrio modificado con *Mod-1* los ciclos realizados fueron 10 y se obtuvo una película de ZIF-8, con un espesor de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  como se muestra en la figura 4.2.

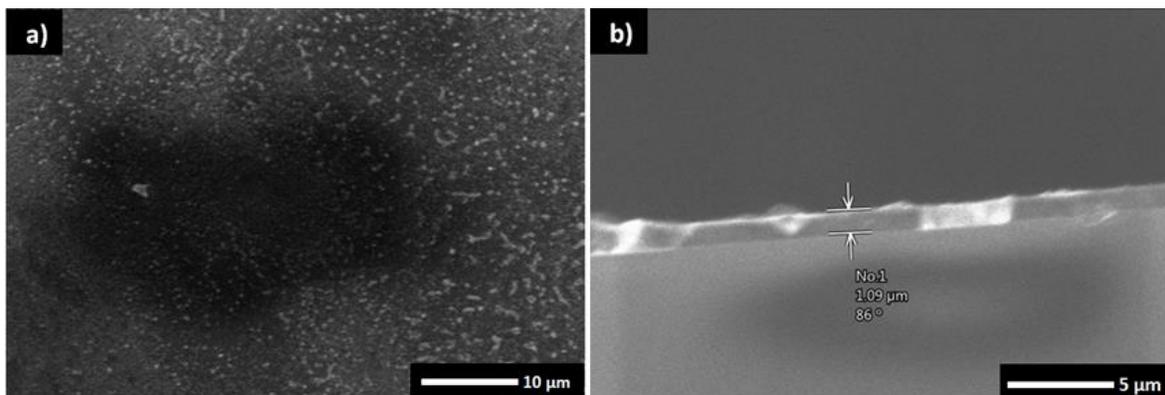


Figura 4.2 Micrografía de SEM de una película de ZIF-8 sobre sustrato de vidrio. a) Vista superior, b) Corte transversal ( $\sim 1\mu\text{m}$  de espesor).

Para corroborar que se obtuvo la fase deseada se procedió a caracterizar la película de ZIF-8 con el equipo de difracción de rayos X y se obtiene el siguiente patrón (Figura 4.3).

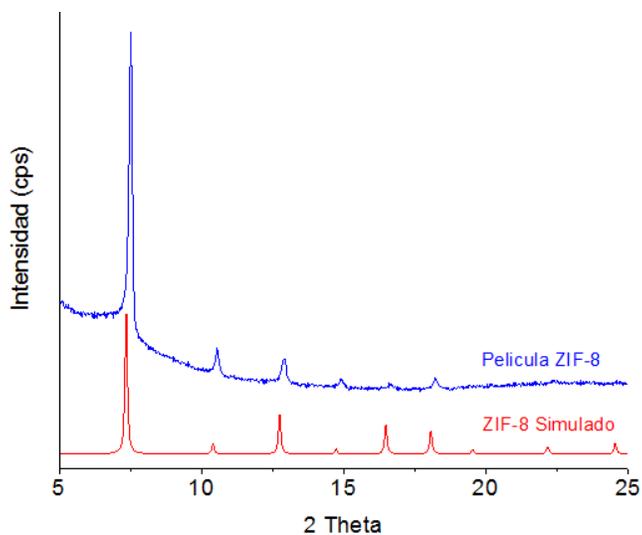


Figura 4.3 Patrón de difracción de rayos X de la película de ZIF-8 sobre soporte de vidrio.

Una vez establecidas las condiciones de síntesis de las películas delgadas de ZIF-8 sobre soportes de vidrio se vuelve a retomar el soporte de ITO para la posible aplicación en celdas solares como se explicaba anteriormente. Por otro lado surge una nueva hipótesis: A estas nuevas síntesis se les añadirá la molécula orgánica del TCNQ, el cual tiene propiedades electrónicas esperando que el ZIF-8 pueda encapsular a la molécula orgánica y modifique las propiedades eléctricas y ópticas de las películas de ZIF-8 por cada ciclo de síntesis.

Para corroborar la existencia de la molécula del TCNQ en las películas de ZIF-8 se realiza una caracterización infrarroja comparando el espectro IR de una película de ITO/ZIF-8 (IZ8) con otra de ITO/ZIF-8/TCNQ (IZT), se muestra el pico característico del TCNQ a  $2190^{62,63}$  y  $2158 \text{ cm}^{-1}$  en la película IZT (Ver anexos A.2) por lo que se realiza lo siguiente: Se analizarán dos tipos de películas, la primera será ITO/ZIF-8 (IZ8) y la segunda ITO/ZIF-8/TCNQ (IZT), estas películas serán desde 1 a 10 ciclos de síntesis para determinar cómo varían la morfología de cada una así como sus propiedades eléctricas y ópticas de acuerdo al número de ciclos, los resultados se muestran a continuación:

- Película de ZIF-8 sobre soporte de ITO (IZ8) 1 ciclo.

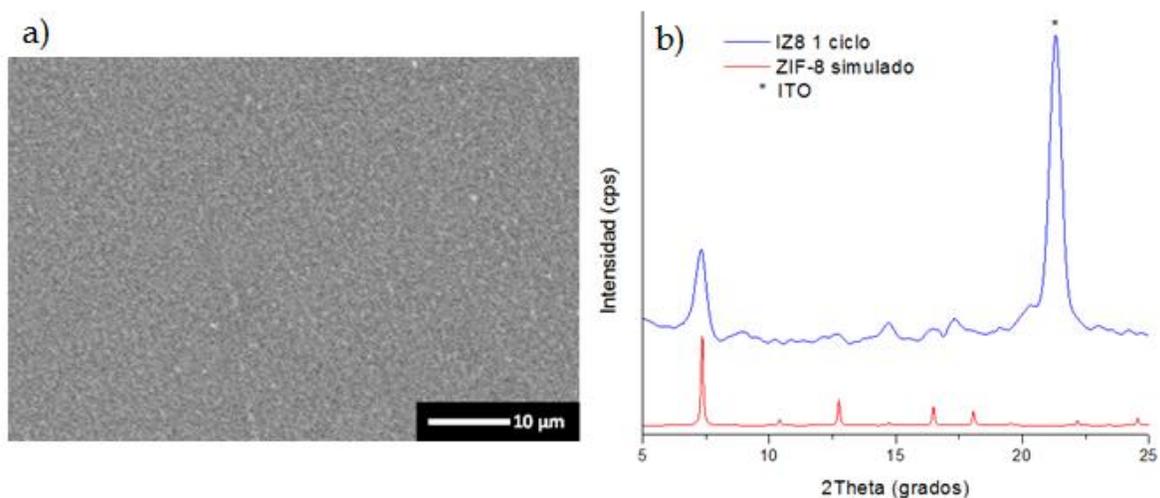


Figura 4.4 Película IZ8 1 ciclo. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.

- Película de ZIF-8/TCNQ sobre soporte de ITO (IZT) 1 ciclo.

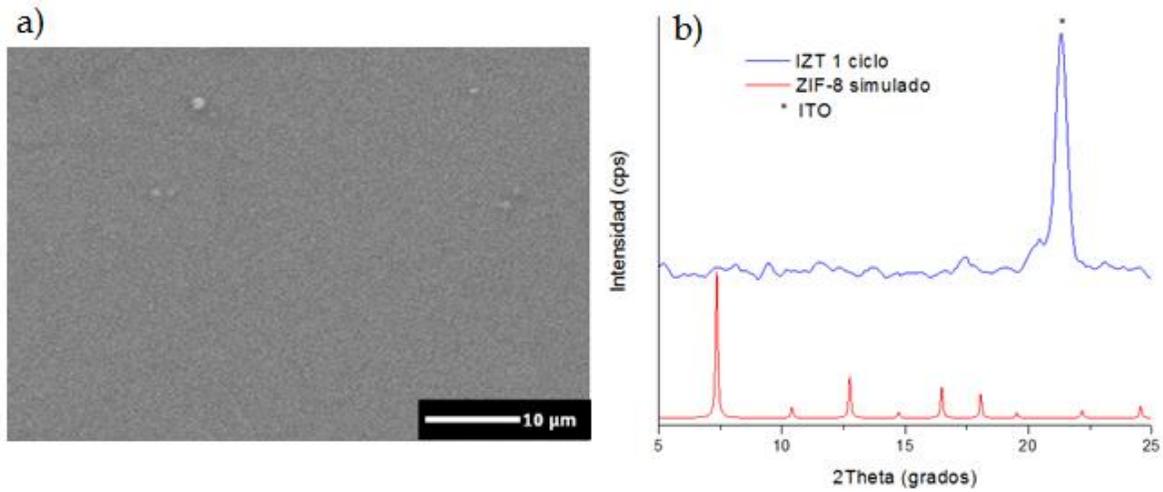


Figura 4.5 Película IZT 1 ciclo. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.

En el primer ciclo de síntesis en la película IZ8 se obtiene nanocristales (Figura 4.5a) así como la fase característica del ZIF-8, en cuanto a la película con TCNQ no se obtiene la fase característica del ZIF-8 y por lo tanto tampoco nanocristales.

- Película de ZIF-8 sobre soporte de ITO (IZ8) 2 ciclos.

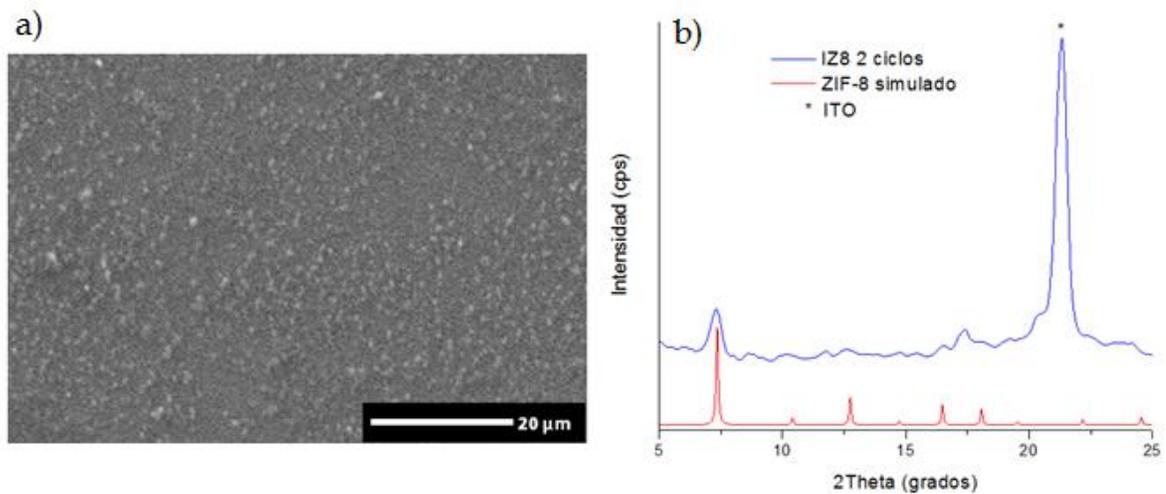


Figura 4.6 Película IZ8 2 ciclos. A) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.

- Película de ZIF-8/TCNQ sobre soporte de ITO (IZT) 2 ciclos.

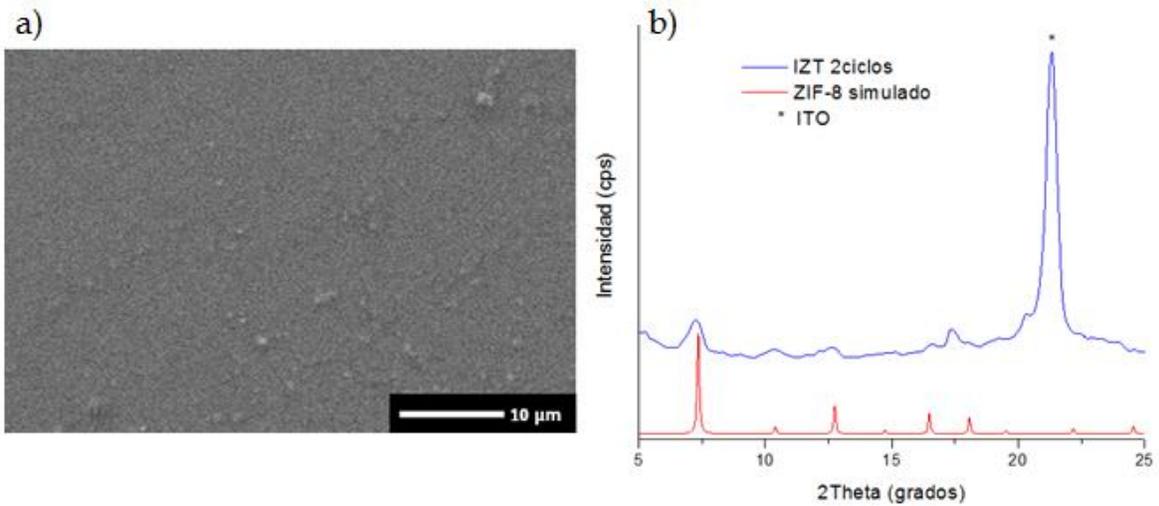


Figura 4.7 Película IZT 2 ciclos. A) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.

Con dos ciclos de síntesis se obtuvo la fase del ZIF-8 (Figura 4.7b) y con la micrografía se corrobora esto al observar nanocristales en el soporte.

- Película de ZIF-8 sobre soporte de ITO (IZ8) 3 ciclos.

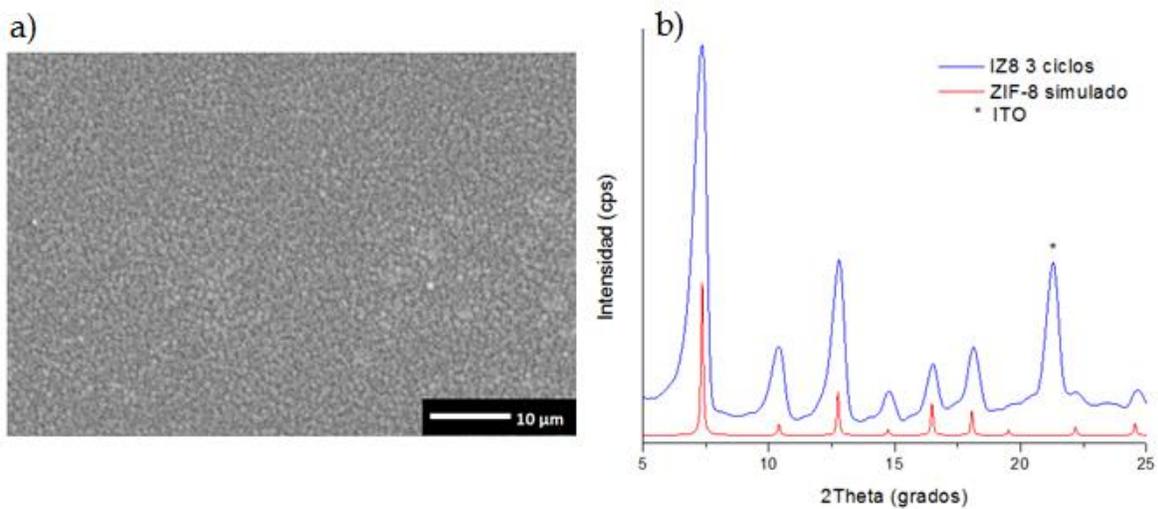


Figura 4.8 Película IZ8 3 ciclos. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.

- Película de ZIF-8/TCNQ sobre soporte de ITO (IZT) 3 ciclos.

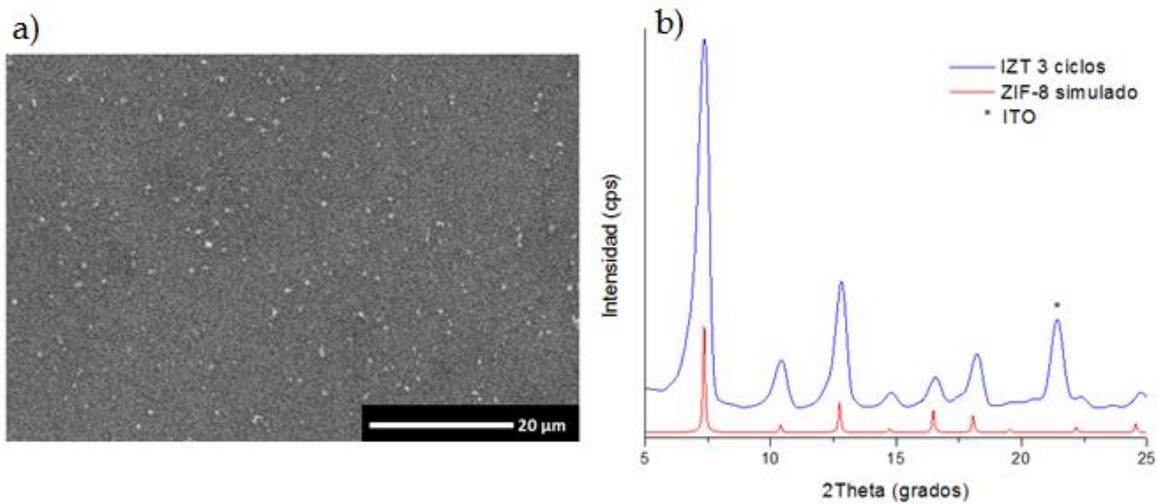


Figura 4.9 Película IZT 3 ciclos. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.

Después de 3 ciclos en la película de IZ8 se observan cristales más grandes en comparación con la película IZT, en cuanto a los patrones de difracción las dos muestran la obtención de la fase del ZIF-8.

- Película de ZIF-8 sobre soporte de ITO (IZ8) 4 ciclos.

