



**BENÉMERITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE PUEBLA**

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA

**Estudio de las Propiedades Eléctricas del Medio
Efectivo Silicio Poroso/Polímero para su Posible
Aplicación a Supercapacitores**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN ELECTRÓNICA

PRESENTA:

José Alberto Vázquez González

ASESORAS:

Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa

Dra. Dulce Natalia Castillo López



Puebla, Pue., México.

Octubre, 2025

Agradecimientos

A mis sinodales: la Dra. Luz del Carmen Gómez Pavón, el Dr. Jaime Hernández Sánchez y el Dr. Arnulfo Luis Ramos, por su disposición para revisar esta tesis que con sus oportunas y valiosas observaciones ayudaron a mejorar este proyecto.

Al Dr. Mauricio Pacio Castillo por darme la oportunidad de crecer las muestras de silicio poroso en el Laboratorio de Obtención de Materiales del ICUAP y brindarme los polímeros conductores para la realización de las muestras de esta tesis.

A mi asesora la Dra. Dulce Natalia Castillo López que con sus valiosos comentarios y su constante disposición para apoyar este proyecto se superaron los desafíos de esta investigación. Además, agradezco también su paciencia y el tiempo que dedicó a revisar cada detalle de este trabajo, así como su compromiso con mi formación académica y profesional.

A mi asesora la Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa, por todo el apoyo que me brindó durante este tiempo tanto en lo académico como en lo personal brindándome todas las herramientas posibles para lograr un trabajo de calidad. Además, gracias por su paciencia y por toda la confianza que depositó en mí, sé que, al momento de escribir esto, he recibido merecidamente “*mi calcetín*”.

A mi familia y especialmente a mis padres, gracias por toda la paciencia que tuvieron y el apoyo brindado en todo este tiempo, sin él no hubiera cumplido esta meta. Muchas gracias por acompañarme en mi crecimiento académico y personal, por verme crecer y formar lo que soy ahora, los amo.

A mi mejor amiga Diana, gracias por tu compañía en este camino, sin tu disposición al escucharme, tu respaldo en mis ideas locas y cada consejo hubiera renunciado a esto desde hace mucho. Valoro mucho que nos hayamos acompañado en el camino a cumplir nuestros sueños. Te quiero mucho.

A mi mejor amiga Michelle, por todos los proyectos y planes que se convirtieron en aventuras y experiencias inolvidables. La recta final de este camino habría sido mucho menos emocionante sin tu presencia y apoyo. Te agradezco profundamente por siempre creer en mí, por impulsarme a ser mejor cada día y por ser, sin duda, un modelo a seguir, mostrándome que los sueños se cumplen con dedicación, determinación y perseverancia. Tu amistad y tu apoyo han sido un pilar para la conclusión de este proyecto. Te quiero y admiro mucho, ingeniera.

A mi mejor amiga Ixchel, gracias por ser mi compañera de chismes y aventuras, cada momento a tu lado hizo más ameno este camino. Tu amistad fue un gran apoyo en cada momento de debilidad durante la universidad, muchas gracias. Te quiero.

A mis amigos Adiel y Fernanda, por su respaldo en toda la carrera, sin ustedes nunca hubiera escrito estas líneas de texto y mucho menos este proyecto, así que, lo prometido es deuda. Muchas gracias por las noches de desvelo, los trabajos en equipo, las tardes de “*Uno*” y todas las experiencias que he tenido a su lado, indudablemente, no sería la persona que soy hoy sin eso. Muchas gracias.

A mi amiga Dulce, por acompañarme todos estos años escuchándome y dándome el apoyo necesario en cada momento para seguir adelante. Muchas gracias por tu amistad la cual, ha perdurado tantos años permitiéndonos ver como los adolescentes que se conocieron en secundaria se convierten en aquellos profesionistas que soñaron ser.

*José Alberto Vázquez González
Puebla, Pue., Octubre del 2025.*

Dedicatoria

*A mis padres, María Laura González y José Alfonso Vázquez,
quienes son la razón de lo que ahora soy. Les agradezco
profundamente por sus enseñanzas, paciencia y apoyo
incondicional, ya que sin ellos no habría alcanzado
este momento.*

Los amo.

