



Conciencia Tecnológica

ISSN: 1405-5597

contec@mail.ita.mx

Instituto Tecnológico de Aguascalientes

México

Esquínca-Espinosa, R.; Molína-Contreras, J. Rafael; López-Gayou, V.; Delgado-Macuil, R.; Fausto-Reyes, C.; Trejo-Vázquez, R.; Villalobos-Piña, F.J.

Deposición de Películas Delgadas de Espiropiranos sobre Sustratos de Vidrio

Conciencia Tecnológica, núm. 38, julio-diciembre, 2009, pp. 5-10

Instituto Tecnológico de Aguascalientes

Aguascalientes, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94412327002>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Deposición de Películas Delgadas de Espiropiranos sobre Sustratos de Vidrio

Investigación

M. C. R. Esquinca-Espinosa¹, Dr. J. Rafael Molina-Contreras¹, C. Dr. V. López-Gayou²,

Dr. R. Delgado-Macuil², Dr. C. Frausto-Reyes³, Dr. R. Trejo-Vázquez¹, C. Dr. F.J. Villalobos-Piña¹

¹Departamento de Ingeniería Eléctrica Electrónica, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Ags., México

²Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, Unidad Tlaxcala, IPN.

³Centro de Investigaciones en Óptica A.C.

Phone (449) 910 50 02 Fax (449) 970-0423 E-mail: rrmolina@correo.ita.mx

Resumen

En este trabajo se reportan los hallazgos relacionados con el crecimiento de películas delgadas crecidas en reposo y por inmersión por baño químico. Nuestros resultados sugieren que las películas delgadas crecidas a una velocidad de 70 inmersiones por minuto, no solo son más eficientes en la conversión de espiropirano a merocianina sino que muestran una mejor adhesión al sustrato de vidrio. Para la caracterización se usaron las técnicas espectroscópicas IR, UV-Vis y de fluorescencia.

Palabras clave: Películas delgadas, baño químico, espiropirano, merocianina, IR, UV-Vis, fluorescencia, espectroscopias.

Abstract

In this work, we report on our findings on the thin films grown by rest and immersion chemical bath. Our results suggest that the thin films grown by immersion chemical bath with a speed of 70 immersions by minute, show a better adhesion to the glass substrate and more efficiency on the conversion from spyropiran SP to merocianine MC. For the characterization of the thin films, we used the IR, UV-Vis, and fluorescence Spectroscopies.

Key words: Thin films, Chemical bath, Spyropiran, Merocianine, IR, UV-Vis, Fluorescence, Spectroscopies.

Introducción

La tecnología a base de materiales semiconductores ha transformado la vida en solo unas cuantas décadas. La investigación científica en este campo se enfoca ahora a niveles moleculares, pasando de las micro, a las nanoestructuras.

En la carrera hacia lo más rápido e inteligente, ha habido un rápido incremento en el conocimiento de las estructuras y las funciones de materiales biológicos, centrado todo ello en la interfase entre la biología molecular y la microelectrónica debido

a la funcionalidad, eficiencia y flexibilidad de los biomateriales autoorganizados dentro de la arquitectura inteligente supramolecular con características que van más allá de las capacidades de la física del estado sólido y de la síntesis química. El desarrollo de la tecnología asociada a la genética por su parte, ha abierto el camino para controlar la modificación de los biopolímeros, lo que ha permitido ya la producción y el diseño de biomateriales y biodispositivos.

La generación de arreglos macroscópicos y la construcción de supramoléculas bioconjugadas de diferentes proteínas [1], ácidos grasos [2], lípidos termofílicos [3], hemoproteínas [4], polímeros fotocromáticos [5] y oligonucleótidos [6], es ya una realidad mediante las técnicas de autoensamble o LB [6-10,11-14], de tal manera que se pueden producir ya películas bio-orgánicas en sustratos inorgánicos, con todas las implicaciones que ello supone para el desarrollo de la bioelectrónica molecular.

Las tecnologías de las películas delgadas ordenadas parece ser la clave en las técnicas utilizadas en bioelectrónica molecular [15,17] tal como sucede con su contraparte, la fotolitografía en la tecnología VLSI en semiconductores.