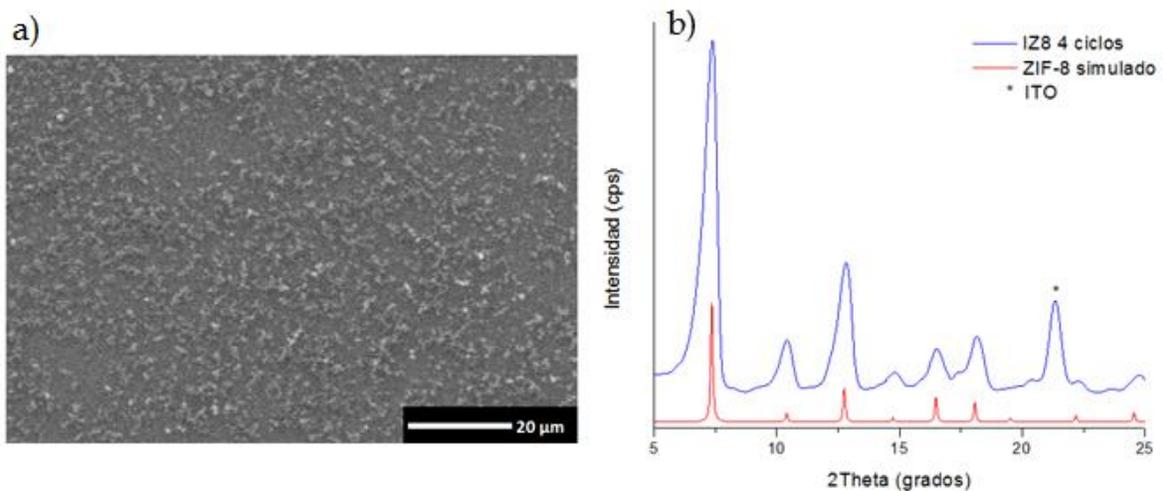


Figura 4.10 Película IZ8 4 ciclos. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.

- Película de ZIF-8/TCNQ sobre soporte de ITO (IZT) 4 ciclos.

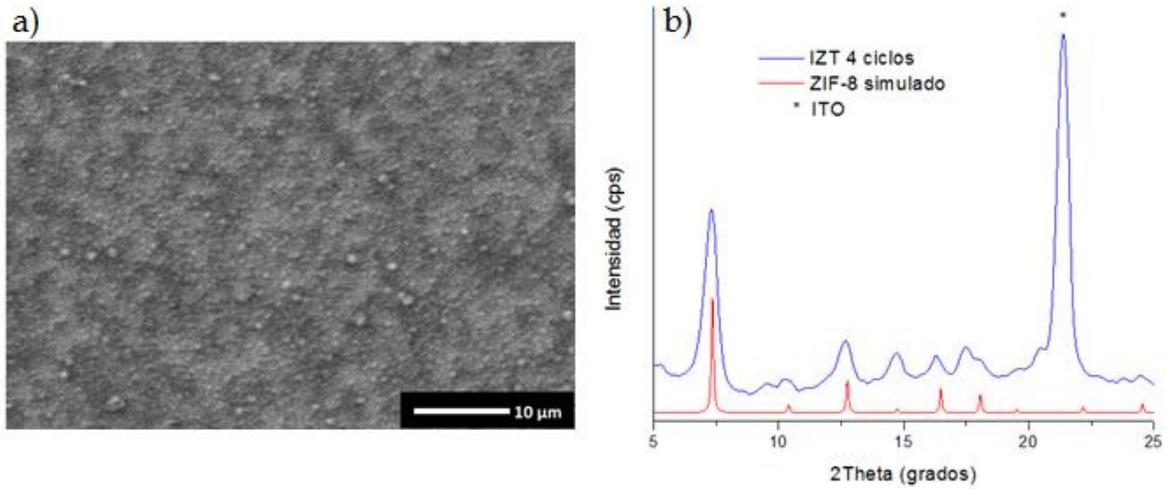


Figura 4.11 Película IZT 4 ciclos. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.

La morfología se empieza a ver modificada con cada ciclo de síntesis en películas de IZ8 e IZT.

- Película de ZIF-8 sobre soporte de ITO (IZ8) 5 ciclos.

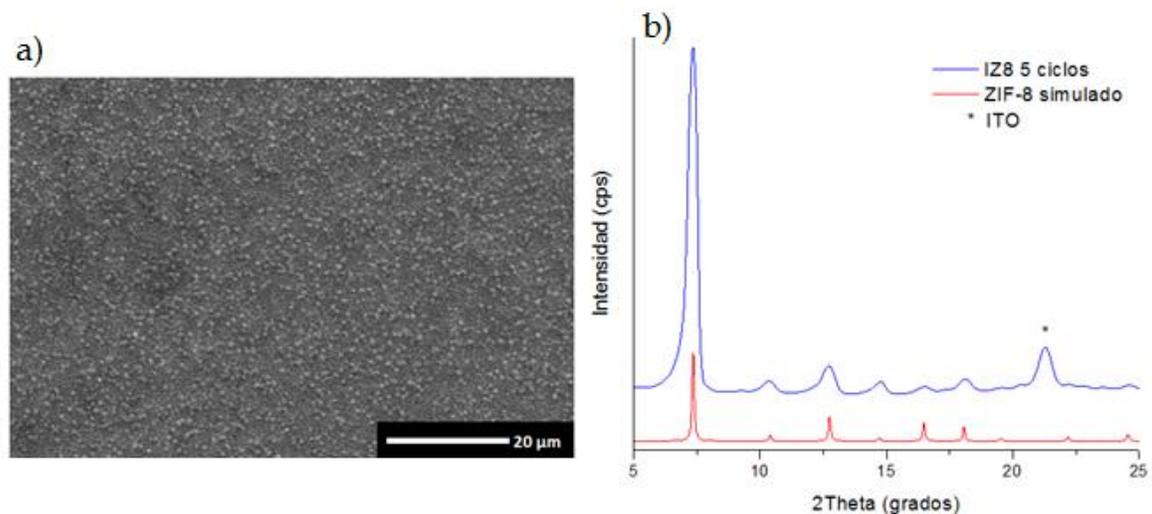


Figura 4.12 Película IZ8 5 ciclos. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.

- Película de ZIF-8/TCNQ sobre soporte de ITO (IZT) 5 ciclos.

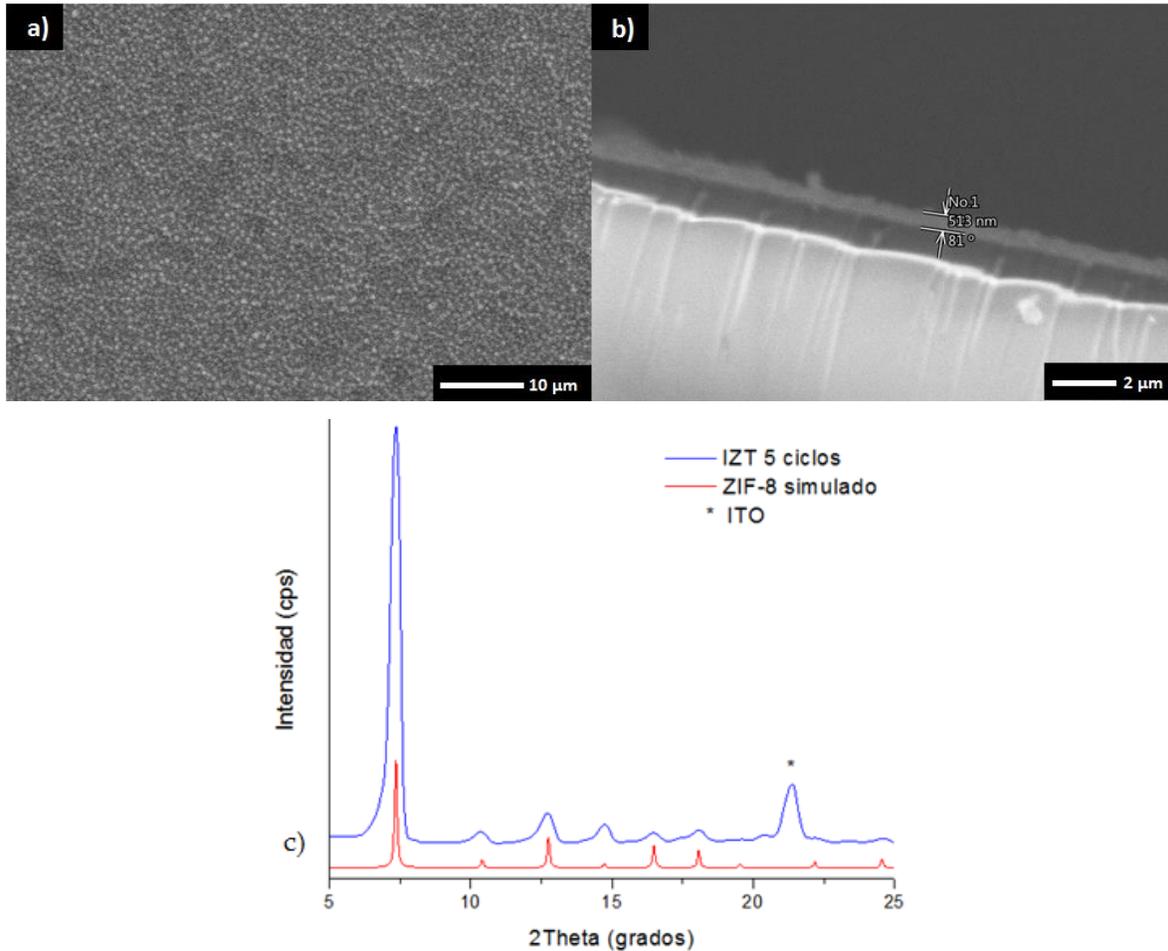


Figura 4.13 Película IZT 5 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~513 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X.

A 5 ciclos de síntesis se observa en la película de IZT que existe más saturación de cristales a comparación con la película de IZ8.

- Película de ZIF-8 sobre soporte de ITO (IZ8) 6 ciclos.

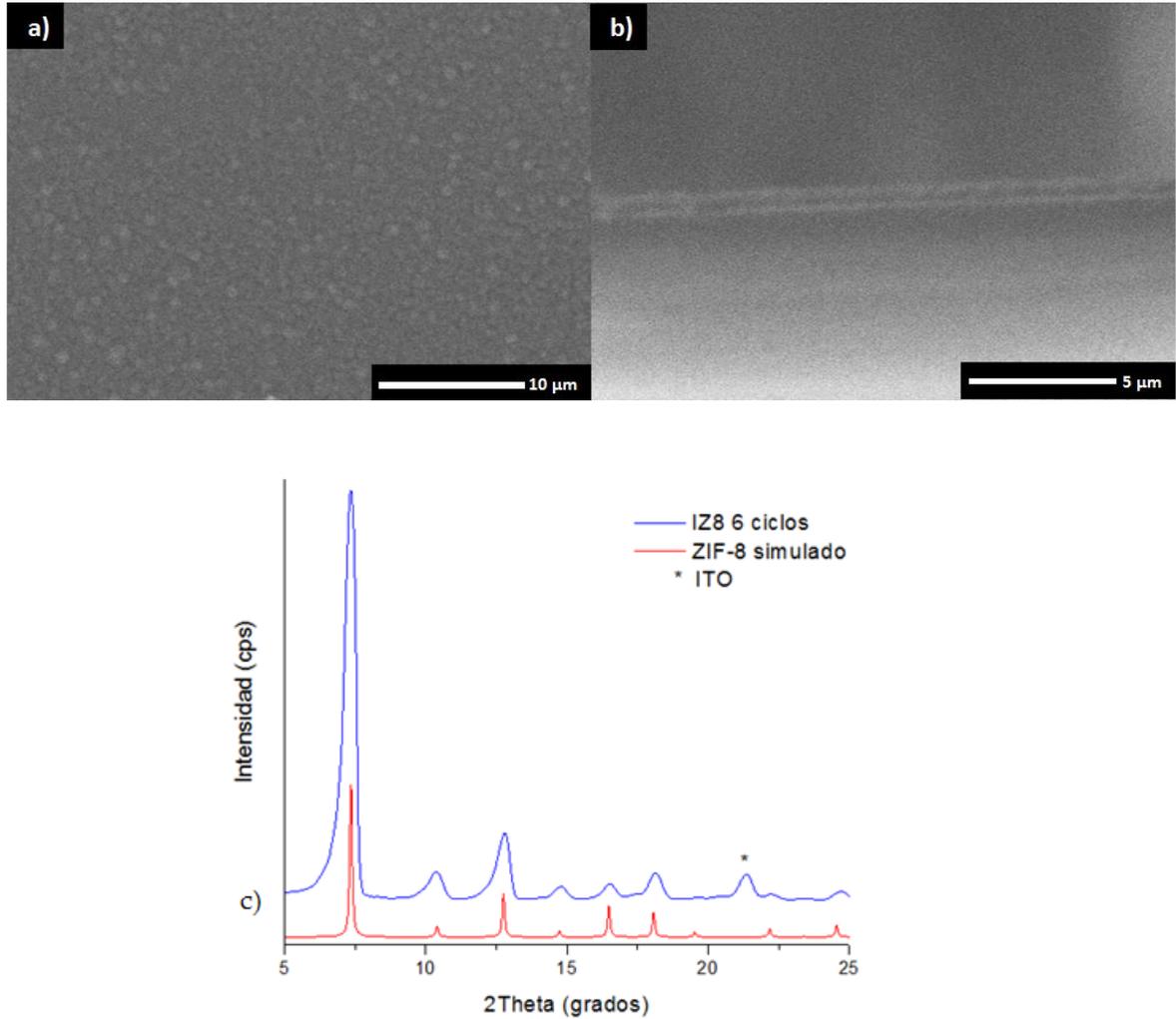


Figura 4.14 Película IZ8 6 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~600 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X.

- Película de ZIF-8/TCNQ sobre soporte de ITO (IZT) 6 ciclos.

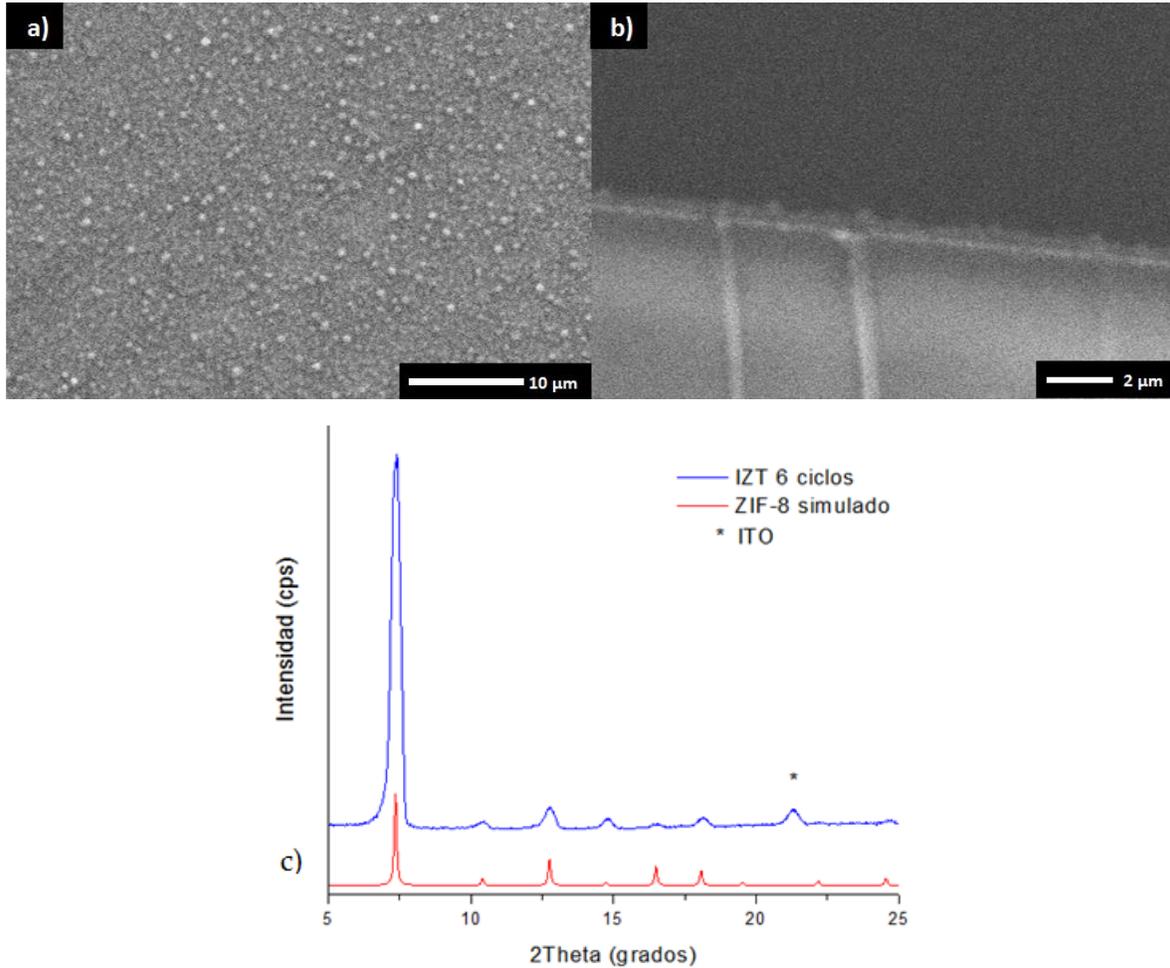


Figura 4.15 Película IZT 6 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~630 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X.

A 6 ciclos de síntesis en la película de IZ8 se observan vacancias entre cristales y en la película de IZT aunque no es homogénea completamente se ve el fondo compacto y los cristales creciendo encima de este.