*A mis amigos, conocidos y a cualquier persona
que confió en mi cuando yo no lo hacía,
sin su apoyo y motivación no hubiera
culminado este proyecto.*

*A mí, por no rendirme en
los momentos en que quise hacerlo y
persistir hasta alcanzar esta meta.*

Resumen

En la actualidad, la energía eléctrica es indispensable para nuestra vida diaria, lo que hace que su demanda aumente constantemente, por lo que entre otras cosas, se necesitan dispositivos de almacenamiento de energía para cubrir la creciente demanda. Es así, como el sector de la electrónica lleva un gran avance en el desarrollo de estos dispositivos, creando tecnologías eficientes que cumplan con las necesidades de la sociedad y que permitan seguir en constante evolución. En relación con lo anterior, en la presente tesis se llevó a cabo la fabricación y análisis de un medio efectivo formado por una estructura híbrida constituida por silicio poroso y un polímero conductor para su posible aplicación como supercapacitor.

El silicio poroso fue obtenido por la técnica de anodización electroquímica y, posteriormente, se le infiltró polímeros conductores (polianilina y polipirrol). Este medio efectivo (silicio poroso/polímero conductor) fue caracterizado por las técnicas de gravimetría, espectroscopia electroquímica, voltamperometría cíclica, por curvas I-V y SEM. Donde se halló que la infiltración de los polímeros mejoró las propiedades eléctricas y de almacenamiento de energía del medio efectivo. La diferencia de peso observada mediante la gravimetría sugiere la presencia de los polímeros en las muestras, mientras que el incremento en la corriente de los voltamogramas y curvas I-V apunta a la mejora de la respuesta eléctrica.

Asimismo, se identificó la presencia de reactancia capacitiva en la muestra, que se visualizó como un aumento en la parte imaginaria de la impedancia en las gráficas de Nyquist. Las imágenes de SEM mostraron una estructura heterogénea del medio efectivo. Por último, a partir de las gráficas de Nyquist, se realizó un modelo teórico de un circuito eléctrico RC, este modelo facilitó el análisis del comportamiento del medio efectivo para estimar valores resistivos y capacitivos. Lo anterior expone una contribución a la propuesta y continuación de la investigación de materiales con potencial para el almacenamiento de energía.

Índice general

Índice de figuras	ix
Índice de tablas	xiv
1 Introducción	1
1.1 Antecedentes	3
1.2 Justificación	4
1.3 Hipótesis	4
1.4 Objetivos	4
1.4.1 Objetivo general	4
1.4.2 Objetivos específicos	4
2 Marco Teórico	6
2.1 Impedancia	6
2.2 Capacitancia	9
2.3 Dispositivos de almacenamiento de energía	10
2.3.1 Celdas electroquímicas	10
2.3.2 Supercapacitores	12
2.4 Silicio poroso	13
2.4.1 Anodización electroquímica	14
2.5 Polímeros Conductores	15

2.5.1	Polianilina	16
2.5.2	Polipirrol	17
2.6	Voltamperometría cíclica	18
2.7	Espectroscopia de impedancia electroquímica	20
2.8	Curvas de Corriente-Voltaje (I-V)	22
3	Desarrollo Experimental	25
3.1	Obtención del Silicio Poroso	25
3.2	Infiltración por goteo simple	27
3.3	Gravimetría	29
3.4	Colocación de los contactos de plata	30
3.5	Caracterización de las muestras	30
3.5.1	Caracterización por Voltamperometría Cíclica	30
3.5.2	Caracterización por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	32
3.5.3	Caracterización por el trazador de curvas I-V	32
3.5.4	Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	32
4	Análisis y Discusión de Resultados	33
4.1	Infiltración de los polímeros	33
4.2	Evaluación de la respuesta eléctrica por EIS	34
4.3	Determinación de capacitancia por Voltamperometría Cíclica	41
4.4	Análisis de la conductividad mediante curvas I-V	47
4.5	Morfología del SiP y medio efectivo (SiP/PC)	52
4.6	Propuesta de un modelo matemático	53
4.6.1	Comparación entre el modelo teórico y los resultados experimentales	57
5	Conclusiones	59