Así, la fabricación y la caracterización de nuevos materiales y dispositivos [16,18] se convierte en un tema actual de estudio a partir de los arreglos poliméricos que se utilizan para controlar la transducción de señales mediante interfaces de sistemas moleculares inteligentes [17,19] y la manipulación de biomoléculas en sustratos inorgánico, lo que abre un campo con grandes posibilidades que permitirá compaginar la bioelectrónica molecular en la interfase entre la biología molecular y la micro y nanoelectrónica [17-26].

El rápido crecimiento en la tecnología basada en arreglos se ha dado gracias al avance en las técnicas de modificación superficial para la inmovilización y el ordenamiento de biomoléculas, tales como fragmentos de DNA, polímeros y proteínas, en una gran variedad de sustratos. La gran ventaja de esta tecnología es que involucra millones de arreglos de prueba de DNA en unos cuantos centímetros cuadrados de un vidrio o de

una membrana, que permiten perfilar expresiones de genes [1-2, 27,28].

En el caso del enlace de material biológico a sustratos de vidrio, se han desarrollado un gran número de metodologías [3, 29], pero hasta hoy, los materiales que más se han usado son los de los grupos silanoles debido al enlace covalente que se genera entre este y el material a depositar sobre los sustratos de vidrio [29,30]. Lo que hace de éste método una opción muy viable para estudiar la adherencia de polímeros fotocromáticos sobre sustratos de vidrio.

Los materiales fotocromáticos por su parte, dadas sus propiedades de conversión y reconversión de estructura que se traducen en cambios ópticos de color, adicionalmente a sus demás propiedades, los convierte en materiales de estudio obligado por las aplicaciones que pueden dárseles y que van desde el almacenamiento óptico de alta densidad, switches, procesadores de imágenes hasta displays entre otras [1-3, 29].

En este trabajo se reportan nuevos hallazgos de la deposición de películas delgadas de espiropiranos sobre sustratos de vidrio, crecidas en reposo y por inmersión. Para la caracterización de las películas se utilizaron las espectroscopias UV-Vis, FT-IR-ATR y Fluorescencia.

Desarrollo experimental

El método que se utilizó para el crecimiento de las películas delgadas, fue el del baño químico haciendo la deposición en reposo, por inmersión y por agitación rotacional.

La solución de limpieza, se preparó disolviendo 70 gramos de NaOH en 340 ml de agua desionizada y 200 ml de etanol al 95%.

La solución para el funcionalizado, se preparó siguiendo el procedimiento que se indica:

1. A 100 ml de agua desionizada y se le quitaron 5.7µlts.
2. A la cantidad de agua desionizada que quedó en el paso anterior, se le agregaron 5.7µlts de ácido acético.
3. A la solución que resultó en el paso 2 se le quitó 1 ml y luego se le agregó 1 ml de (3-Aminopropyl) trimethoxysilano al 97% para tener 100 ml de solución al 1% de silano.

La solución de espiropirano se preparó con una razón molar de 1.5 mM de (1',3'-Dihydro-8-methoxy-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] 97%) y 1-(3-Dimethylaminopropil)-3-ethylcarbomide como agente funcional.

La Figura 1 muestra el sistema utilizado para el crecimiento de las películas por inmersión.



Figura 1. Sistema de crecimiento por inmersión

Resultados

La Figura 2 muestra los espectros de IR del espiropirano y la merocianina, en donde pueden reconocerse sus picos de absorción característicos asociados a los enlaces C-H, C-C, C-O, C-N, N-O, C=C, así como los picos asociados a sus anillos.

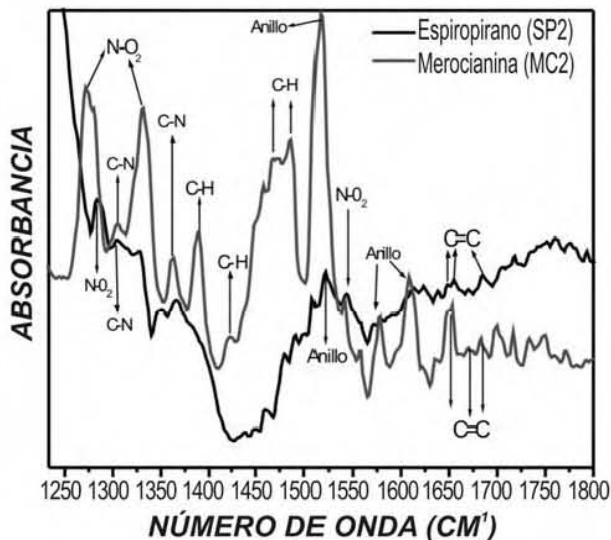


Figura 2. Espectros de IR de espiropirano y merocianina

La Figura 3 por su parte, muestra el espectro de IR de las películas delgadas de espiropiranos denominadas 05SP2CZ3, 05SP2CZ9, 1SP2CZ6 y 1SP2CZ9, crecidas sobre un sustrato de vidrio aplicando la técnica del baño químico por inmersión, con una velocidad de inmersión de 70 inmersiones por minuto.