- Película de ZIF-8 sobre soporte de ITO (IZ8) 7 ciclos

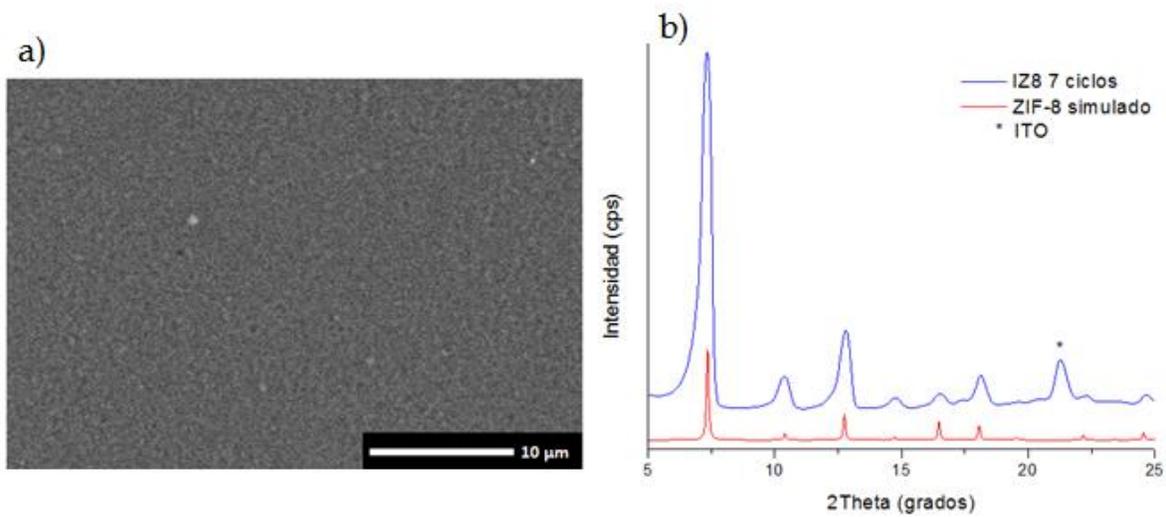
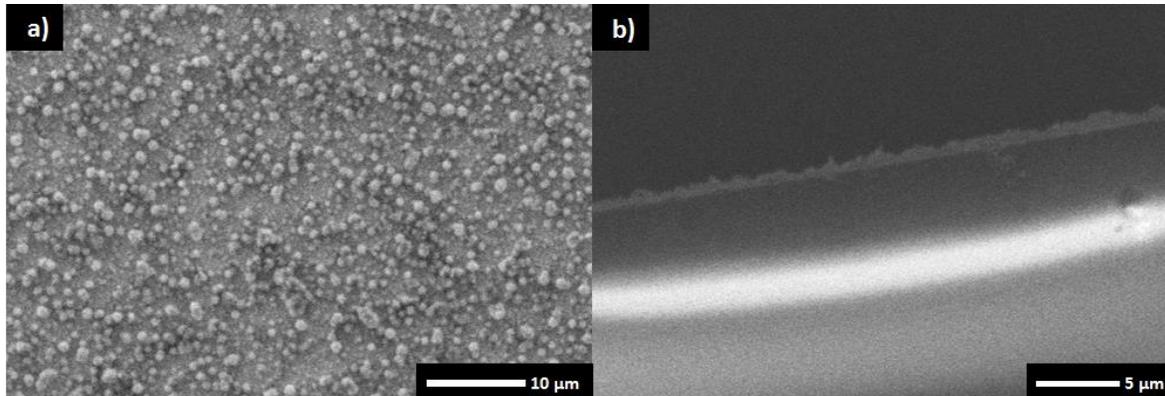


Figura 4.16 Película IZ8 7 ciclos. a) Micrografía de SEM vista superior. b) Patrón de difracción de rayos X.

- Película de ZIF-8/TCNQ sobre soporte de ITO (IZT) 7 ciclos



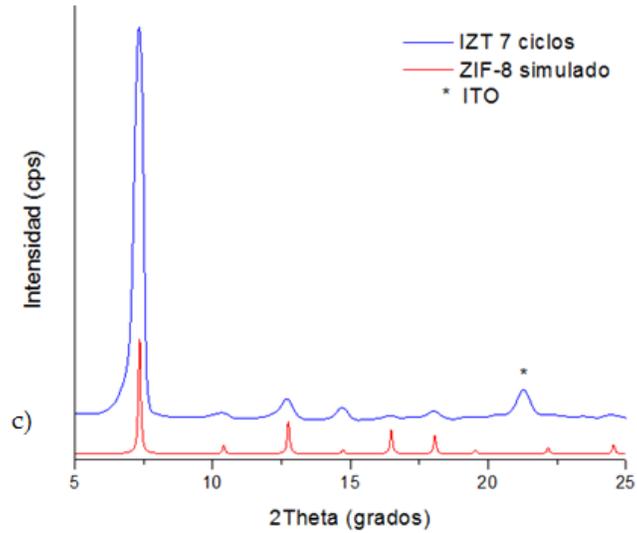
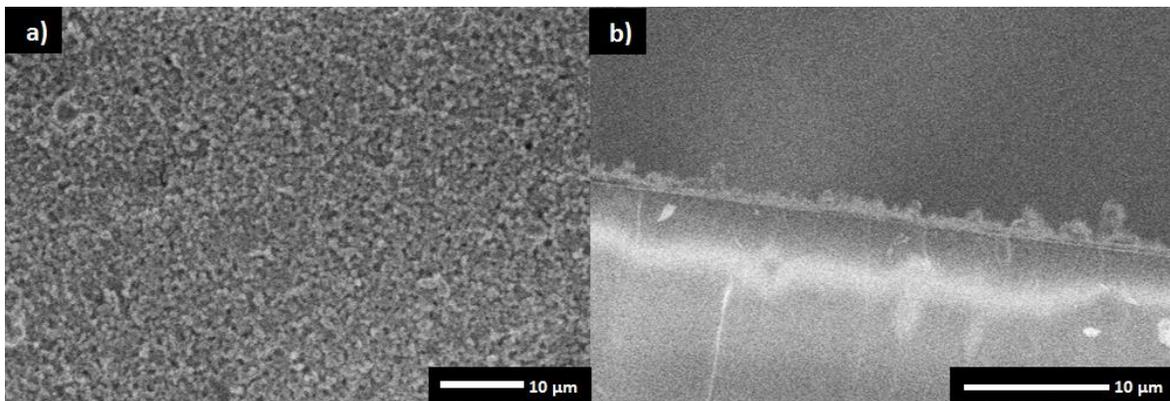


Figura 4.17 Película IZT 7 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~790 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X.

Al realizar 7 ciclos de crecimiento en la síntesis se puede observar que en la película de IZ8 está más homogénea a comparación que con la de 6 ciclos y aún siguen observando fracturas, en cuanto a la película de IZT los cristales son más grandes pero el fondo sigo siendo compacto.

- Película de ZIF-8 sobre soporte de ITO (IZ8) 8 ciclos



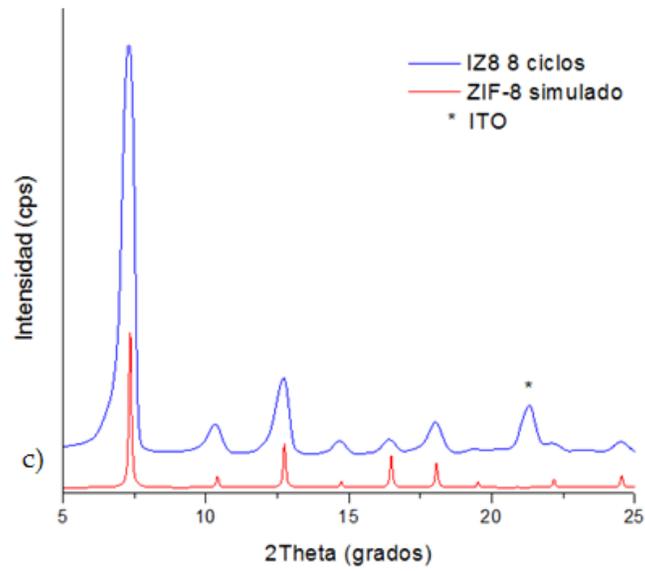
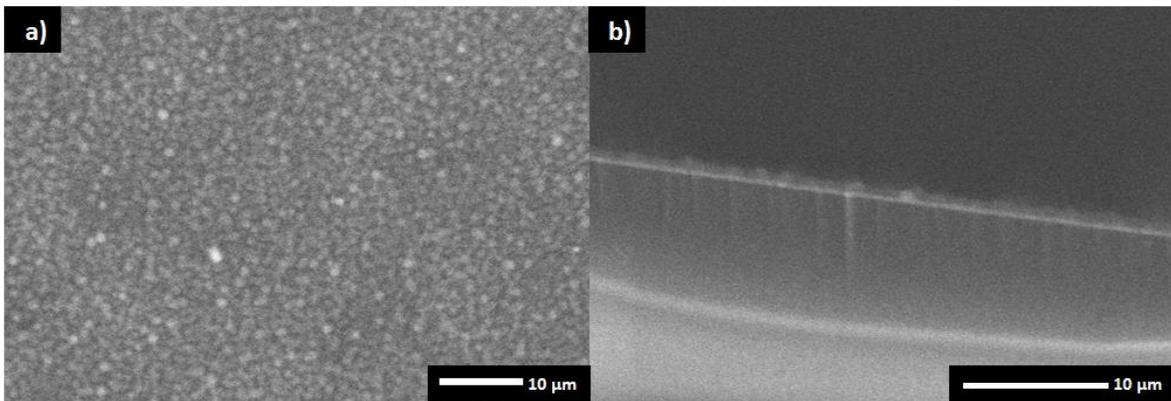


Figura 4.18 Película IZ8 8 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~800 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X.

- Película de ZIF-8/TCNQ sobre soporte de ITO (IZT) 8 ciclos



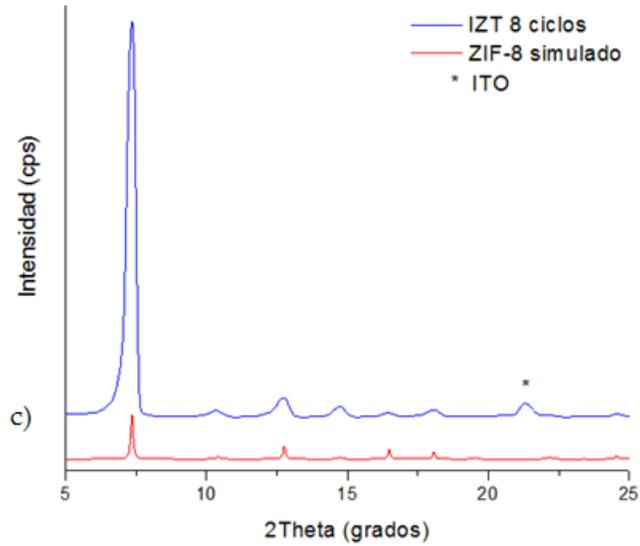
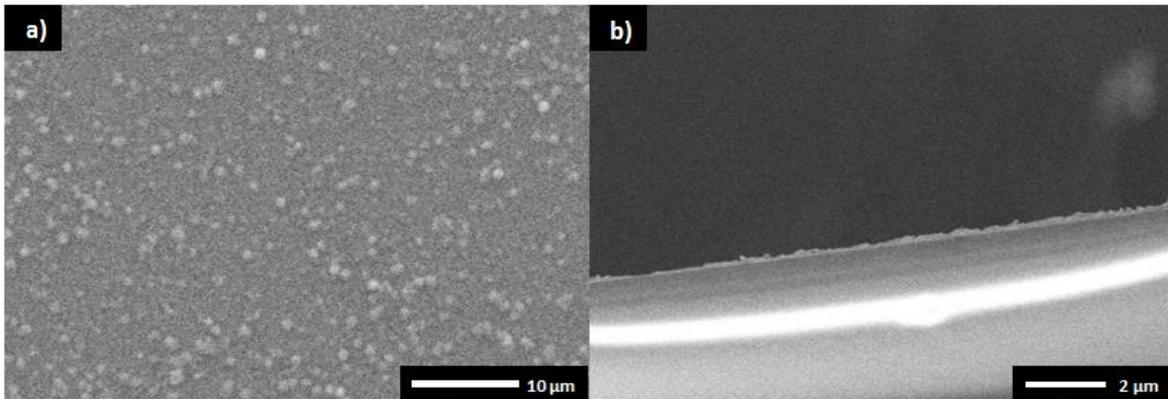


Figura 4.19 Película IZT 8 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~890 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X.

A 8 ciclos de crecimiento la película IZ8 no es homogénea debido al acomodo de cristales por cada ciclo en cuanto a la película IZT se observa que los cristales están más juntos presentando una homogeneidad mejor que en el ciclo anterior.

- Película de ZIF-8 sobre soporte de ITO (IZ8) 9 ciclos



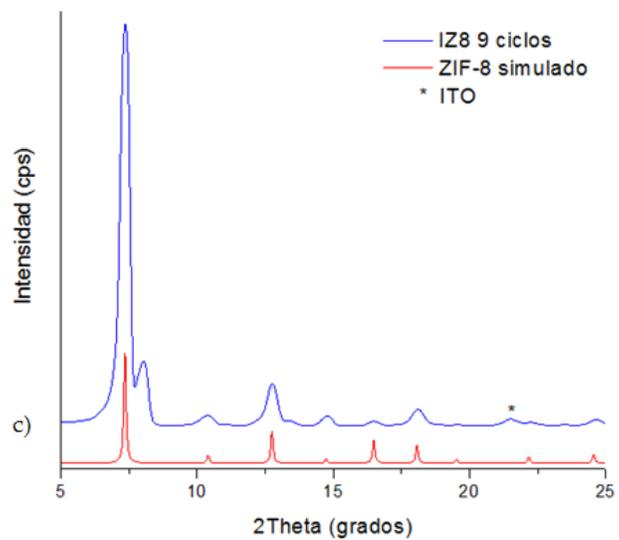
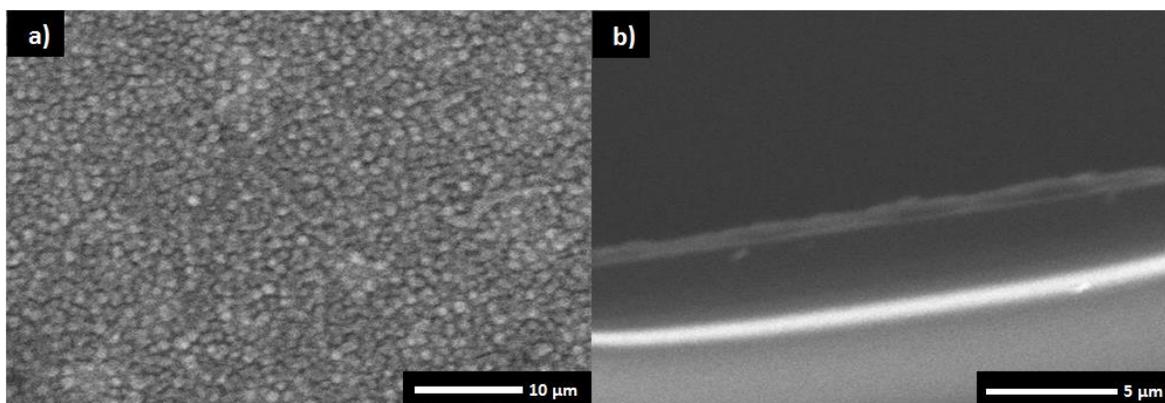


Figura 4.20 Película IZ8 9 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~900 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X.

- Película de ZIF-8/TCNQ sobre soporte de ITO (IZT) 9 ciclos



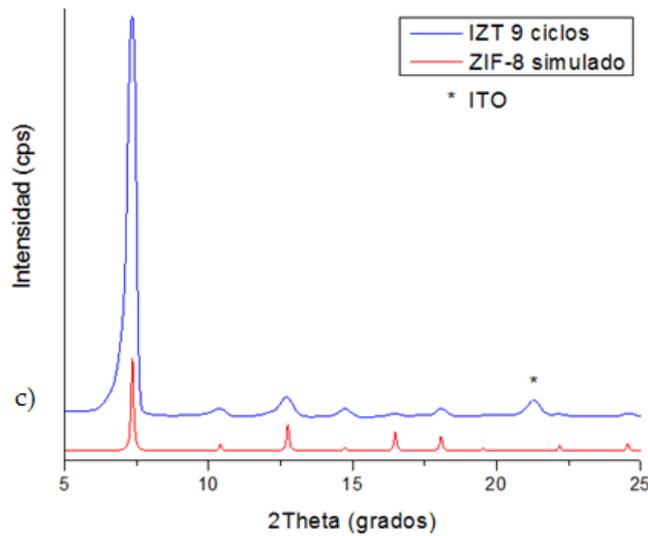
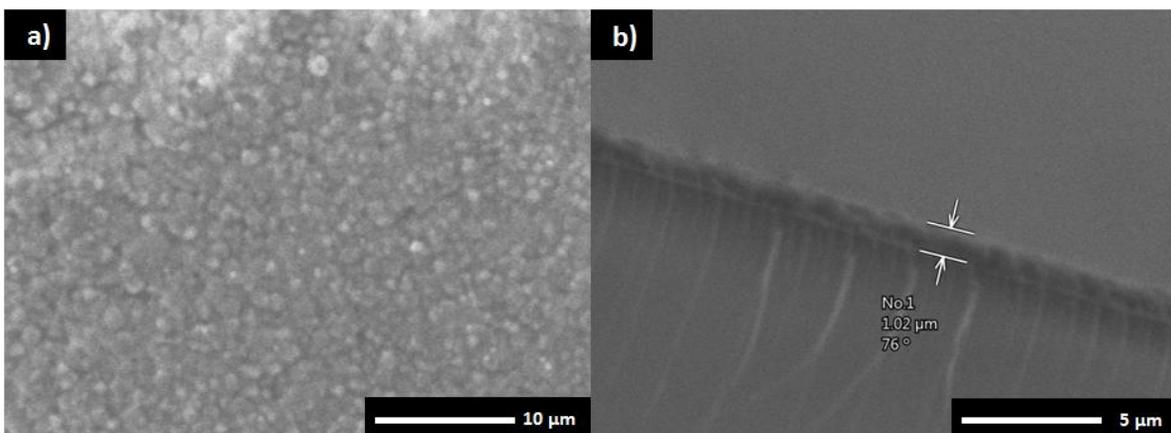


Figura 4.21 Película IZT 9 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~930 nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X.

Al someter a 9 ciclos de crecimiento la película IZ8 se puede observar que la morfología cambia, su homogeneidad se vio favorecida en este ciclo debido al crecimiento y acomodamiento de los cristales, en cuanto a la película IZT se observan vacancias entre los cristales de ZIF-8 por lo se espera que en el siguiente ciclo se cubran estas vacancias y se obtenga una mejor homogeneidad.