Trabajo Futuro	62
Bibliografía	63
Apéndice	68
A Gráficas de las curvas I-V	69
A.1 Gráficas del barrido de ida	69
A.2 Gráficas del barrido de vuelta	74
B Gráficas de las curvas I-V a escala logarítmica	79
B.1 Gráficas del barrido de ida	79
B.2 Gráficas del barrido de vuelta	84
C Código de MATLAB del modelo teórico propuesto	89
C.1 Código de MATLAB para M1	89
C.2 Código de MATLAB para las muestras restantes	91
D Comparación entre el modelo y lo experimental	94

Índice de figuras

2.1	Conexión en serie de impedancias hasta Z_n	7
2.2	Conexión en paralelo de impedancias hasta Z_n	8
2.3	Tipos de tecnologías de almacenamiento de carga [19].	11
2.4	Esquema de una celda electroquímica para realizar SiP y los elementos que la conforman [29].	15
2.5	Ejemplo de voltamograma. Mostrando los picos de oxidación (E_p^{OX}) y reducción (E_p^{RED}); los tiempos del potencial inicial (t_0), el potencia máximo (t_1) y el potencial mínimo (t_2); así como las corrientes de oxidación (i_p^{OX}) y reducción (i_p^{RED}) [43].	19
2.6	Circuito equivalente de Randles despreciando los valores de Z_w , R_s y C_s [47].	21
2.7	Ejemplo de la gráfica de Nyquist característica del estudio EIS. Se muestra la zona de control cinético (alta frecuencia) y la zona de control de transferencia de masa (baja frecuencia), así como la ubicación de las variables del circuito equivalente [47].	22
2.8	Comparación de la curvas características del diodo de diferentes semiconductores (Ge, Si y GaAs) como ejemplo de una gráfica de curvas I-V, donde V_K es el voltaje de umbral, I_S la corriente de saturación inversa, V_Z el voltaje Zener de cada semiconductor, así como V_D , el voltaje aplicado e I_D , la corriente correspondiente [49].	24
2.9	Curva I-V del diodo con los efectos de la resistencia en serie. Se muestra la respuesta ideal y la desviación por efecto de la resistencia en serie (r_s) [49].	24
3.1	(a) Esquema del montaje de la celda electroquímica y la (b) fotografía de la celda electroquímica en el momento de verter la solución de HF.	26
3.2	Fotografía del montaje de la celda electroquímica y la aplicación de la corriente para la obtención del SiP. Donde se muestra el equipo <i>Keithley 2400-C</i> , la celda electroquímica, así como el ánodo y el cátodo de platino.	26

3.3	Fotografías del (a) proceso de infiltración del polímero conductor y de (b) una muestra de SiP infiltrada por el polímero conductor.	27
3.4	Fotografía de las distintas concentraciones de los polímeros conductores y las muestras de SiP MI1 a MD6.	28
3.5	Fotografías comparativas de la medición del peso de la muestra M1; (a) sin el polímero infiltrado y (b) con el polímero infiltrado.	29
3.6	Fotografías de las muestras de silicio poroso en el proceso de la aplicación de los contactos de plata; (a) fotografía durante la colocación de los contactos y (b) fotografía de las muestras de MI1 a MD6 con los recién contactos.	30
3.7	Fotografía de la base de microposición en contacto con una muestra de silicio poroso para la caracterización de voltamperometría cíclica.	31
3.8	Fotografía del montaje experimental durante la medición de la voltamperometría cíclica.	31
4.1	Gráfica de Nyquist de la muestra M9 (muestra sin polímeros conductores).	35
4.2	Gráfica de Nyquist de la muestra M1.	36
4.3	Gráfica de Nyquist de la muestra M2.	37
4.4	Gráfica de Nyquist de la muestras MI1, MI3 y MI5.	38
4.5	Gráfica de Nyquist de la muestras MD2, MD4 y MD6.	40
4.6	Voltamograma de la muestra M9 (muestra sin polímeros conductores).	42
4.7	Voltamograma de la muestra M1.	43
4.8	Voltamograma de la muestra M2.	44
4.9	Voltamograma de las muestras MI1, MI3 y MI5.	44
4.10	Voltamograma de las muestras MD2, MD4 y MD6.	46
4.11	Curva I-V correspondiente al barrido de ida de M9 (muestra sin polímeros conductores).	48
4.12	Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de M9 (muestra sin polímeros conductores).	49
4.13	Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MI3.	50
4.14	Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MI3.	50
4.15	Curva I-V a escala logarítmica correspondiente al barrido de ida de MI3.	51