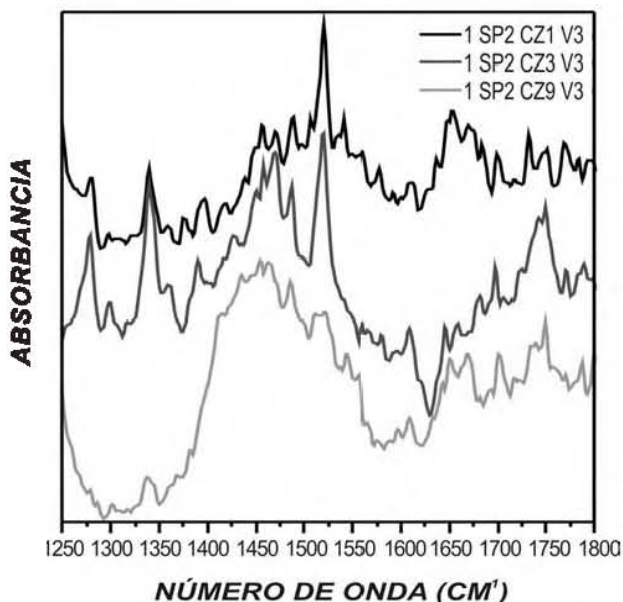


Figura 3. Espectros de IR de películas delgadas de espiropirano

En la Figura 3, los picos asociados al espiropirano (SP) y a la merocianina (MC), (picos de absorción característicos asociados a los enlaces de C-H, C-C, C-O, C-N, N-O, C=C, y a los anillos de SP y MC), suponen una evidencia clara de la adherencia del espiropirano al sustrato de vidrio a pesar de las diferencias y comportamientos observados en cada uno de los espectros de la figura. Así, en la región que se muestra, los espectros de las películas 1SP2CZ1 y 1SP2CZ3 sugieren en principio una mayor densidad de estados vibracionales, que para la película 1SP2CZ9, en la que se sugiere que no se ha logrado la misma adherencia debido al comportamiento del espectro que se observa en la región comprendida de los 1400 a los 1550 cm^{-1} para dicha muestra.

La Figura 4 muestra los espectros de SP y MC de la película delgada 1SP2CZ1 obtenida mediante la técnica del baño químico por inmersión a una velocidad de 70 inmersiones por minuto.

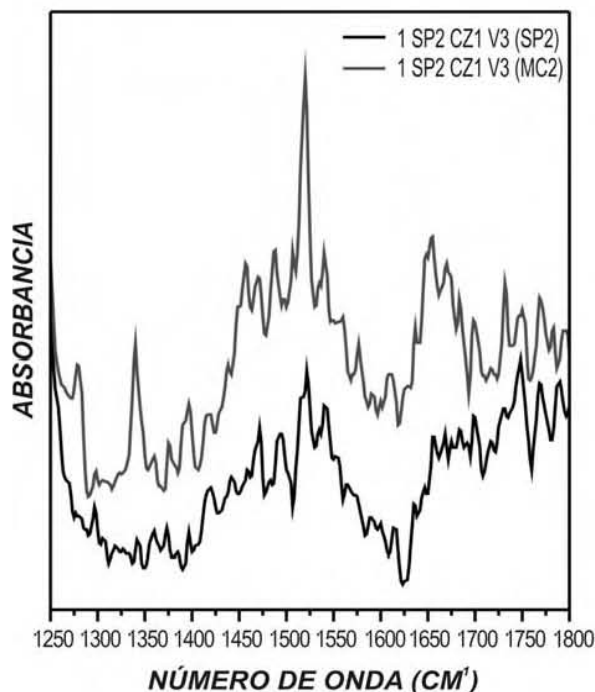


Figura 4. Espectros IR de SP y MC de la película delgada SP2CZ1.