- Película de ZIF-8 sobre soporte de ITO (IZ8) 10 ciclos



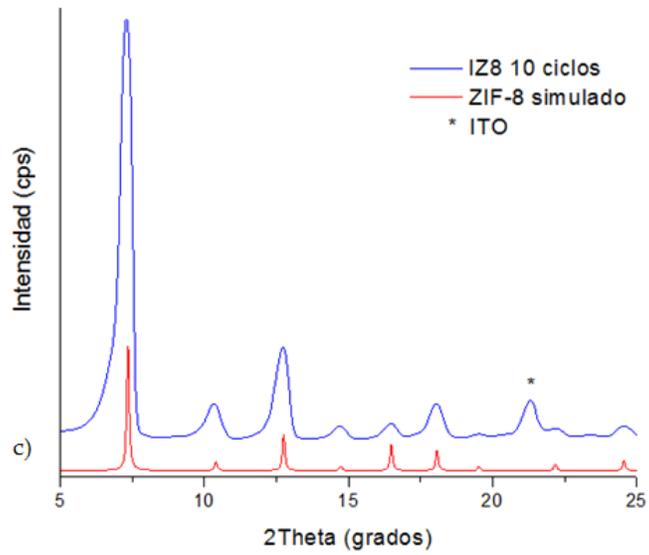
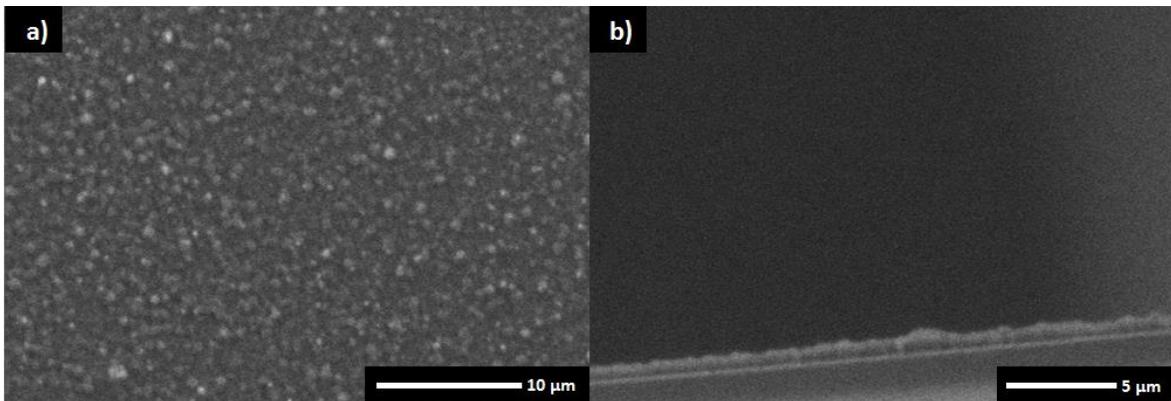


Figura 4.22 Película IZ8 10 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal ( $\sim 1\mu\text{m}$  de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X.

- Película de ZIF-8/TCNQ sobre soporte de ITO (IZT) 10 ciclos



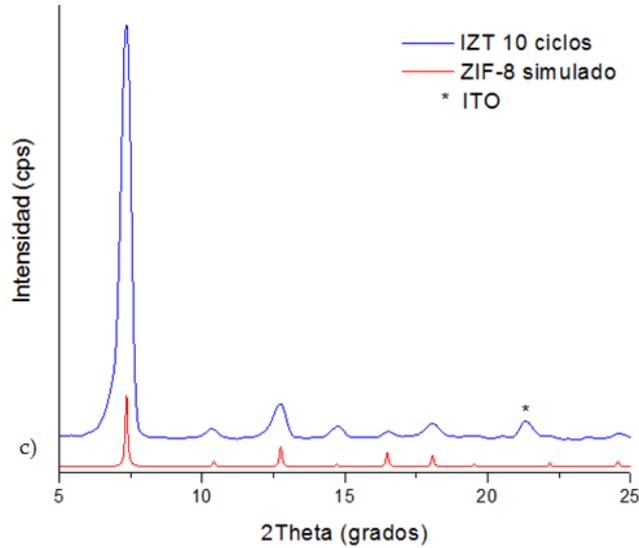


Figura 4.23 Película IZT 10 ciclos. Micrografía de SEM. a) Vista superior, b) Corte transversal (~970nm de espesor). c) Patrón de difracción de rayos X.

A 10 ciclos de crecimiento la película IZ8 presenta cristales más grandes pero existen vacancias entre cristales y en la película IZT se observa que las vacancias presentes en el ciclo 9 ya no existen y la homogeneidad no es muy buena. Cabe recalcar que para materiales conductores se requiere una buena homogeneidad en películas delgadas pero para materiales semiconductores en aplicaciones solares no es tan necesario la homogeneidad debido a que entre menos homogeneidad el área de contacto aumenta, es decir, se absorbe mayor radiación debido a que existe más área.

#### 4.3.2. Determinación de propiedades eléctricas

Con el equipo de 4 puntas se obtuvo la resistencia eléctrica de la película de ZIF-8 a temperatura ambiente de la siguiente manera (Figura 27):

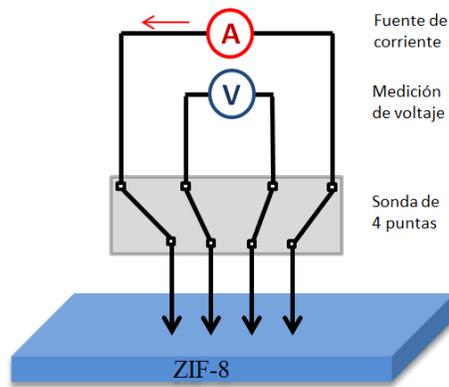


Figura 4.24 Circuito de prueba con la sonda de 4 puntas.

Primero se grafican los datos de corriente vs voltaje, posteriormente se hace una regresión lineal y se obtiene una ecuación de la recta  $y=mx+b$ , en donde,  $y$  es la corriente,  $x$  el voltaje,  $m$  es la pendiente y corresponderá al valor de la resistencia ( $R$ ) y  $b$  es la ordenada al origen que corresponde al valor en el eje “y” donde cruza la recta cuando “x” vale cero.

Película IZ8 10ciclos.

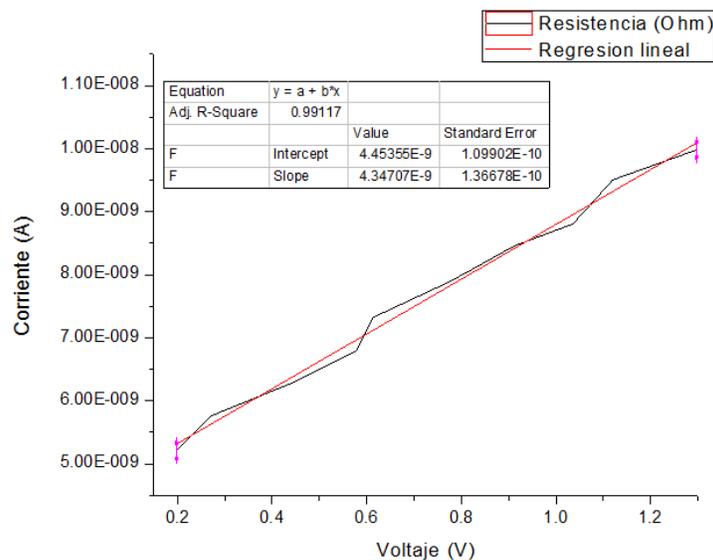


Figura 4.25 Grafica corriente vs voltaje para determinar la Resistencia de la película de IZ8.

El valor de la resistencia eléctrica de la película de ZIF-8 se obtiene siguiendo las ecuaciones del manual del equipo JANDEL:

Resistencia de la hoja=4.5324 / (V/I) (Ohm/square)

Se sustituye el valor de la resistencia ( $F_{slope}$ ) obtenida de la figura 27 en la ecuación anterior.

$$R = \frac{4.5324 \Omega}{4.34707 \times 10^{-9} sq} = 1.0426 \times 10^9 \Omega/sq$$

Donde el valor de 4.5324 corresponde al espacio entre las puntas dado por el equipo JANDEL. Recordando la fórmula de la conductividad eléctrica:

$$\sigma = \frac{1}{R * t}$$

Donde la conductividad eléctrica está dada en unidades de Siemens/cm y  $t$  es el espesor de la película en unidades de centímetros. En este caso  $t \approx 1 \mu m$ .

$$\sigma = \frac{1}{1.0426 \times 10^9 * 1 \times 10^{-4}} = 9.5914 \times 10^{-6} S/cm$$

Por lo tanto la resistividad es:

$$\rho = 104260 \Omega * cm$$

El resultado de la película IZT 10 ciclos fue muy similar al anterior, por lo que se procede a realizar la prueba con una película de un espesor menor.

Película IZT 6 ciclos.

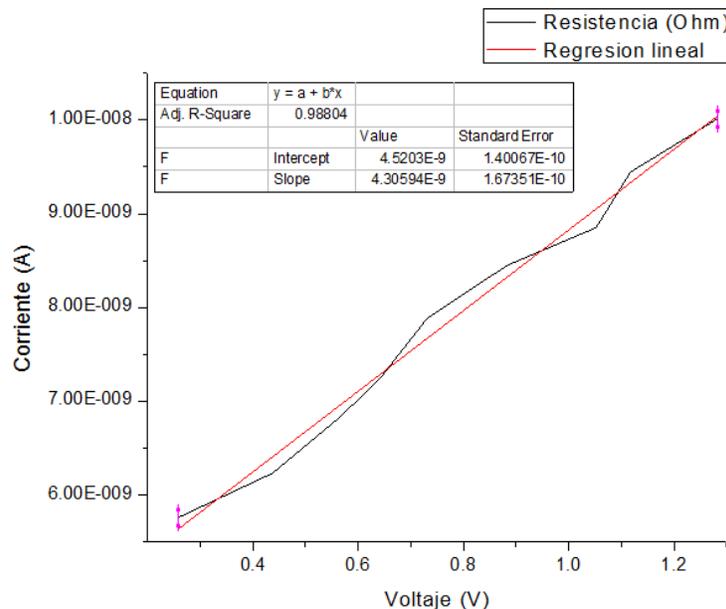


Figura 4.26 Grafica corriente vs voltaje para determinar la Resistencia de la película de IZT.

Calculando la resistividad eléctrica:

$$R = \frac{4.5324}{4.30594 \times 10^{-9}} = 1.0525 \times 10^9 \Omega$$

En este caso  $t \approx 600 \text{ nm}$ .

$$\sigma = \frac{1}{1.0525 \times 10^9 * 6 \times 10^{-5}} = 1.5835 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$

Por lo tanto la resistividad es:

$$\rho = 63150 \Omega * \text{cm}$$

Nota: El resultado con la película IZ8 6ciclos fue similar al anterior.

Película IZT 3ciclos.

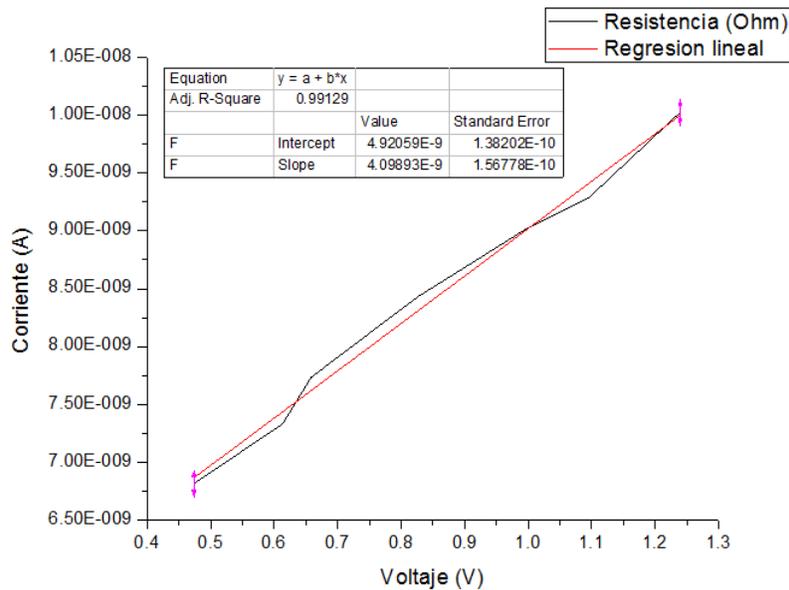


Figura 4.27 Grafica corriente vs voltaje para determinar la Resistencia de la película de IZT.

Calculando la resistividad eléctrica:

$$R = \frac{4.5324}{4.09893 \times 10^{-9}} = 1.0575 \times 10^9 \Omega$$

En este caso  $t \approx 300 \text{ nm}$ .

$$\sigma = \frac{1}{1.0575 \times 10^9 * 3 \times 10^{-5}} = 3.152 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$

Por lo tanto la resistividad es:

$$\rho = 31725 \Omega * cm$$

Nota: El resultado con la película IZ8 3ciclos fue similar al anterior.

Los resultados obtenidos de conductividad eléctrica se encuentran en el rango de materiales semiconductores como es el Silicio, donde su conductividad eléctrica es  $4 \times 10^{-6}$ .<sup>52</sup>

El valor de la conductividad eléctrica en películas de ITO/ZIF-8 e ITO/ZIF-8/TNCQ de 1 a 10 ciclos es demasiado bajo por lo tanto estas películas son aislantes aun con la molécula huésped y variando sus condiciones de síntesis, por lo que en el siguiente tema se analizara si entran en rango de semiconductores determinando sus propiedades ópticas (cálculo del bandgap).

#### 4.3.3. Determinación de propiedades ópticas

Para determinar las propiedades ópticas de las películas delgadas de ZIF-8 se obtuvieron espectros de absorbancia de UV-vis con el equipo de SHIMADZU 2600 de las películas delgadas de IZ8 (Figura 4.27) e IZT (Figura 4.28), para posteriormente obtener graficas de Tauc (Tauc plot) y determinar el bandgap en eV de estas películas delgadas de ZIF-8.

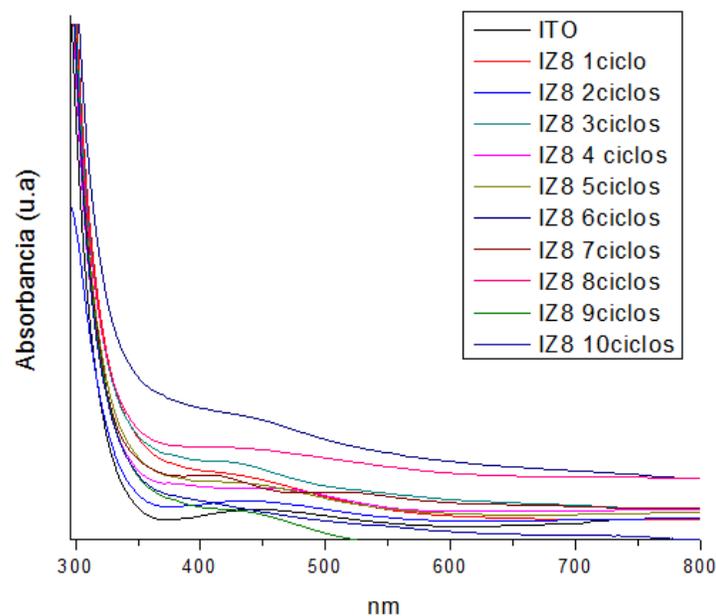


Figura 4.28 Espectro de absorbancia de películas delgadas de ZIF-8 sobre soporte de ITO.

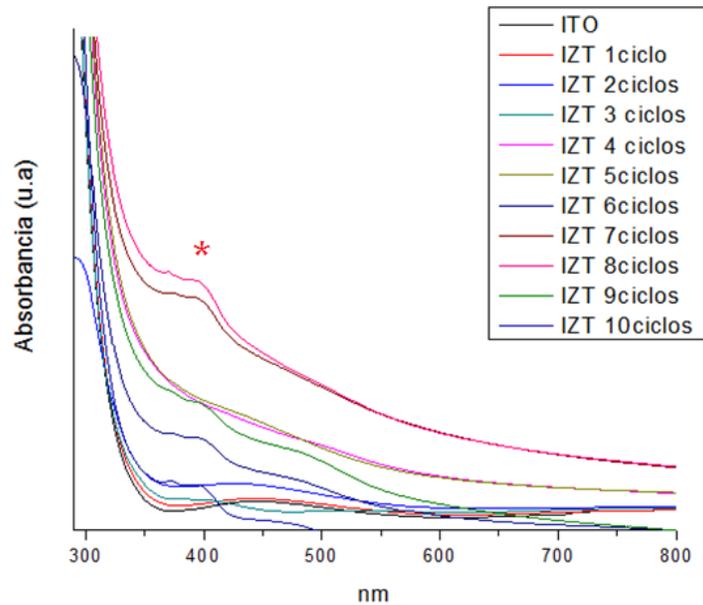


Figura 4.29 Espectro de absorbancia de películas delgadas de ZIF-8/TCNQ sobre soporte de ITO.

Se observa una absorbancia mayor en cuanto al espesor de las películas IZ8 así como en las IZT y esto tiene sentido debido a la ley de Beer-Lambert, en las segundas debido a que se les añadió la molécula del TCNQ se observa un comportamiento diferente en la longitud de onda de 400nm (\*) que corresponde a la banda de absorción del TCNQ reportado en literaturas<sup>64,65</sup>, por lo que es otra forma de corroborar la existencia de la molécula en las películas de ZIF-8 y el poruqe se están modificando las propiedades ópticas que van relacionadas con las electrónicas.

Para corroborar esto se determina el bangap de las películas de ZIF-8 con el método de Tauc plot. El  $E_g$  es la intersección con el eje  $h\nu$  (energía del fotón).

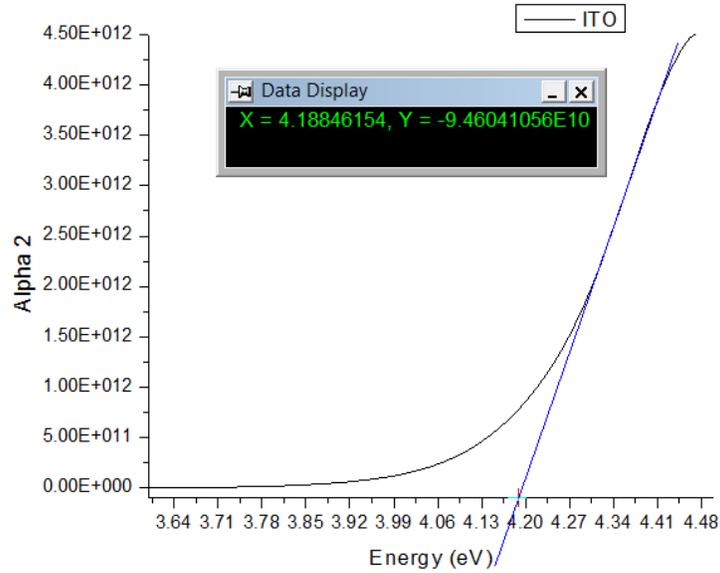


Figura 4.30 Eg del soporte de ITO.

Se realiza un zoom para determinar de la manera más exacta el punto de intersección como se muestra en la figura 4.30.