4.16	Vista transversal de M9 a través del microscopio SEM.	52
4.17	Vista transversal de MI5 a través del microscopio SEM.	53
4.18	Circuito eléctrico propuesto para M1.	54
4.19	Circuito eléctrico propuesto para M1 con los ajustes experimentales.	55
4.20	Circuito eléctrico propuesto para las muestras restantes.	56
4.21	Gráfica de la comparación entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MI5.	57
4.22	Representación grafica de la correspondencia de interfaces en el medio efectivo y el circuito electrónico.	58
A.1	Curva I-V correspondiente al barrido de ida de M9 (muestra sin polímeros conductores).	69
A.2	Curva I-V correspondiente al barrido de ida de M1.	70
A.3	Curva I-V correspondiente al barrido de ida de M2.	70
A.4	Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MI1.	71
A.5	Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MI3.	71
A.6	Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MI5.	72
A.7	Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MD2.	72
A.8	Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MD4.	73
A.9	Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MD6.	73
A.10	Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de M9 (muestra sin polímeros conductores).	74
A.11	Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de M1.	74
A.12	Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de M2.	75
A.13	Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MI1.	75
A.14	Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MI3.	76
A.15	Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MI5.	76
A.16	Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MD2.	77

A.17	Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MD4.	77
A.18	Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MD6.	78
B.1	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra M9 (muestra sin polímeros conductores).	79
B.2	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra M1.	80
B.3	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra M2.	80
B.4	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra MI1.	81
B.5	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra MI3.	81
B.6	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra MI5.	82
B.7	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra MD2.	82
B.8	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra MD4.	83
B.9	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra MD6.	83
B.10	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra M9 (muestra sin polímeros conductores).	84
B.11	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra M1.	84
B.12	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra M2.	85
B.13	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra MI1.	85
B.14	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra MI3.	86
B.15	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra MI5.	86
B.16	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra MD2.	87
B.17	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra MD4.	87
B.18	Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra MD6.	88
D.1	Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra M1.	94
D.2	Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra M2.	95

D.3	Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MI1.	95
D.4	Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MI3.	96
D.5	Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MI5.	96
D.6	Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MD2.	97
D.7	Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MD4.	97
D.8	Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MD6.	98

Índice de tablas

3.1	Peso de los polímeros conductores para realizar las soluciones a diferentes concentraciones.	28
3.2	Muestras de SiP/polímeros conductores de acuerdo a la concentración de los polímeros.	28
3.3	Valores de los pesos obtenidos de las muestras de SiP con y sin polímeros conductores obtenidos por gravimetría.	29
4.1	Diferencia del peso entre las muestras infiltradas y no infiltradas.	33
4.2	Valores máximos de la impedancia y capacitancia así como la frecuencia a la que se encuentran en las muestras.	41
4.3	Valores obtenidos de los voltamogramas.	47
4.4	Parámetros propuestos para los modelos eléctricos de cada muestra.	57

Capítulo 1

Introducción

La energía es algo que hoy en día es indispensable en nuestra vida cotidiana, la cual la hace más confortable. Sin embargo, la provisión de la energía en la actualidad suele ser deficiente, por lo que se ha incrementado el interés sobre la disponibilidad de la energía y, principalmente, su almacenamiento. Respecto a este tema, el sector de la electrónica es quien lleva un gran avance en el desarrollo de dispositivos para cumplir con este objetivo, creando tecnologías eficientes que cumplen con las necesidades de la sociedad y que siguen en constante evolución conforme el paso del tiempo [1, 2].

Algunos de estos avances son los sistemas de energía electroquímica como las baterías, los capacitores electroquímicos y los supercapacitores que tienen su proceso de almacenamiento de energía en el límite de la interfaz electrodo/electrolito. Estos dispositivos de almacenamiento de energía cuentan con características como una alta densidad de energía, alta densidad de potencia y un buen número de ciclos de trabajo. Sin embargo, también existen problemas al contar con un número limitado de ciclos de trabajo por la pérdida de capacidad, debido al desgaste del electrolito o el límite en la capacidad de carga, generando más investigaciones en las que se desarrollan nuevos dispositivos para mejorar el desempeño de estos [3, 4].