Las diferencias observadas en los espectros de esta figura, dejan en claro que al iluminar con luz ultravioleta la película delgada por un período de 10 minutos, hay una conversión en MC. Así lo indican los picos situados en 1280 cm^{-1} (asociado al enlace NO_2), en 1340 cm^{-1} (asociado a un enlace C-H), en 1397 cm^{-1} (asociado al enlace C-N), en 1506 y 1561 cm^{-1} (asociados a anillos de la MC2). Picos que son característicos de la MC, y que denotan con su presencia la conversión del SP en MC debido a la iluminación.

La conversión de SP en MC se confirma con los espectros de la Figura 5, que corresponden a la película delgada 1SP2CZ3 obtenida también mediante la técnica del baño químico por inmersión a una velocidad de 70 inmersiones por minuto. Donde en el espectro de la MC, los picos situados en 1276, 1297 y 1317 cm^{-1} (asociados a enlaces NO_2), en 1395 cm^{-1} (asociado a un enlace C-N), en 1397 cm^{-1} (asociado al enlace C-N), en 1560, 1567 y 1579 cm^{-1} (asociados a anillos de la MC2) y en 1597 cm^{-1} (asociado al enlace C-C), evidencian la conversión del SP en MC debido a la iluminación.

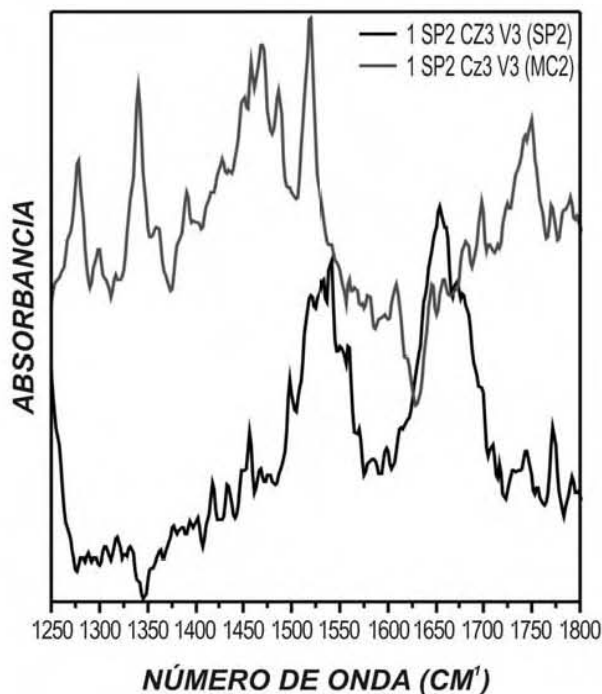


Figura 5. Espectros IR de SP y MC de la película delgada SP2CZ3.

En esta figura se destacan igualmente los picos situados en 1307 cm^{-1} (asociado al enlace NO_2), en 1498 , 1517 y 1533 cm^{-1} (asociados a los anillos del SP), en 1540 cm^{-1} (asociado al enlace NO_2), en 1569 , 1585 y 1600 cm^{-1} (también asociados a otros anillos del SP) y en 1652 cm^{-1} (asociado a uno de los enlaces covalentes $\text{C}=\text{C}$ del SP), lo que sugiere la adherencia del SP sobre el sustrato de vidrio.

Para la caracterización de las películas delgadas que se reportan en este trabajo, también se utilizó la espectroscopia de fluorescencia, tomado en cuenta que una molécula que es excitada, pasa al modo de vibración de menor energía del estado excitado, y que debido a ello, regresa a su estado base con la emisión de un fotón de menor energía que el absorbido o sin ninguna emisión, cuando el camino hacia el estado fundamental favorece a un estado sin radiación. Bajo esta perspectiva, los espectros de fluorescencia, mostrarían un corrimiento de las bandas de fluorescencia molecular hacia el rojo con respecto a la longitud de onda del fotón absorbido, lo que es evidente en los espectros de fluorescencia de la Fig. 6, en donde se muestran los espectros de las películas delgadas 05SP2BY1 crecida en reposo, y 05SP2CZ6 crecida por inmersión con una velocidad de 70 inmersiones por minuto.