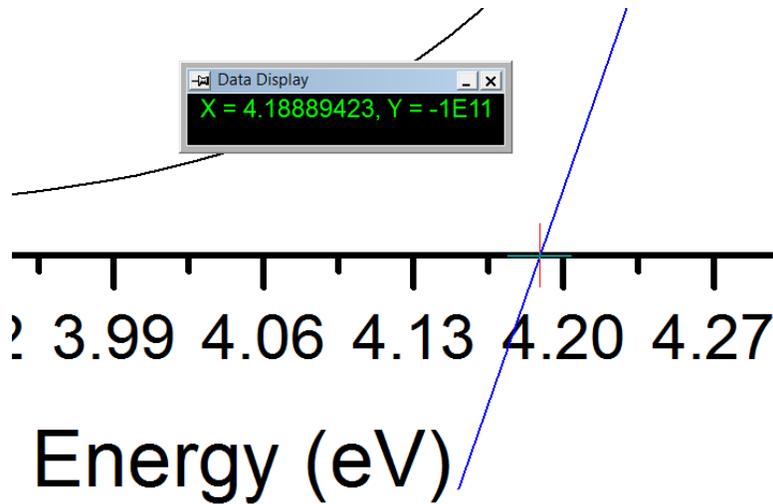


Figura 4.31 Zoom del Eg del ITO

Por lo tanto el bandgap del ITO es **4.188 eV**. Se utiliza el mismo procedimiento para las películas de IZ8 e IZT de 1 a 10 ciclos, en las siguientes figuras se

observan las patrones con el método de Tauc plot para su posterior cálculo del bandgap.

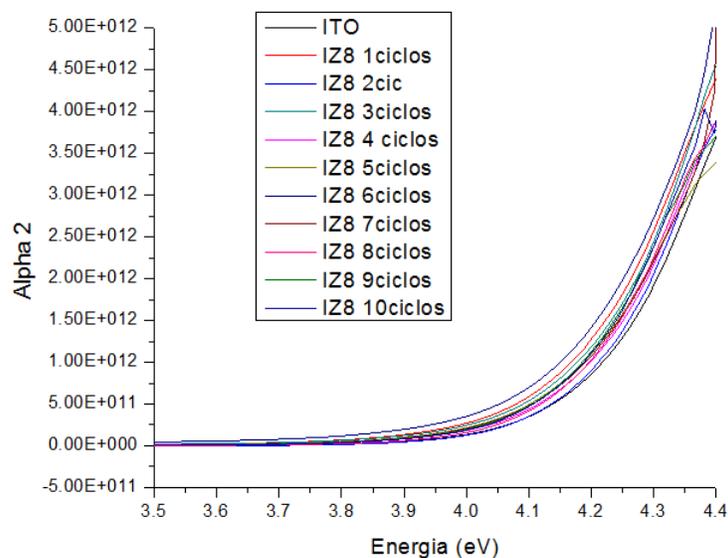


Figura 4.32 Graficas de películas IZ8 con el método de Tauc plot.

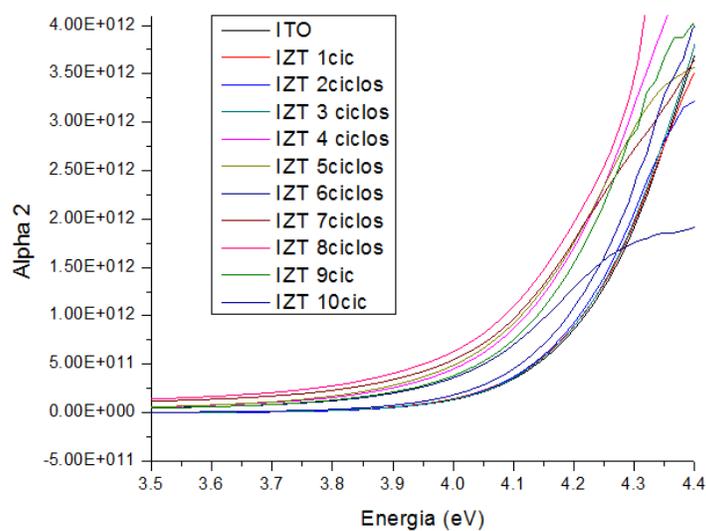


Figura 4.33 Graficas de películas IZT con el método de Tauc plot.

El bandgap ( $E_g$ ) de las películas de IZT (ITO\_ZIF-8\_TCNQ) e IZ8 (ITO\_ZIF-8) de 1 a 10 ciclos de crecimiento se muestra en la siguiente tabla:

Películas de ZIF-8		Eg (eV)
1 ciclo	IZ8	4.147
	IZT	4.164
2 ciclos	IZ8	4.1801
	IZT	4.1591
3 ciclos	IZ8	4.169
	IZT	4.1853
4 ciclos	IZ8	4.173
	IZT	4.101
5 ciclos	IZ8	4.1184
	IZT	4.0391
6 ciclos	IZ8	4.164
	IZT	<b>3.9769</b>
7 ciclos	IZ8	4.14
	IZT	4.003
8 ciclos	IZ8	4.16
	IZT	4.039
9 ciclos	IZ8	4.1363
	IZT	4.08
10 ciclos	IZ8	4.1563
	IZT	4.1554
<b>ITO</b>		4.188

Tabla 4.1 Bandgap de películas IZ8 e IZT de 1 a 10 ciclos de crecimiento en síntesis.

Nota: Ver anexos A.3 para el cálculo del bandgap de cada película.

El bandgap más pequeño de las películas de ZIF-8 se obtiene a 6 ciclos con la molécula del TCNQ, en la figura 4.33 se muestra el comportamiento del Eg por cada ciclo en las películas IZ8 e IZT.

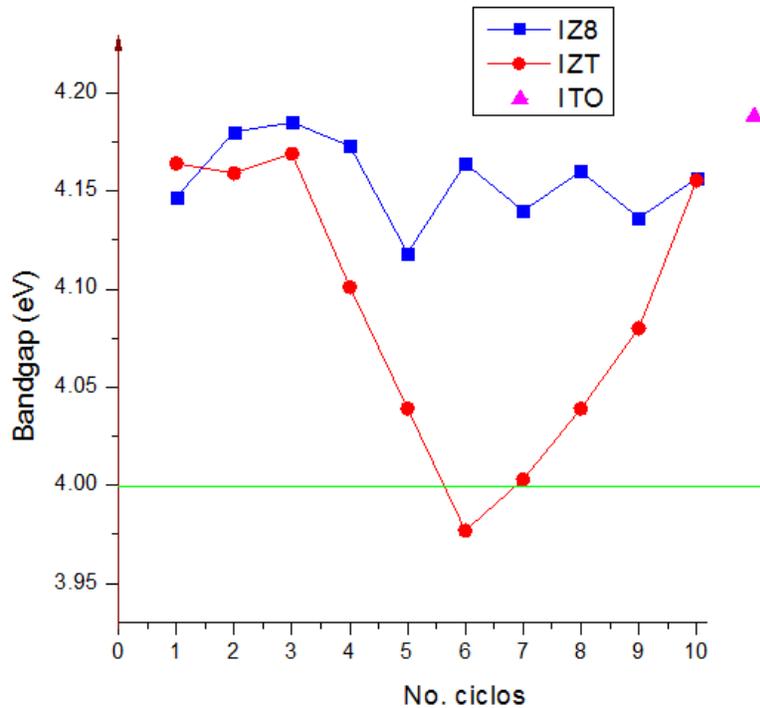


Figura 4.34 Comportamiento del Eg a diferentes ciclos de síntesis en películas IZ8 e IZT.

#### 4.4. Discusión general

En las películas de IZ8 se observa una variación del Eg debido a la morfología obtenida en cada ciclo por ejemplo desde el ciclo 3 al ciclo 5 la morfología es diferente debido a que se llenan las vacancias entre cristales favoreciendo la movilidad de los electrones excitados y por lo tanto el Eg se ve reducido, cuando se llega al ciclo número 6 se vuelve a presenciar vacancias entre cristales por lo que el Eg tiende a incrementarse y así sucesivamente al modificarse las condiciones de la morfología, es decir cuando existen vacancias el Eg tiende a aumentar. El menor bandgap presente es a 5 ciclos de crecimiento con un valor de 4.1184 eV debido a la morfología presente en la película ya que se puede observar una superficie compacta y cristales creciendo sobre ella, como se mencionaba anteriormente al existe mayor área de contacto la eficiencia de absorción aumenta.

En las películas de IZT también ocurre la alteración del  $E_g$  al variar los ciclos de crecimiento, en las micrografías de SEM se visualiza el cambio de morfología al ir aumentando ciclos, cabe recordar que a 1 ciclo no se obtuvo la fase del ZIF-8 si no hasta 2 ciclos en adelante por lo tanto el  $E_g$  empieza a disminuir después de 3 ciclos donde ya existe una película delgada compacta y se observa cómo crecen cristales pequeños obteniendo mayor área de contacto pero sin vacancias presentes, a partir del ciclo número 7 existen cristales mucho más grandes por lo que el área de contacto empieza a disminuir y por lo tanto el  $E_g$  aumenta, a 8 y 9 ciclos se empiezan a observar vacancias. A los 10 ciclos el  $E_g$  es muy similar al IZ8 10 ciclos debido a que el espesor aumenta hasta  $1\mu\text{m}$  y por lo tanto la eficiencia fotoelectrónica del material disminuye aun cuando la película no muestra vacancias. El bandgap más pequeño es  $3.9769\text{ eV}$  a 6 ciclos en la película IZT por lo que este material pasa al rango de semiconductores y deja de ser aislante, por lo tanto es un indicio para poder utilizarlo en celdas solares como capa activa.

## CAPITULO V. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló la síntesis de películas delgadas de ZIF-8 en soportes de vidrio e ITO para determinar sus propiedades ópticas y eléctricas.

Se pudo funcionalizar con grupos OH<sup>-</sup> la superficie del vidrio con NaOH que es menos agresivo que la solución piraña obteniendo películas de ZIF-8 con crecimiento *In situ*, así mismo con este método se obtuvieron películas en soportes de ITO pero la desventaja de este método es la dificultad para controlar el espesor. El método de crecimiento secundario no es viable para producir películas delgadas en los soportes de vidrio e ITO.

Con el método capa por capa modificado se pudo obtener películas delgadas (menores a 1 $\mu$ m) de ZIF-8 de 1 a 10 ciclos de crecimiento, esto en sustratos de vidrio e ITO, se determinaron sus propiedades ópticas y eléctricas así como la caracterización morfológica de cada película. En cuanto a sus propiedades eléctricas las películas son completamente aislantes aun con la molécula huésped y a diferente espesor. Las propiedades ópticas de las películas ITO/ZIF-8 tuvieron un cambio muy mínimo en los diferentes ciclos de crecimiento, todo lo contrario a las películas ITO/ZIF-8/TCNQ ya que con el TCNQ se tuvo un efecto positivo al disminuir el bandgap (3.9769 eV) hasta que la película de ZIF-8 dejó de ser aislante y entro en la categoría de materiales semiconductores según la teoría de bandas. Las películas delgadas de ITO/ZIF-8/TCNQ pueden tener una posible aplicación en celdas solares como capa activa abriendo una posibilidad de crear celdas solares a base de MOFs.

## BIBLIOGRAFIA

1. Liu, M.-H.; Chen, Y.-W.; Liu, X.; Kuo, J.-L.; Chu, M.-W.; Mou, C.-Y., Defect-mediated gold substitution doping in ZnO mesocrystals and catalysis in CO oxidation. *ACS Catalysis* **2015**, *6* (1), 115-122.
2. Mickey, C. D., Solar photovoltaic cells. *J. Chem. Educ* **1981**, *58* (5), 418.
3. Potje-Kamloth, K., Semiconductor junction gas sensors. *Chemical Reviews* **2008**, *108* (2), 367.
4. Stavila, V.; Talin, A.; Allendorf, M., MOF-based electronic and optoelectronic devices. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (16), 5994-6010.
5. Li, Y.; Pang, A.; Wang, C.; Wei, M., Metal-organic frameworks: promising materials for improving the open circuit voltage of dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (43), 17259-17264.
6. So, M. C.; Wiederrecht, G. P.; Mondloch, J. E.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., Metal-organic framework materials for light-harvesting and energy transfer. *Chemical Communications* **2015**, *51* (17), 3501-3510.
7. Chen, B.; Yang, Z.; Zhu, Y.; Xia, Y., Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (40), 16811-16831.
8. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (27), 10186-10191.
9. Lu, G.; Hupp, J. T., Metal-organic frameworks as sensors: a ZIF-8 based Fabry-Pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (23), 7832-7833.
10. Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T., Metal-organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1450-1459.

11. McCarthy, M. C.; Varela-Guerrero, V.; Barnett, G. V.; Jeong, H.-K., Synthesis of zeolitic imidazolate framework films and membranes with controlled microstructures. *Langmuir* **2010**, *26* (18), 14636-14641.
12. Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature* **1995**, *378* (6558), 703-706.
13. Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M., Introduction to metal-organic frameworks. *Chemical reviews* **2012**, *112* (2), 673-674.
14. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444.
15. Cheetham, A. K.; Rao, C.; Feller, R. K., Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic-organic framework materials. *Chemical communications* **2006**, (46), 4780-4795.
16. Sun, Y.; Zhou, H.-C., Recent progress in the synthesis of metal-organic frameworks. *Science and Technology of Advanced Materials* **2016**.
17. Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B. P.; Mallick, A.; Banerjee, R., Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* **2014**, *70* (1), 3-10.
18. Tan, J. C.; Cheetham, A. K., Mechanical properties of hybrid inorganic-organic framework materials: establishing fundamental structure-property relationships. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (2), 1059-1080.
19. Butler, K. T.; Hendon, C. H.; Walsh, A., Electronic chemical potentials of porous metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (7), 2703-2706.
20. Falcaro, P.; Ricco, R.; Doherty, C. M.; Liang, K.; Hill, A. J.; Styles, M. J., MOF positioning technology and device fabrication. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (16), 5513-5560.

21. Tian, Y. Q.; Zhao, Y. M.; Chen, Z. X.; Zhang, G. N.; Weng, L. H.; Zhao, D. Y., Design and generation of extended zeolitic metal-organic frameworks (ZMOFs): synthesis and crystal structures of zinc (II) imidazolate polymers with zeolitic topologies. *Chemistry-A European Journal* **2007**, *13* (15), 4146-4154.
22. Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M., Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc. Chem. Res* **2010**, *43* (1), 58-67.
23. Bennett, T. D.; Goodwin, A. L.; Dove, M. T.; Keen, D. A.; Tucker, M. G.; Barney, E. R.; Soper, A. K.; Bithell, E. G.; Tan, J.-C.; Cheetham, A. K., Structure and properties of an amorphous metal-organic framework. *Physical review letters* **2010**, *104* (11), 115503.
24. Ma, W.; Jiang, Q.; Yu, P.; Yang, L.; Mao, L., Zeolitic imidazolate framework-based electrochemical biosensor for in vivo electrochemical measurements. *Analytical chemistry* **2013**, *85* (15), 7550-7557.
25. Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M., High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture. *Science* **2008**, *319* (5865), 939-943.
26. Ryder, M. R.; Civalleri, B.; Bennett, T. D.; Henke, S.; Rudić, S.; Cinque, G.; Fernandez-Alonso, F.; Tan, J.-C., Identifying the role of terahertz vibrations in metal-organic frameworks: from gate-opening phenomenon to shear-driven structural destabilization. *Physical review letters* **2014**, *113* (21), 215502.
27. Bhattacharjee, S.; Jang, M.-S.; Kwon, H.-J.; Ahn, W.-S., Zeolitic imidazolate frameworks: synthesis, functionalization, and catalytic/adsorption applications. *Catalysis Surveys from Asia* **2014**, *18* (4), 101-127.
28. Diestel, L.; Bux, H.; Wachsmuth, D.; Caro, J., Pervaporation studies of n-hexane, benzene, mesitylene and their mixtures on zeolitic imidazolate framework-8 membranes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *164*, 288-293.

29. Ge, L.; Zhou, W.; Du, A.; Zhu, Z., Porous polyethersulfone-supported zeolitic imidazolate framework membranes for hydrogen separation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (24), 13264-13270.
30. Eslava, S.; Zhang, L.; Esconjauregui, S.; Yang, J.; Vanstreels, K.; Baklanov, M. R.; Saiz, E., Metal-organic framework ZIF-8 films as low- $\kappa$  dielectrics in microelectronics. *Chemistry of Materials* **2012**, *25* (1), 27-33.
31. Yao, J.; Wang, H., Zeolitic imidazolate framework composite membranes and thin films: synthesis and applications. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (13), 4470-4493.
32. Bux, H.; Liang, F.; Li, Y.; Cravillon, J.; Wiebcke, M.; Caro, J. r., Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (44), 16000-16001.
33. Bux, H.; Feldhoff, A.; Cravillon, J.; Wiebcke, M.; Li, Y.-S.; Caro, J., Oriented zeolitic imidazolate framework-8 membrane with sharp H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> molecular sieve separation. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (8), 2262-2269.
34. Venna, S. R.; Carreon, M. A., Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *132* (1), 76-78.
35. Yao, J.; Dong, D.; Li, D.; He, L.; Xu, G.; Wang, H., Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 films on a polymer substrate. *Chemical Communications* **2011**, *47* (9), 2559-2561.
36. Bétard, A.; Fischer, R. A., Metal-Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications. *Chemical reviews* **2011**, *112* (2), 1055-1083.
37. Ranjan, R.; Tsapatsis, M., Microporous metal organic framework membrane on porous support using the seeded growth method. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (20), 4920-4924.

38. Gascon, J.; Aguado, S.; Kapteijn, F., Manufacture of dense coatings of Cu<sub>3</sub>(BTC) 2 (HKUST-1) on  $\alpha$ -alumina. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *113* (1), 132-138.
39. Guerrero, V. V.; Yoo, Y.; McCarthy, M. C.; Jeong, H.-K., HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (19), 3938-3943.
40. Liu, Y.; Ng, Z.; Khan, E. A.; Jeong, H.-K.; Ching, C.-b.; Lai, Z., Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous  $\alpha$ -alumina substrates. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *118* (1), 296-301.
41. Elosua, C.; Lopez-Torres, D.; Hernaez, M.; Matias, I. R.; Arregui, F. J., Comparative study of layer-by-layer deposition techniques for poly (sodium phosphate) and poly (allylamine hydrochloride). *Nanoscale research letters* **2013**, *8* (1), 539.
42. Decher, G., Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *science* **1997**, *277* (5330), 1232-1237.
43. Picart, C.; Lavalle, P.; Hubert, P.; Cuisinier, F.; Decher, G.; Schaaf, P.; Voegel, J.-C., Buildup mechanism for poly (L-lysine)/hyaluronic acid films onto a solid surface. *Langmuir* **2001**, *17* (23), 7414-7424.
44. Srivastava, S.; Podsiadlo, P.; Critchley, K.; Zhu, J.; Qin, M.; Shim, B. S.; Kotov, N. A., Single-walled carbon nanotubes spontaneous loading into exponentially grown LBL films. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (19), 4397-4400.
45. Romero-Borja, D.; Maldonado, J.-L.; Barbosa-García, O.; Rodríguez, M.; Pérez-Gutiérrez, E.; Fuentes-Ramírez, R.; de la Rosa, G., Polymer solar cells based on P3HT: PC 71 BM doped at different concentrations of isocyanate-treated graphene. *Synthetic Metals* **2015**, *200*, 91-98.
46. Hartnagel, H.; Dawar, A.; Jain, A.; Jagadish, C., *Semiconducting transparent thin films*. Institute of Physics Bristol: 1995.