La batería y el supercapacitor son los dos dispositivos con mayores aplicaciones en la actualidad al ser elementos que se complementan el uno al otro, por ejemplo, las baterías son dispositivos que tienen una alta densidad de energía a través de reacciones farádicas. No obstante, debido a que almacenan la energía por largos periodos de tiempo, se tienen cambios físicos en los materiales, lo que limita a estos dispositivos con ciclos de vida cortos y ciclos de carga y descarga lentos [4]. El supercapacitor es un dispositivo de almacenamiento de energía que cuenta con la característica de cargarse y descargarse rápidamente, asimismo, cuenta con una alta densidad de potencia, una extensa ventana de temperatura de funcionamiento y la integridad ambiental con una vida útil prolongada, sin embargo, tiene una baja densidad de energía. Por lo que los atributos mencionados, han dado paso al incremento del desarrollo de estos elementos para que mejoren su densidad de energía y potencia [3, 5, 6].

Los supercapacitores fueron patentados por primera vez por General Electric en 1957, aunque el concepto con el que se desarrolla la mayoría de los supercapacitores en la actua-

lidad, la capacitancia de doble capa, fue introducida por primera vez por el físico alemán *Hermann von Helmholtz* en 1853. Este primer supercapacitor estaba formado por electrodos de carbono poroso utilizando el concepto mencionado [6].

Los supercapacitores se clasifican entre las baterías y los capacitores electrolíticos convencionales, ya que su densidad de potencia y energía es intermedia entre ambos. Cuentan con capacitancias que van desde los milifaradios hasta los kilofaradios y existe un cambio en los materiales que se utilizan en su desarrollo, ya que los supercapacitores, a diferencia de un capacitor normal que utiliza un dieléctrico entre las placas para almacenar energía, usan el efecto de doble capa eléctrica. Esto les permite almacenar capacitancias más altas, recurriendo a materiales porosos para el desarrollo del medio efectivo o de los electrodos encargados de este almacenamiento. Como los supercapacitores no cuentan con reacciones químicas para el proceso de carga y descarga, tienen la ventaja de tener un ciclo de vida más prolongado a comparación de las baterías, aunque esto implique una densidad de energía muy baja y, por lo tanto, menor almacenamiento de energía [6, 7]. Aunque es posible encontrar supercapacitores que utilicen la reacción farádica para almacenar energía de manera similar a una batería, estos dispositivos se catalogan como pseudocapacitores y brindan una capacitancia mayor que otros supercapacitores, pero aún con todo esto, carecen de conductividad eléctrica, una disminución en su densidad de carga y sus electrodos se dañan fácilmente durante los ciclos de carga y descarga [4].

Para mejorar estas características, se han desarrollado diferentes investigaciones en donde se utilizan electrolitos acuosos debido al bajo costo, la seguridad y fácil manejo, también se suelen usar electrolitos orgánicos debido al mayor voltaje de operación, estando en el rango de 2.5 a 2.8 volts [6, 8]. Dentro de las aplicaciones que se les da a estos dispositivos, está la mejora de la calidad de la energía en la industria, ya que son usados para fuentes de alimentación ininterrumpida y para la nivelación de carga que reduce pérdidas económicas. Además, son utilizados en los vehículos híbridos y eléctricos, siendo adaptados al sistema eléctrico de las baterías que suministran energía ayudando en la recuperación de energía en la aceleración y desaceleración de los vehículos. Creando así, sistemas de almacenamiento de energía híbridos con una alta densidad de energía y de potencia [4, 8]. También se han realizados trabajos experimentales, para mejorar aún más la respuesta eléctrica de estos dispositivos, como el de utilizar materiales nanoestructurados experimentales que permiten el transporte de electrones y iones; además de conferir una gran superficie en la interfaz del electrodo y el electrolito. En la actualidad se están investigando diferentes materiales que cumplan con estas características y que brinden mejores resultados en el almacenamiento de energía y una mejora en las propiedades eléctricas del componente, siendo los polímeros conductores (PCs) los más eficientes para ello [4, 9]. Ya que cuentan con distintas propiedades que los hacen muy atractivos. Por ejemplo, la polianilina (PANI) que tiene una alta capacitancia teórica específica (de casi 1200 F/g), bajo costo, alta conductividad eléctrica, buen rendimiento electroquímico y un dopaje especial. Además, las nanoestructuras de PANI cuentan con una amplia superficie específica y una gran capacidad de almacenamiento de energía.