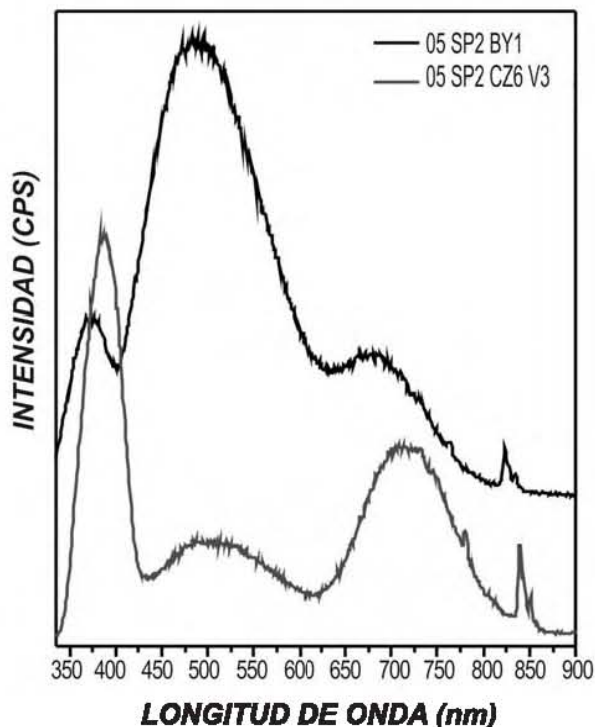


Figura 6. Espectros de fluorescencia de las películas delgadas 05SP2BY1 crecida en reposo, y 05SP2CZ6 crecida por inmersión con una velocidad de 70 inmersiones por minuto.

En este caso, los espectros de la Figura 6, corroboran el hecho de que la velocidad de inmersión, no es una variable significativa en el proceso de adherencia del SP a los sustratos de vidrio. En cambio, el corrimiento hacia el rojo que se observa, sugiere que dicho corrimiento es mayor cuando la velocidad de inmersión también es mayor. Esto se evidencia igualmente en la Figura 7, que corresponde al espectro de fluorescencia de las películas delgadas 05SP2BY1 crecida en reposo, y la 05SP2CZ6 crecida por inmersión pero con una velocidad de 10 inmersiones por minuto. Donde el espectro de la película delgada crecida en reposo, se ha dejado como referencia asumiendo que la banda centrada alrededor de los 525 nm es la banda de fluorescencia del espiropirano SP y que la que está centrada alrededor de los 675 nm es la banda de fluorescencia de la merocianina MC, mientras que la banda que está centrada alrededor de los 350 nm , corresponde a la región en la que absorbe el silano.

Por tanto, asumiendo que a cada estado electrónico, hay asociados numerosos niveles de energía vibracional y que los métodos de fluorescencia son de uno a tres órdenes de magnitud más sensibles que los mejores

métodos basados en la absorción debido a la cantidad de estados vibracionales involucrados en cada banda electrónica, puede explicarse que la intensidad desplegada en los espectros de las películas 05SP2BY1 crecida en reposo, y 1SP2CZ6, crecida por inmersión con una velocidad de 10 inmersiones por minuto sea mayor.

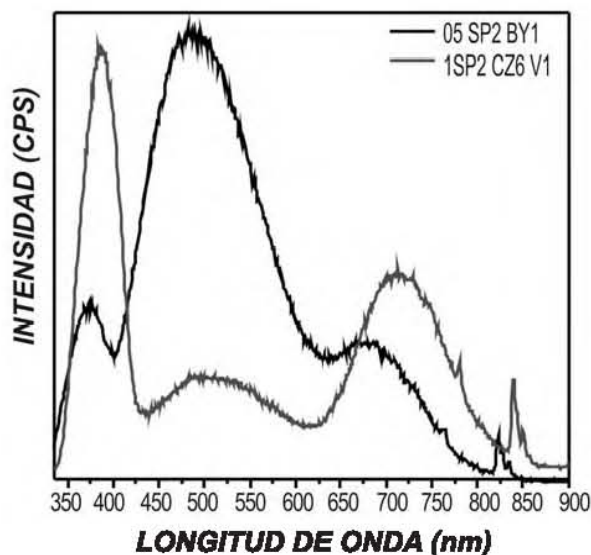


Figura 7. Espectros de fluorescencia de las películas delgadas 05SP2BY1 crecida en reposo, y 05SP2CZ6 crecida por inmersión con una velocidad de 10 inmersiones por minuto.