47. Acevedo-Peña, P.; González, I.; Vázquez, G.; Manríquez, J., Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica de películas de TiO<sub>2</sub> sobre ITO. *Quim. Nova* **2011**, *34* (3), 390-396.
48. Kim, H.; Gilmore, C.; Pique, A.; Horwitz, J.; Mattoussi, H.; Murata, H.; Kafafi, Z.; Chrisey, D., Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics* **1999**, *86* (11), 6451-6461.
49. Nafady, A.; O'Mullane, A. P.; Bond, A. M., Electrochemical and photochemical routes to semiconducting transition metal-tetracyanoquinodimethane coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *268*, 101-142.
50. Mohammadtaheri, M.; Ramanathan, R.; Bansal, V., Emerging applications of metal-TCNQ based organic semiconductor charge transfer complexes for catalysis. *Catalysis Today* **2016**, *278*, 319-329.
51. Shackelford, J. F.; Piris, A. M.; Mur, G.; Marrero, F. J. C.; Mur, J. M. J. G.; Manero, J. M. C.; Mamlouk, M. S. Z.; Mamlouk, J. P. M. S.; Zaniewski, J. P.; Bazo, R. H., *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. Pearson:: 2010.
52. Askeland, D. R.; Fulay, P. P.; Wright, W. J., *The science and engineering of materials*. Nelson Education: 2011.
53. Stanley, J. K., *Electrical and magnetic properties of metals*. American Society of Metals: 1963.
54. Owen, T., *Fundamentals of UV-visible spectroscopy: a primer*. Hewlett Packard: 1996.
55. Sánchez-Salcedo, F. J.; Santillán González, A. J., Desafíos de la Astrofísica contemporánea. *Revista Digital Universitaria* **2009**, *10* (10).
56. Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A., Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)* **1966**, *15* (2), 627-637.

57. Viezbicke, B. D.; Patel, S.; Davis, B. E.; Birnie, D. P., Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)* **2015**, 252 (8), 1700-1710.
58. Fritts, C. E., On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use. *American Journal of Science* **1883**, (156), 465-472.
59. National Renewable Energy Laboratory (NREL). <https://www.nrel.gov/pv/>.
60. Spectrometry, P. A., Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry: Volume 3, Burgess, C.; Knowles, A., Eds. Chapman and Hall: London: 1984.
61. Agnihotri, S.; Mukherji, S.; Mukherji, S., Immobilized silver nanoparticles enhance contact killing and show highest efficacy: elucidation of the mechanism of bactericidal action of silver. *Nanoscale* **2013**, 5 (16), 7328-7340.
62. Liu, Y.; Li, H.; Tu, D.; Ji, Z.; Wang, C.; Tang, Q.; Liu, M.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D., Controlling the growth of single crystalline nanoribbons of copper tetracyanoquinodimethane for the fabrication of devices and device arrays. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (39), 12917-12922.
63. Liu, H.; Zhao, Q.; Li, Y.; Liu, Y.; Lu, F.; Zhuang, J.; Wang, S.; Jiang, L.; Zhu, D.; Yu, D., Field emission properties of large-area nanowires of organic charge-transfer complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (4), 1120-1121.
64. Jonkman, H. T.; Kommandeur, J., The UV spectra and their calculation of TCNQ and its mono-and di-valent anion. *Chemical Physics Letters* **1972**, 15 (4), 496-499.
65. Talin, A. A.; Centrone, A.; Ford, A. C.; Foster, M. E.; Stavila, V.; Haney, P.; Kinney, R. A.; Szalai, V.; El Gabaly, F.; Yoon, H. P., Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin-film devices. *Science* **2014**, 343 (6166), 66-69.

## ANEXOS

### A.1 Carta de envío

Elsevier Editorial System(tm) for  
Fuel Manuscript Draft

Manuscript Number: JFUE-D-16-01560

Title: Morphological Characterization of Films with Metal  
Organic Frameworks (MOFs) for Possible Applications in Solar  
Cells

Article Type: SI: IMCCRE 2016

Keywords: glass support ,synthesis, ZIF-8 films.

Corresponding Author: Mr. Victor Varela-Guerrero,  
Ph.D

Corresponding Author's Institution: Autonomous University of the  
State of Mexico

First Author: Walter Bautista-Aguilar

Order of Authors: Walter Bautista-Aguilar; Mária Fernanda  
Ballesteros-Rivas, Ph. D; Bernardo Antonio Frontana-Uribe, Ph. D;  
Erick Cuevas-Yáñez, Ph. D; Carlos Barrera-Díaz, Ph. D; Victor  
Varela-Guerrero, Ph.D

Abstract: Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) are a new class of metal organic frameworks formed by metal ions and organic linkers. ZIFs properties make it promising for chemical and photovoltaic applications. The glass support was functionalized with different methods using piranha juice and sodium hydroxide for subsequent crystal growth ZIF-8 on the surface In situ and secondary growth to obtain well grown and homogeneous films varying parameters synthesis (time, temperature and concentrations) and being analyzed by SEM and XRD characterization techniques.

Suggested Reviewers:

Jeong Hae-Kwon Ph. D

Associate Professor, Multi-scale Nanostructured Materials Lab,

Texas A&M University

hjeong7@tamu.edu

Specialist in the area

Daniel F. Shantz Ph. D

Professor, Chemical and Biomolecular Engineering, Tulane  
University dshantz@tulane.edu

Specialist in the area

Moises A. Carreon Ph. D

Associate Professor, Chemical and biological engineering ,  
colorado school of mines

mcarreon@mines.edu

Specialist in the

area

Michael Tsapatsis Ph. D

Professor, Chemical Engineering & Materials Science ,  
University of minnesota

tsapa001@umn.edu

Specialist in the

area

Gonzalo Martínez-Barrera Ph. D

Professor, Materials Science, Universidad Autónoma del Estado de  
México

gonmar@uaemex.mx

Specialist in the area



**UAEM** | Universidad Autónoma  
del Estado de México

May 15, 2016

To whom it may concern:

Fuel

Elsevier

**Manuscript Title:** Morphological Characterization of Films with Metal Organic Frameworks (MOFs) for Possible Applications in Solar Cells

**Authors:** Walter Bautista-Aguilar, María Fernanda Ballesteros-Rivas, Bernardo A. Frontana-Uribe, Erick Cuevas-Yáñez, Carlos E. Barrera-Díaz, Víctor Varela-Guerrero

Dear Editor:

Included is a manuscript that I would like to be considered for publication in *Fuel*. In this work we report the use of growth ZIF-8 crystals on glass supports modified with piranha juice and sodium hydroxide using four methods of synthesis with the *In situ* and secondary growth to obtain homogeneous ZIF-8 films. *In situ* growth was the most suitable method for obtained ZIF-8 films on glass supports and which can be promising for photovoltaic and photoelectrochemical applications.

Due to the previous reasons I believe that our work could be publish on *Fuel*.

Thank you in advance for this consideration

Best Regards,

Víctor Varela-Guerrero



**"International-Mexican Congress  
on  
Chemical Reaction Engineering"**

---

**Invitation to submit full manuscript for the Special Issue of FUEL**

Dear Colleague,

We are very pleased to invite you to submit the full manuscript version of the 2-page accepted abstract that you kindly sent us to be presented at the IMCCRE 2016.

Please attach this letter when submitting your paper, so that it can be identified as manuscript for FUEL IMCCRE 2016 Special Issue.

We look forward to welcoming you and your co-author(s) to IMCCRE 2016 in Querétaro this June 2016.

**Sincerely yours,**

**Jorge Ancheyta  
Chairmen of IMCCRE 2016**

### A.1.1. Artículo enviado

## Morphological Characterization of Films with Metal Organic Frameworks (MOFs) for Possible Applications in Solar Cells

**Walter Bautista-Aguilar<sup>a,b</sup>, María Fernanda Ballesteros-Rivas<sup>a,b</sup>, Bernardo A. Frontana-Uribe<sup>a,c</sup>, Erick Cuevas-Yáñez<sup>a,b</sup>, Carlos E. Barrera-Díaz<sup>a,b</sup>, Víctor Varela-Guerrero<sup>a\*,b</sup>**

<sup>a</sup> *Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química. Paseo Colón S/N, Residencial Colón, 50120 Toluca de Lerdo, México.*

<sup>b</sup> *Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Carretera Toluca-Atlacomulco, km. 14.5, Toluca, Estado de México, C.P. 50200.*

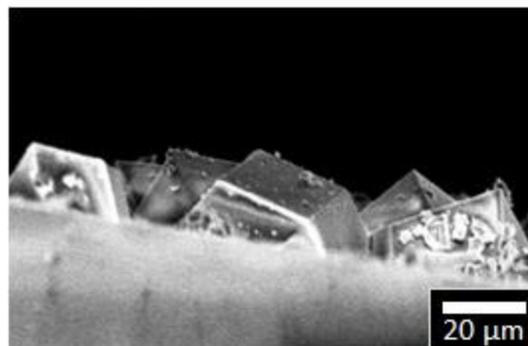
<sup>c</sup> *Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, Av. Universidad 3000, Circuito Exterior S/N Delegación Coyoacán, C.P. 04510 Ciudad Universitaria, D.F. México.*

\*E-mail address: vvarelag@uamex.com

*Keywords: glass support ,synthesis, ZIF-8 films.*

### Abstract

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) are a new class of metal organic frameworks formed by metal ions and organic linkers. ZIFs properties make it promising for chemical and photovoltaic applications. The glass support was functionalized with different methods using piranha juice and sodium hydroxide for subsequent crystal growth ZIF-8 on the surface by *In situ* and secondary growth methodologies to obtain well grown and homogeneous films varying parameters in synthesis as time, temperature and concentrations, and being analyzed by SEM and XRD characterization techniques.



## 1. Introduction

Metal organic frameworks, better known as MOFs are crystalline materials generated by the association of metal centers linked via organic molecules that can form three-dimensional structures [1]. The combination of the order along with good mechanical and thermal stability of MOF, has led many researchers to experience the possibility of adding these materials as active components in devices such as solar cells, photo detectors, radiation detectors, and chemical sensors [2-4]. Zeolitic imidazolate framework (ZIFs) is a subgroup of MOFs, which has a zeolite topologies characteristically and using imidazolate groups as organic linkers [5]. The ZIFs structures are similar to conventional aluminosilicate zeolites where  $Zn^{2+}$  ions replace the silicon and imidazolate anions and the oxygen forming the angle zeolites  $145^\circ$ (M-Im-M) [6]. ZIFs combine the characteristics of zeolites and MOFs obtaining properties such as microporosity, high crystallinity and thermal, mechanical and chemical stability [7-10]. That is the reason of these properties become promising for various applications such as gas separation, sensors, catalysis and photoelectrochemical [6,12,13]. In this work we modified glass support with different methods using piranha juice and sodium hydroxide and was grown crystals on the surface of glass using secondary and *In situ* growth. In the secondary growth was made a test with support altered for two weeks in piranha juice and sodium hydroxide obtaining surfaces without film formation. In the *In situ* growth: a modification of the immersed support for two weeks in piranha juice was result in a film homogeneous without cracks with a thickness of  $1\ \mu\text{m}$ , the support was reinforced with fresh juice piranha and result a film with size similar crystals on the entire surface ( $\sim 1\ \mu\text{m}$ ), the support exposed at piranha juice at  $70^\circ\text{C}$  for 30 minutes resulted in a very thin film ( $\sim 500\ \text{nm}$ ), on the surface exposed to sodium hydroxide were obtained homogeneous films with a thickness of  $\sim 5\ \mu\text{m}$ . We report a new method for modified substrates with sodium hydroxide and the formation of a homogeneous ZIF-8 film by varying the parameters of synthesis and analyzed by SEM and being DRX.

## 2. Material and methods

### 2.1. Chemicals.

Zinc nitrate hexahydrate ( $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , >98%, Sigma-Aldrich) and zinc chloride ( $\text{ZnCl}_2$ , >95%, Fermont) were used as zinc sources. 2-Methylimidazole ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ , >99%, Sigma-Aldrich) like ligands. Sodium formate ( $\text{HCOONa}$ , >99%, Sigma-Aldrich). Methanol ( $\text{CH}_4\text{O}$ , >99.95%, J.T. Baker). Hydrochloric acid ( $\text{HCl}$ , 36.7%, Fermont). Sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96.9%, Fermont). Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%, Fermont). All of the chemicals used as received without further purification.

### 2.2. Surface modification of glass.

2.2.1. *Modification pir-1*. Glass substrates have been thoroughly clean by immersion in an acidic mixture consisting of methanol-HCl (1:1 v/v) for 30 min. followed by Piranha treatment (3:1, conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), and stored for up to two weeks [11], rinsed with distilled water and dried at 40°C for 2 h.

2.2.2. *Modification pir-2*. After one week the glass substrates should be lay by Piranha treatment for another week, rinsed with distilled water and dried at 40°C for 2 h.

2.2.3. *Modification pir-3*. Glass substrates were placed in juice piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ , 70:30 v/v) at 70°C for 30 minutes, rinsed with distilled water, dried at 40°C for 2 h [12].

*(Caution: Piranha solution is dangerous to handle without goggles, gloves, and a face*

2.2.4. *Modification NaOH-1*. Glass substrates were immersed for two weeks, in sodium hydroxide solution ( $\text{NaOH}$ -deionized water 8:1 v/v), rinsed with distilled water and dried at 40°C for 2 h.

### 2.3. Secondary growth.

MOFs seed crystals synthesized by following procedure previously reported [14]. ZIF-8 crystals: Solution A: 0.365 g (1.22 mmol) of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  was dissolved in 20 mL of methanol, Solution B: 0.4 g (4.87 mmol) of 2-Methylimidazole and 0.25g (3.67 mmol) of sodium formate were dissolved in 20 mL of methanol. Both solutions

were mix and stir for 20 min. This precursor solution was getting in a Teflon<sup>®</sup>lined autoclave and heated at 120°C for 4 h in a convective oven. The autoclave was cooled fast to room temperature resulting in a solution with ZIF-8 crystals (solution C). The glass support was introducing at 200°C for 20 min then the solution C (ZIF-8 crystals) is dropper on it, surface would be saturate. Colocate in the oven for 10 min as evaporation solvent, then sonicate in methanol for 10 s and introduce at the oven. The process should replay (6 times) by way of ZIF-8 crystals get seen on the surface of glass. After that the film was colocate in a convective oven at 40 °C for 2 days.

#### 2.4. *In situ* growth.

General Procedure: MOFs has been synthesized following steps previously reported [13]. ZIF-8 film: the solution of organic ligand was synthesise with 2-Methylimidazole (m-Im) in methanol, stirring for 20 min at room temperature. The glass support did introduce in oven to 200°C for 20 min and the solution was dropping on the surface of the support for being saturating. Put up in the oven for 10 min for evaporation all solvent, after this time the support was remove and sonicate in methanol for 10 s and the support should be introduce at the oven again. The process would be repeated (7 times) unto color of a surface turn dark brown.

Separately a solution A: Inorganic center was dissolved in methanol. Solution B: organic linkers and sodium formate must dissolve in methanol. Both solutions were mix and stir for 20 min. This precursor solution (solution C) should introduce at Teflon<sup>®</sup>lined autoclave with the modified support (in vertically position) and heated in a convective oven. The film was washed in methanol and dried in a convective oven at 40 °C for 1 day.

Applying the general procedure *In situ* growth in the next methods:

2.3.1. *In situ* growth with modification *pir-1* (*Inspir-1*). Parameters: Functionalization of glass with organic ligand (4.2 g (51 mmol) of m-Im in 15 mL of methanol). Crystal synthesis (0.41 g (4.9 mmol) of m-Im, 0.44 g (6.46 mmol) of sodium formate

and 0.4 g (2.93 mmol) of zinc chloride). Temperature and time (130°C for 2 h). The results of Fig. 1c are obtained.

2.3.2. *In situ growth with modification pir-2 (Inspir-2)*. Parameters: Functionalization of glass with organic ligand (4.1 g (49.9 mmol) of m-Im in 25 mL of methanol). Crystal synthesis (0.4 g (4.8 mmol) of m-Im, 0.25 g (3.6 mmol) of sodium formate and 0.365 g (2.67 mmol) of zinc chloride). Temperature and time (120°C for 4 h). The results of Fig. 1a are obtained.

2.3.3. *In situ growth with modification pir-3(Inspir-3)*. Parameters: Functionalization of glass with organic ligand (0.8 g (9.7 mmol) of m-Im in 10 mL of methanol). Crystal synthesis (0.41 g (4.9 mmol) of m-Im and 0.37 g (1.24 mmol) of zinc nitrate hexahydrate). Temperature and time (120°C for 4 h). The results of Fig. 1b are obtained.

2.3.4. *In situ growth with modification Hidsod-1 (InsHidsod-1)* Parameters: Functionalization of glass with organic ligand (4.1 g (49.9 mmol) of m-Im in 25 mL of methanol). Synthesis crystals (0.4 g (4.8 mmol) of m-Im, 0.44 g (6.46 mmol) of sodium formate, 0.4 g (2.93 mmol) of zinc chloride). Temperature and time (130°C for 2 h). The results of Fig. 1d are obtained.

## 2.5. Characterization.

### 2.5.1. Scanning electron microscopy (SEM)

The ZIF-8 films characterizing with a JEOL-JCM-6000 team to know the morphology and thickness.

### 2.5.2. X-Ray Diffraction

All X-ray diffraction patterns were recorded by Rigaku-UltimaIV, power X-ray diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) at 1.6 kW (40 kV, 40 mA), to verify that it was getting the characteristics phases of ZIF-8.