El punto destacable sin embargo, es el corrimiento que sufren las bandas del SP, la MC y el silano, en términos de la forma en la que fueron crecidas las películas delgadas. En este caso, es claro que todo el espectro de la película delgada 1SP2CZ6, que fue crecida por inmersión, está corrido hacia el rojo respecto de la que fue crecida en reposo, además de que muestra una sensible disminución en la intensidad de la banda de fluorescencia asociada al SP, y un incremento en las que están asociadas a la MC. Estos resultados, sugieren entonces, que la intensidad del SP en la película delgada 1SP2CZ6V1, es menor que la de la MC solamente por la forma en la que fueron crecidas las películas. Y si el pico en la región en la que absorbe el SP se asocia al espiro, debe decirse también entonces que la película delgada 1SP2CZ6, sugiere que las películas crecidas de este modo, tienen un proceso de conversión de SP a MC más significativo.

Finalmente, la Figura 8 muestra el espectro UV-Visible de las películas delgadas 1SP2CZ9 y 05SP2CZ3 crecidas por baño químico por inmersión

con velocidades de 10 y 70 inmersiones por minuto respectivamente.

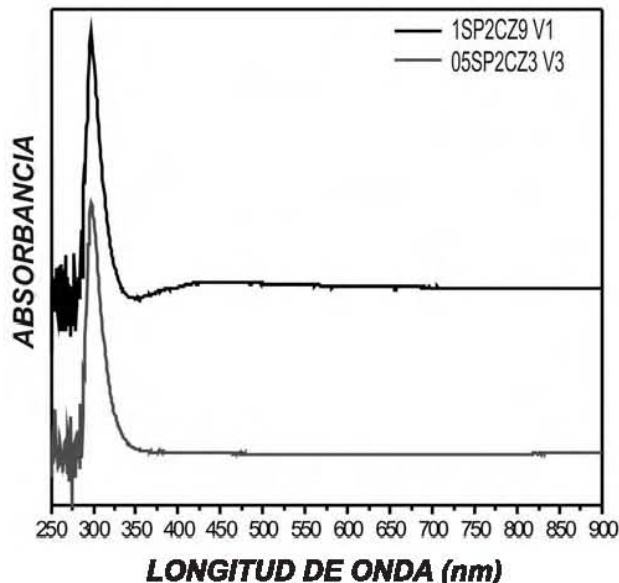


Figura 8. Espectros UV-Visible de las películas delgadas 1SP2CZ9 y 05SP2CZ3 crecidas en por inmersión con velocidades de 10 y 70 inmersiones por minuto.

En donde queda evidenciada, la selectividad en la absorción del SP como ocurre con todos los compuestos coloreados. En este caso, es claro que la absorción se da en la región del ultravioleta como corresponde al SP.

Conclusiones

Los resultados que se reportan en este trabajo, aunque no son definitivos, sugieren que las películas delgadas de espiropiranos crecidas por baño químico por inmersión con una velocidad de 70 inmersiones por minuto, se adhirieron mejor al sustrato de vidrio, y que la conversión de SP en MC es más significativa, lo que permite concluir que el baño químico por inmersión con una velocidad de 70 inmersiones por minuto, se constituye entre las opciones económicas, en una de las más confiables para el crecimiento de películas delgadas.

Referencias

- [1] A. S. Douglas, H. F. James and N. Timothy A., (2001), *Principios De Análisis Instrumental*, 5a Edición, Mc Graw Hill (España), pp. 1028.
- [2] D. M. Raúl and R. L. Marlon, "Estudio De Los Efectos Del Solvente En Materiales Fotocrómicos,