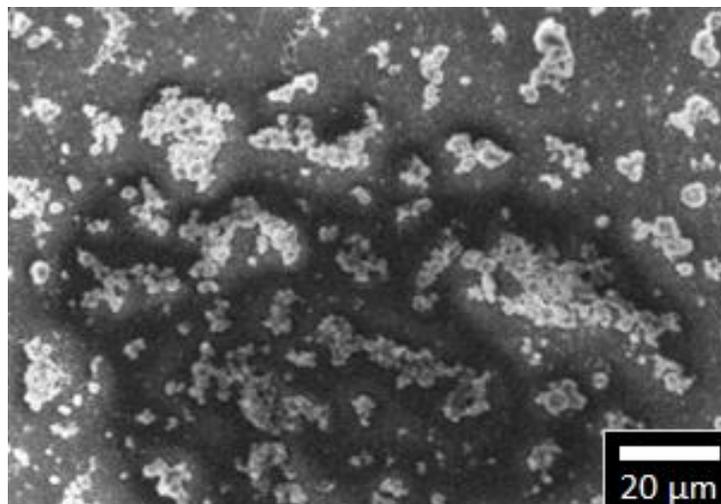
### 3. Results and discussion

#### 3.1. Modification of the glass surface

The growth of a film with certain thickness and morphology requires surface conditions to increase the adhesion by chemical bonds or intermolecular interactions [12,13]. In a regular glass support, there is not interaction between the ZIF-8 crystals and the surface, due to its chemical composition, so that is need functionalize the surface by different methods. In this work we use piranha juice and sodium hydroxide to modify the surface and be able to grow on it ZIF-8 crystals and form a uniform film. According with a procedures reported [11,12], in attempt to improve the methodology and looking for softer and fast conditions we made lightly modifications. Modifying the support with piranha juice for 2 weeks (**pir-1**) the procedure to remove the support of the solution in the first week of exposure for later immersed in a fresh solution piranha juice for a week (**pir-2**) as activation of the fastest surface, so its has done a new functionalization of glass surface using sodium hydroxide (**Hisod-1**).

#### 3.2. Secondary growth in glass support.

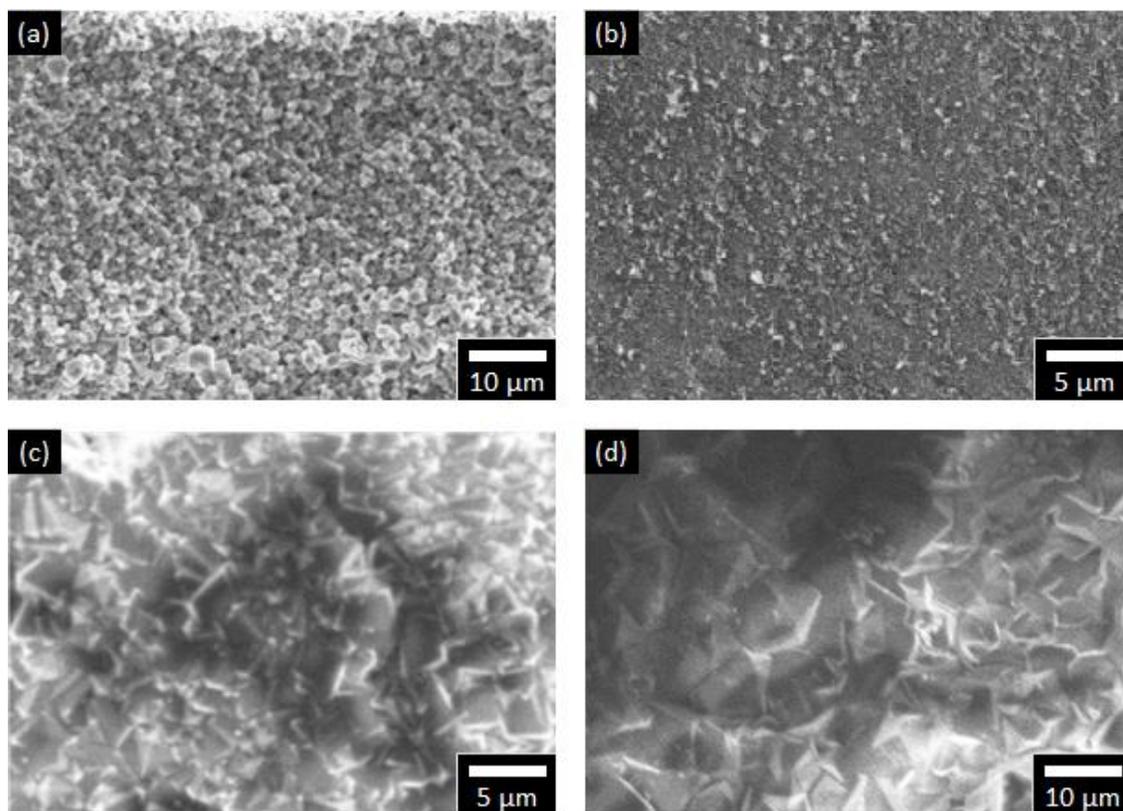
We use a support modify with sodium hydroxide (**NaOH-1**) for the secondary crystal growth but was not interaction between the surface and ZIF-8 crystals, at first we thought that there not formed crystals in the synthesis but by optical microscope and XRD we corroborate the formation of crystals (see Fig. 1 in the Supporting Information), therefore, chemical interaction of the first growth (seed crystals-support) was not enough for a secondary crystal growth. The method is repeated with a modified support with piranha juice for two weeks (**pir-1**) and crowds scatter crystals are observed over the entire surface (see Fig. 1) but not a film and the phases of ZIF-8 does not obtain (see Fig. 1 in the Supporting Information) so this method is not effective for forming a film on glass support.



**Fig. 1.** Top view SEM image on glass substrates with modification pir-1.

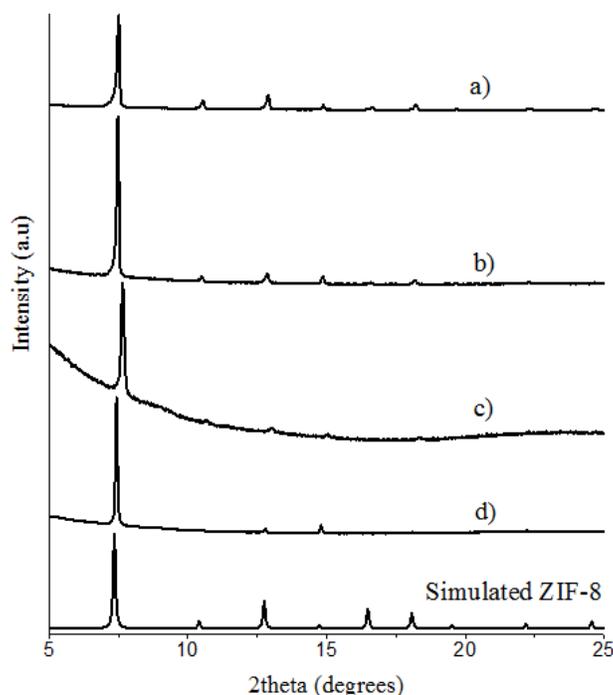
### 3.3. *In situ growth in glass support.*

It is important to mention that this method until our knowledge has not been reported yet, for a glass support. The synthesis conditions (time, temperature and concentrations) were modified in order to obtain a film with a homogeneous morphology. The formation of crystal ZIF-8 was analyzed by XRD and SEM and adherence of the crystals to the support was verified by the scotch tape test [15]. When used **Inspir-2** method ZIF-8 crystals (see Fig. 3d) was obtained with a similar size on the surface but the film was not homogeneous, the crystals were located in certain areas due probably to a not uniform deprotonation leading the formation of crystals clusters on the surface (see Fig. 2a). We tried not using sodium formate in the synthesis as in previous studies [12,16] for the development of ZIF-8 film (**Inspir-3**) to see its effect on the formation of the films, we observed by SEM and XRD a similar film (see Fig. 2b and 3c) to the previously reported thin film of ZIF-8 on a gold-coated silicon wafers support [17].



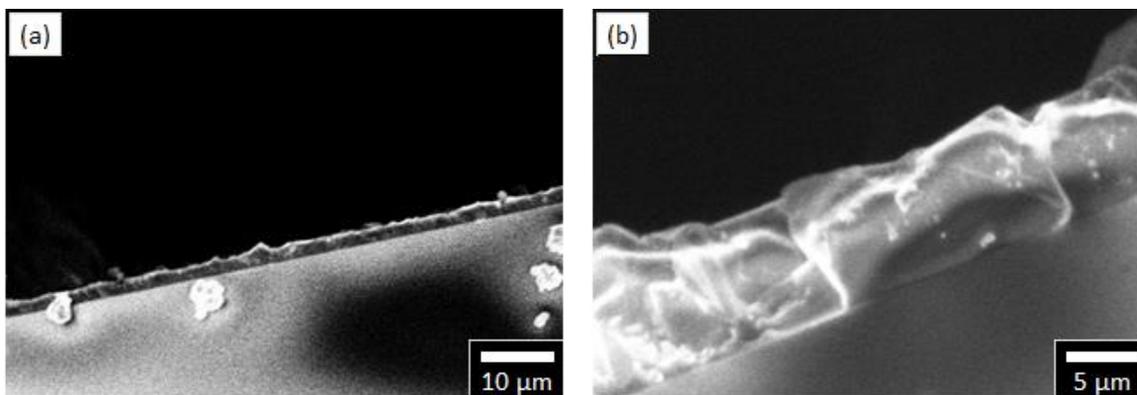
**Fig. 2.** Top view SEM images on glass substrates. a) Inspir-2, b) Inspir-3, c) Inspir-1, d) InsHidsod-1.

The ZIF-8 film obtained (see Fig. 3b) with the method **Inspir-1** shows good homogeneity and morphology without cracks (see Fig. 2c). The homogeneity of this film was obtained by changing the synthesis parameters (increasing the concentration of sodium formate and lowering the temperature and time), this modification got rapid growth of crystals with a great homogeneity in the film compared with the one that has less sodium formate. In the method of **InsHidsod-1** the surface of glass was modify with a reagent new (sodium hydroxide) for this application and the ZIF-8 films obtained (see Fig. 3a) showed a good homogeneity and no cracks (see Fig. 1d) therefore sodium hydroxide is an excellent agent to modify the glass surface and to perform crystal growth ZIF-8.



**Fig. 3.** XRD pattern of ZIF-8 films. a) InsHidsod-1, b) Inspir-1, c) Inspir-3, d) Inspir-2.

Films with a thin thickness ( $\sim 500\text{nm}$ ) were obtained by the method **Inspir-2** and **Inspir-3** (see Fig. 2 in Supporting Information) but these were not as homogeneous so serve to an application of nanocrystals or thin films [18,19], while the results obtained by **InsHidsod-1** and **Inspir-1** were homogeneous films with a thickness of  $1\ \mu\text{m}$  and  $5\ \mu\text{m}$  respectively (see Fig. 4) and their applications would: chemical sensors, catalysis and photovoltaic [20-23].



**Fig. 4.** Cross section view SEM images on glass substrates. a) Inspir-1, b) InsHidsod-1.

#### **4. Conclusions**

We can functionalize the glass surface using another common chemical reagent that is sodium hydroxide which is less aggressive and more economical than piranha juice, the results obtained from ZIF-8 films are very similar between the supports modified glass different reagents. Homogeneous ZIF-8 films was obtained by *In situ* growth as in previous studies had been carried out this method on supports alfa-alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and now we probe that glass supports also works by changing the synthesis parameters (time, temperature and concentrations). Films were obtained with a specific morphology using four different methods of synthesis which would serve for a different application. At the moment, we are working on controlling the thickness by these methods which open the possibility of using these films in photovoltaic (solar cells) and photoelectrochemical applications.

#### **Acknowledgements**

W. Bautista-Aguilar thanks CONACYT for the scholarship of the Master of Materials Science.

#### **References**

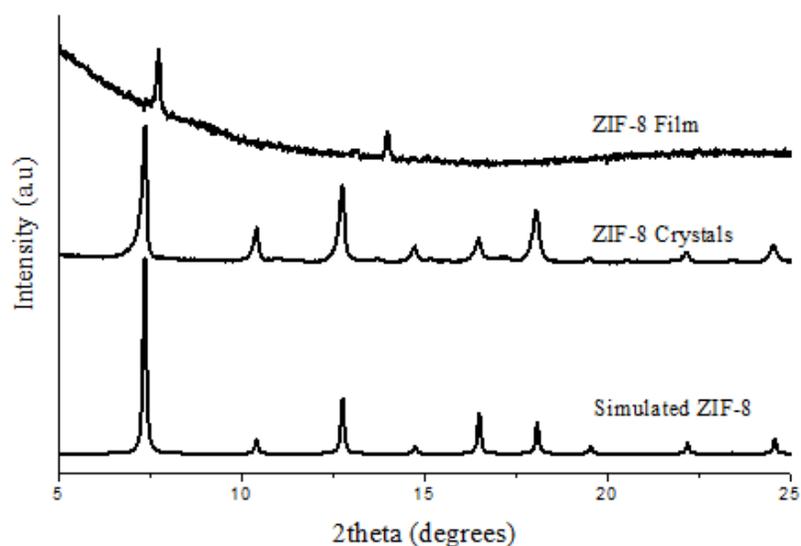
- [1] O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, *Nature*, 378 (1995) 703-706.
- [2] V. Stavila, A. Talin, M. Allendorf, MOF-based electronic and opto-electronic devices, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 5994-6.
- [3] M.C. So, G.P. Wiederrecht, J.E. Mondloch, J.T. Hupp, O.K. Farha, Metal-organic framework materials for light-harvesting and energy transfer, *Chemical Communications*, 51 (2015) 3501-3510.

- [4] Y. Li, A. Pang, C. Wang, M. Wei, Metal-organic frameworks: promising materials for improving the open circuit voltage of dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 17259-17264.
- [5] E. Barankova, N. Pradeep, K.-V. Peinemann, Zeolite-imidazolate framework (ZIF-8) membrane synthesis on a mixed-matrix substrate, *Chemical Communications*, 49 (2013) 9419-9421.
- [6] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 16811-16831.
- [7] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (2006) 10186-10191.
- [8] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, 423 (2003) 705-714.
- [9] S.A. Moggach, T.D. Bennett, A.K. Cheetham, The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa, *Angewandte Chemie*, 121 (2009) 7221-7223.
- [10] D. Fairen-Jimenez, S. Moggach, M. Wharmby, P. Wright, S. Parsons, T. Duren, Opening the gate: framework flexibility in ZIF-8 explored by experiments and simulations, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 8900-8902.
- [11] Agnihotri, S.; Mukherji, S.; Mukherji, S.: Immobilized silver nanoparticles enhance contact killing and show highest efficacy: elucidation of the mechanism of bactericidal action of silver. *Nanoscale* 2013, 5, 7328-7340.
- [12] Lu, G.; Hupp, J. T.: Metal-organic frameworks as sensors: a ZIF-8 based Fabry-Pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases. *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 7832-7833.

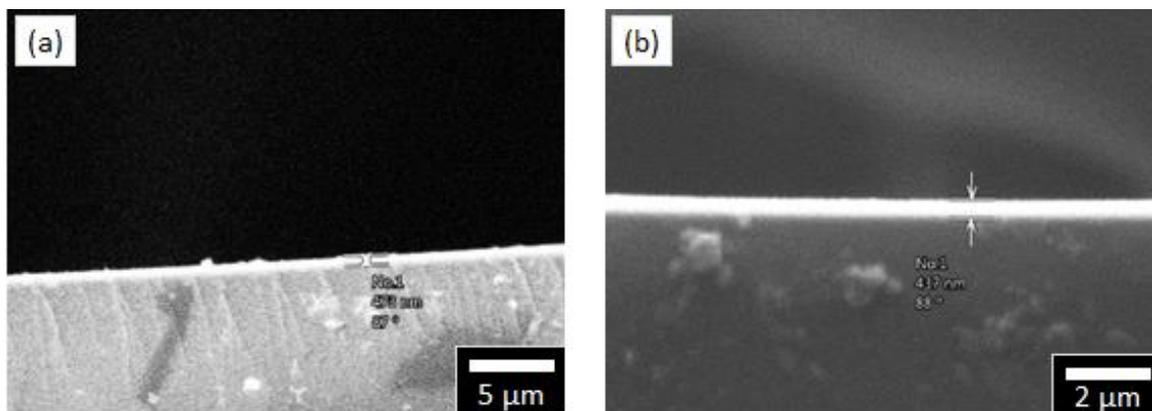
- [13] McCarthy, M. C.; Varela-Guerrero, V.; Barnett, G. V.; Jeong, H.-K.: Synthesis of zeolitic imidazolate framework films and membranes with controlled microstructures. *Langmuir* 2010, 26, 14636-14641.
- [14] V.V. Guerrero, Y. Yoo, M.C. McCarthy, H.-K. Jeong, HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 3938-3943.
- [15] H.A. Macleod, *Thin-film optical filters*, CRC press, 2001.
- [16] C. Hou, Q. Xu, J. Peng, Z. Ji, X. Hu, (110)-Oriented ZIF-8 Thin Films on ITO with Controllable Thickness, *ChemPhysChem*, 14 (2013) 140-144.
- [17] F. Tian, A.M. Cerro, A.M. Mosier, H.K. Wayment-Steele, R.S. Shine, A. Park, E.R. Webster, L.E. Johnson, M.S. Johal, L. Benz, Surface and stability characterization of a nanoporous ZIF-8 thin film, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 14449-14456.
- [18] A. Bétard, R.A. Fischer, *Metal-Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications*, *Chemical reviews*, 112 (2011) 1055-1083.
- [19] F. Bella, R. Bongiovanni, R.S. Kumar, M.A. Kulandainathan, A.M. Stephan, Light cured networks containing metal organic frameworks as efficient and durable polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 9033-9036.
- [20] M.D. Allendorf, R.J. Houk, L. Andruszkiewicz, A.A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K.A. Gall, P.J. Hesketh, Stress-induced chemical detection using flexible metal-organic frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 14404-14405.
- [21] S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, Facile shaping of an imidazolate-based MOF on ceramic beads for adsorption and catalytic applications, *Chemical Communications*, 46 (2010) 7999-8001.

- [22] H. Guo, S. Zhu, D. Cai, C. Liu, Fabrication of ITO glass supported Tb-MOF film for sensing organic solvent, *Inorganic Chemistry Communications*, 41 (2014) 29-32.
- [23] D.Y. Lee, D.V. Shinde, S.J. Yoon, K.N. Cho, W. Lee, N.K. Shrestha, S.-H. Han, Cu-Based Metal-Organic Frameworks for Photovoltaic Application, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2013) 16328-16334.

### Supporting Information



**Fig. 1.** XRD pattern of ZIF-8 crystals.



**Fig. 2.** Cross section view SEM images on glass substrates. a) Inspir-3, b) Inspir-2.

## A.2 Espectro de IR de una película IZ8 e IZT

La siguiente imagen muestra el pico característico del TCNQ en una película IZT.

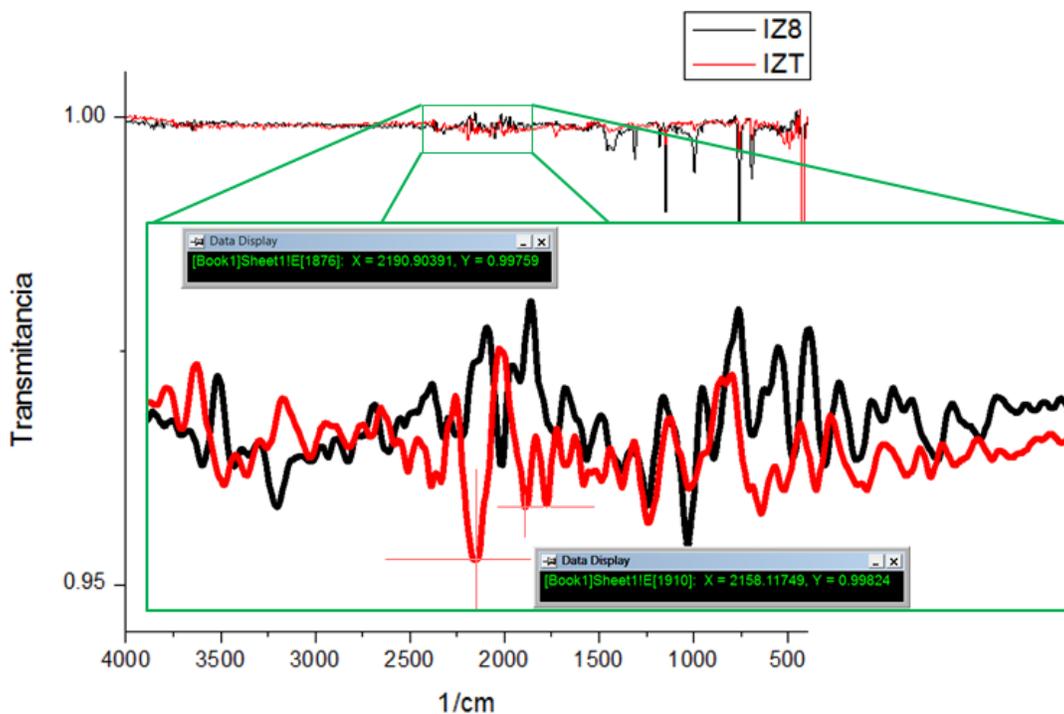
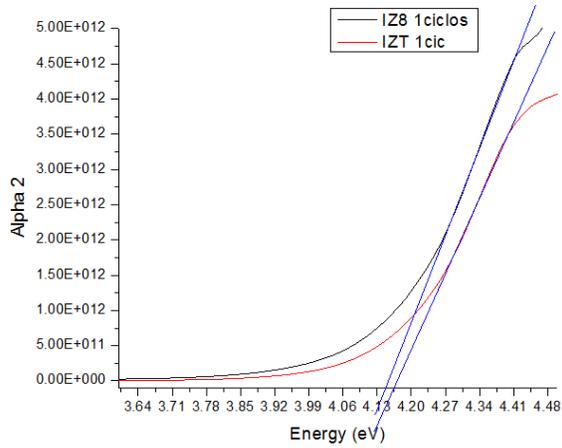


Figura A.2.1 Espectro de infrarrojo donde muestra el pico característico del TCNQ en una película de IZ8 e IZT.

El análisis se realizó con el equipo de infrarrojo marca Bruker, modelo Tensor 27 con accesorio Platinum ATR.

### A.3 Calculo del bandgap de cada película de IZ8 e IZT

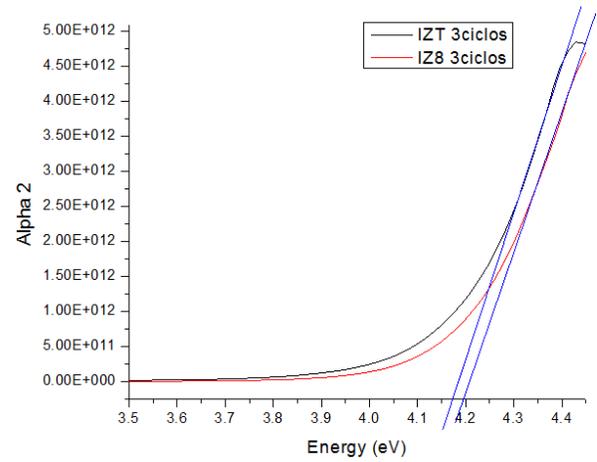


**IZ8\_1ciclos= 4.147 eV**

**IZT\_1ciclos = 4.164 eV**

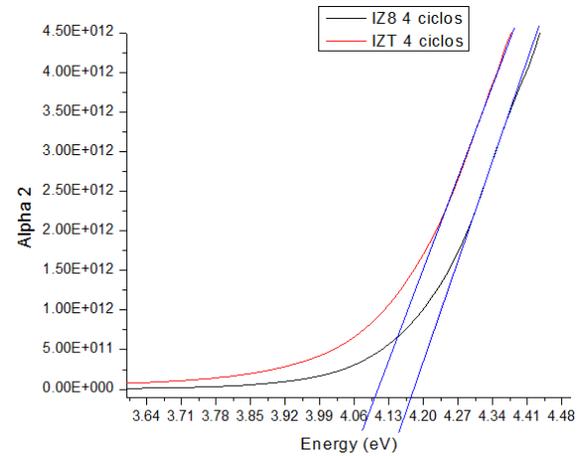
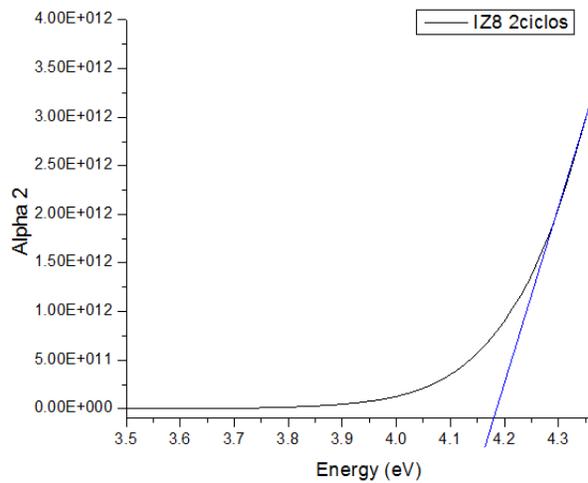
**IZ8\_2ciclos= 4.1801 eV**

**IZT\_2ciclos = 4.1591 eV**



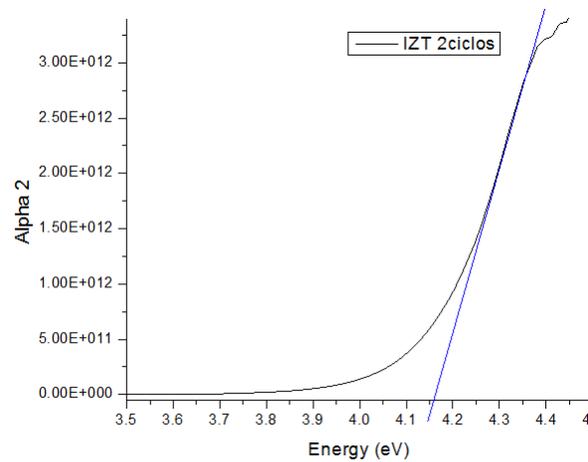
**IZ8\_3ciclos= 4.185 eV**

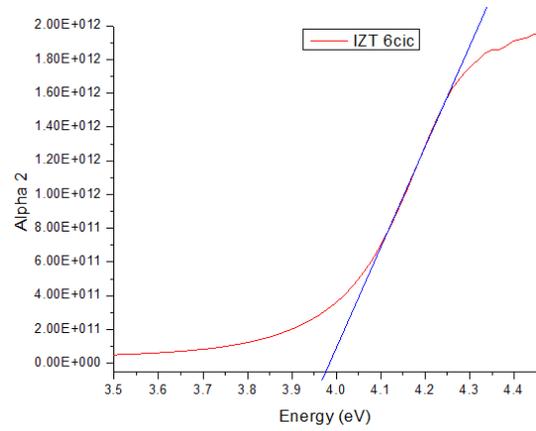
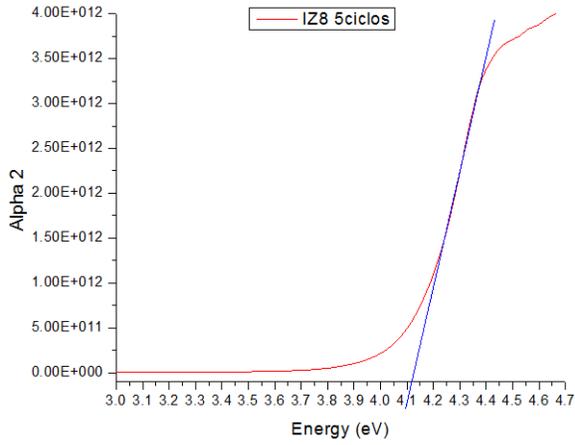
**IZT\_3ciclos = 4.167 eV**



**IZ8\_4ciclos= 4.173 eV**

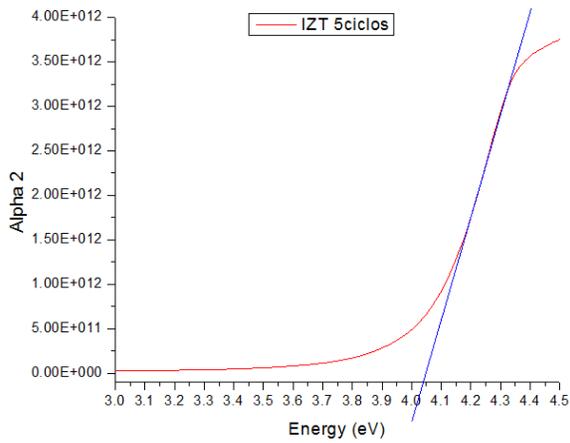
**IZT\_4ciclos = 4.101 eV**





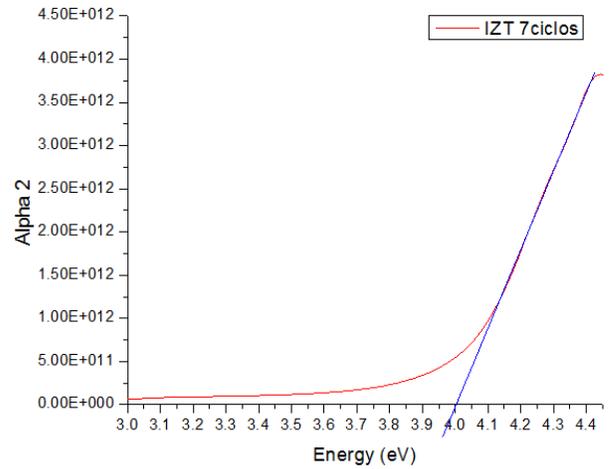
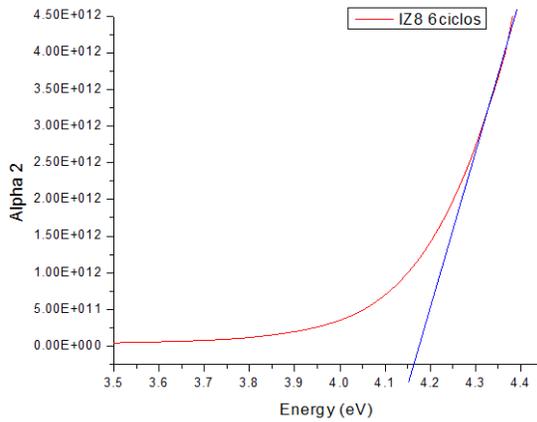
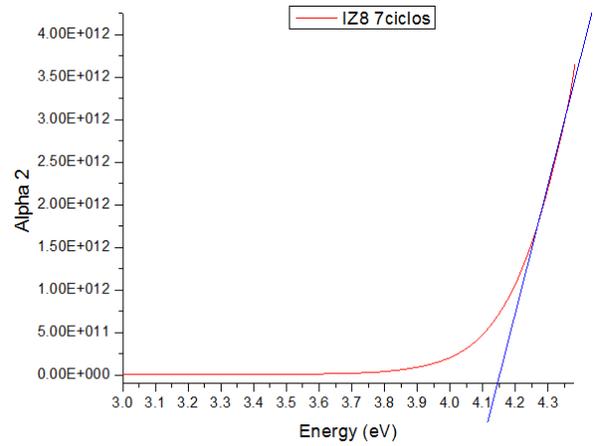
**IZ8\_6ciclos= 4.1645 eV**

**IZT\_6ciclos = 3.9769 eV**



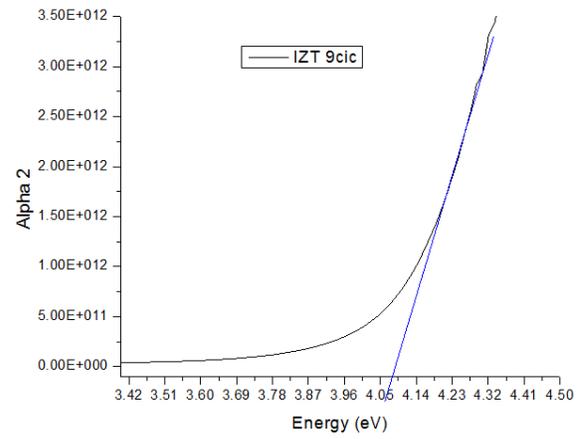
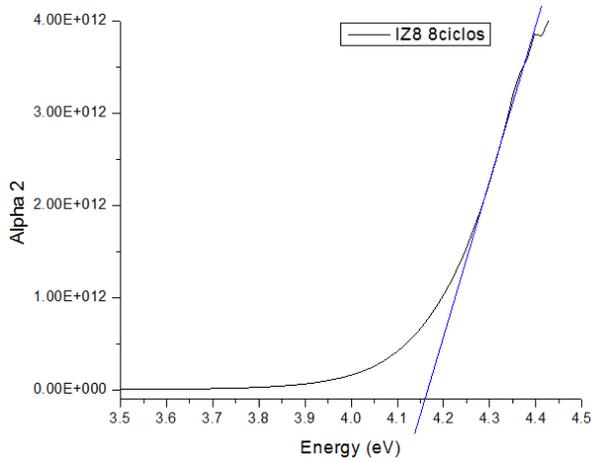
**IZ8\_5ciclos= 4.1184 eV**

**IZT\_5ciclos = 4.0391 eV**



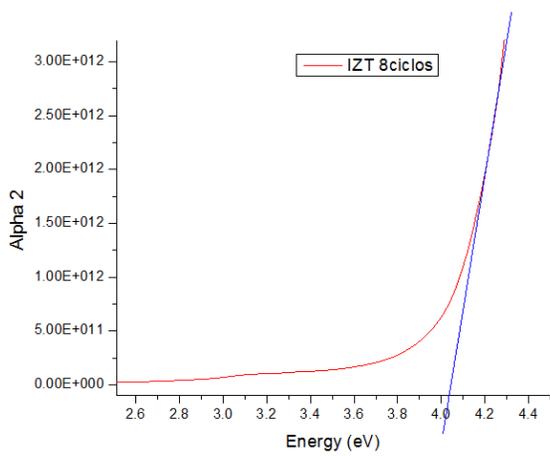
**IZ8\_7ciclos= 4.140 eV**

**IZT\_7ciclos = 4.003 eV**



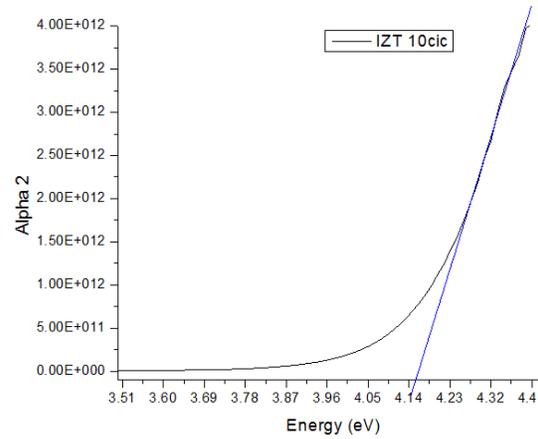
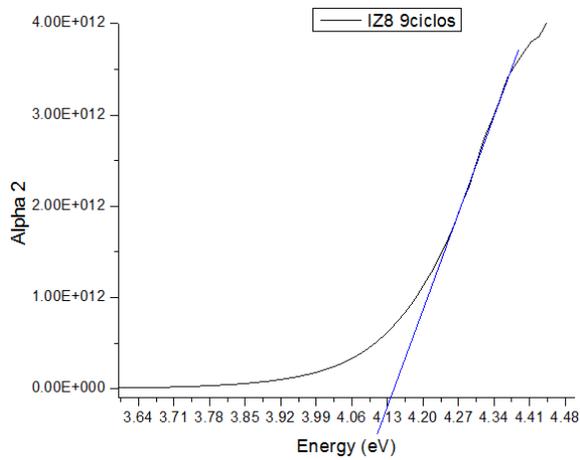
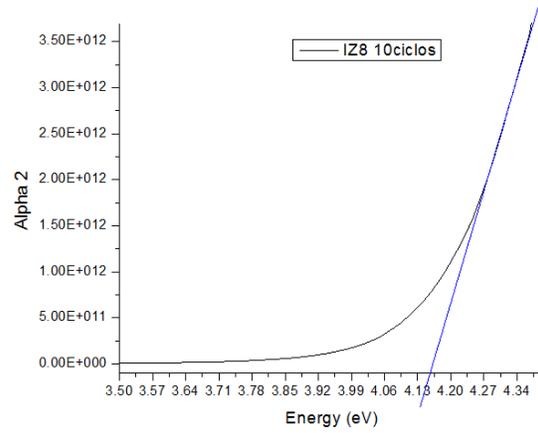
**IZ8\_9ciclos= 4.1363 e**

**IZT\_9ciclos = 4.08 eV**



**IZ8\_8ciclos= 4.16 eV**

**IZT\_8ciclos = 4.039 eV**



**IZ8\_10ciclos= 4.1563 eV**

**IZT\_10ciclos = 4.1554 eV**