- Para El Desarrollo De Biosensores Aplicando Espectroscopia De Infrarrojo.”
- [3] D. M. Raúl, R. L. Marlon and L. G. Valentín, “Análisis Estructural De Los Efectos Del PH Del Solvente En Materiales Fotocrómicos, Aplicando FTIR.” 2006.
- [4] D. M. Raúl, R. L. Marlon and L. G. Valentín, “Análisis Estructural De Materiales Fotocrómicos Utilizando ATR-IR.” 2005.
- [5] D. M. Raúl, R. L. Marlon, L. G. Valentín and O. D. Abdú, “ATR-FTIR Aplicada al Análisis De Los efectos Del Solvente En Materiales Fotocrómicos, Para el desarrollo De Biosensores.”
- [6] D. M. Raúl, R. L. Marlon, L. G. Valentín and O. D. Abdú, “Estudio y Aplicaciones De Materiales Fotocrómicos Basados En Espiropiranos.”
- [7] A. García, L. Elizalde, L. Guillen and D. Medellín, “Síntesis y evaluación fotocromática de compuestos espirobenzopiránicos.” vol. 48, pp. 269, 2004.
- [8] B. Henri and D. Heinz, “Organic Photochromism,” vol. 73, pp. 639–665, 2001.
- [9] C. V. Lara, V. J. E., J. L. Henao and V. C., “Depósito por baño químico de películas de CdSe sobre sustratos de vidrio.” vol. 38, pp. 1531-1534, 2006.
- [10] M. M. Luis and A. Pedro José, “Caracterización estructural y morfológica de películas de ZnO crecidas sobre sustratos de vidrio.” 2007.
- [11] L. M. Aurora and V. P. Román, “Biosensores transcutáneos.” 2006.
- [12] I. Willner and S. Rubin, “Mecanismo de ciclación fotocromática en Benzopiranos,” 2000.
- [13] D. M. Raúl, R. L. Marlon and L. G. Valentín, “Espectroscopia ATR-FTIR y sus aplicaciones en la reacción de la Anillo-Abertura de los polímeros de espiropiranos.”
- [14] M. A. Santiago, “Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo.” 2002.
- [15] J. Crano and Gugliemetti, Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. EUA, 2002.
- [16] D. Arencón O., “Efectos sobre la estructura y propiedades mecánicas de materiales compuestos Polipropileno-Vidrio,” 2002.
- [17] C. John, “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach.” 2001.
- [18] Wang, B.; Huang, Y.; Liu, L. J. Mater. Sci. 2006 41, 1243-1246.
- [19] Choi, S.; Zhang Newby, B. Surf .Sci. 2006, 600, 1391-1404.
- [20] Costa, A. C.; Composto, R. J.; Vlcek P.; Goeghegan, M. Eur. Phys. J. E. 2005, 18, 159-166.
- [21] Wang, Y. P.; Yuan, K.; Li, Q. L.; Wang, L. P.; Gu, S.J.; Pei, X. W. Mater Lett. 2005. 59, 1736-1740.
- [22] Jain, S. C.; Tanwar, V. K.; Dixit, V.; Verma, S. P.; Samanta S. B. Appl. Surf. Sci. 2001, 182, 350-356.
- [23] Sapsford. K. E.; Ligler, F. S.; Biosens Bioelectron. 2004, 19, 1045-1055.
- [24] El-Ghannam, A. R.; Ducheyne, P.; Risbub, M.; Adams, C. S.; Shapiro I.M.; Castner, D.; Golledge, S.; Composto, R. J. J Biomed Mater. Res. Part A 2004, 68, 615-627.
- [25] Balasundaram, G.; Sato, M.; Wesbert, T. J. Biomaterials 2006, 27, 2798-2805.
- [26] Filippini, P.; Rainaldi, G.; Ferrante, A.; Mecheri, B.; Gabrielli, G.; Bombace, M.; Indovina, P. L.; Santini, M. T., (2001), *J. Biomed Mater. Res.*, 55, 338-349.
- [27] Tang, H.; Zhang, W.; Geng, P.; Wang, Q.; Jin, L.; Wu, Z.; Lou, M., (2006), *Anal. Chim. Acta*, 562, 190-196.
- [28] Nakayawa, T.; Tanaka, T.; Niwa, D.; Osaka, T.; Takeyama, H.; Matsunaga, T., (2005), *J. Biotechnol.*, 116, 105-111.
- [29] Kim, J. K.; Shim, D. S.; Chung, W. J.; Jang, K. H.; Lee, K. N.; Kim, Y. K.; Lee, Y. S., (2004), *Colloids Surf., B. Biointerfaces*, 33, 67-75.
- [30] Enders, D.; Nagao, T.; Pucci, A.; Nakayawa, T., (2006), *Surf. Sci.*, 600, 71-75.

Artículo recibido: 12 de enero de 2009

Aceptado para publicación: 11 de mayo de 2009