Este polímero tiene una alta compatibilidad con otros materiales activos, que da como resultado un buen rendimiento electroquímico, por lo que el material del electrodo híbrido de PANI con metales u otros materiales tienen gran conductividad y estabilidad eléctrica

[9]. Asimismo, existen otros polímeros conductores, tales como el poliacetileno, el polipirrol, el politiofeno, el poli (p-fenileno-vinileno) que también poseen las propiedades eléctricas, electrónicas, magnéticas y ópticas de un metal.

El uso común de los polímeros conductores, ha sido depositada sobre la superficie de un sustrato semiconductor inorgánico. El sustrato semiconductor mayormente utilizado para estas aplicaciones es el Silicio Poroso (SiP), ya que cuenta con una estructura porosa abierta y una gran superficie específica, donde es posible introducir diferentes tipos de materiales dentro de los poros del material [10]. Además, debido a que el SiP puede ser preparado mediante anodización electroquímica, cuenta con la versatilidad de poder controlar el tamaño de los poros (desde unos cuantos nanómetros hasta micrómetros), su morfología y la conductividad de sus capas [11, 12]. Por lo que estas uniones han llamado la atención, debido a su desarrollo práctico y económico para el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía.

1.1 Antecedentes

Las uniones de SiP con polímeros conductores han tomado gran interés en los últimos años debido a los interesantes resultados reportados en el almacenamiento de energía. Prueba de ello se muestra en el trabajo de *Aradilla et al.* [13], quienes señalan la mejora del rendimiento de nanoalambres de silicio depositando diamante para ser empleado como electrodo supercondensador. De forma similar *Harras* [14], deposita polipirrol en SiP con poros de aproximadamente 50 – 100 nm de diámetro y previo a este trabajo *Harras* [12], usó pirrol en estructuras de silicio mesoporoso tipo P de 15 – 25 nm de diámetro, todo esto con la finalidad de mejorar las propiedades eléctricas del SiP. *Heme et al.* [9], realizaron un resumen de estructuras de SiP usando la polianilina (PANI) como polímero conductor, además de analizar las actualizaciones dentro de las investigaciones en este tema también, *Serrano de la Rosa* [15] hace uso de proteínas infiltradas en SiP caracterizando eléctricamente sus muestras y obteniendo como resultado evidencia de almacenamiento de energía. Aunque, el trabajo más destacado es la investigación realizada por *El-Zohary et al.* [10], donde utilizaron al PANI sobre SiP para el desarrollo de una película homogénea, lo que mejora el rendimiento eléctrico del silicio y obteniendo así, un medio efectivo con un comportamiento del diodo ideal. No obstante, se debe tener en cuenta que la aplicación de una película de polímero conductor sobre SiP cuenta con más aplicaciones, no solo en almacenamiento de carga sino en aplicaciones fotovoltaicas por mencionar un ejemplo [11].

Debido a todo lo mencionado anteriormente, en esta tesis se fabricará un medio efectivo de SiP tipo P con polímeros conductores tipo P (polianilina y pirrol) infiltrados, para estudiar su comportamiento eléctrico y observar la presencia del almacenamiento de energía caracterizando sus propiedades eléctricas.

En el Laboratorio Central del Instituto de Física “*Ing. Luis Terrazas*” en Ciudad Universitaria, BUAP se llevó a cabo todo el trabajo experimental y se utilizaron los equipos para la caracterización del medio efectivo.

1.2 Justificación

De lo citado anteriormente, se tiene evidencia de la capacidad de almacenamiento de energía del silicio poroso cuando se modifican sus propiedades eléctricas al infiltrarle polímeros conductores. Por lo tanto, el presente trabajo se enfoca en el estudio de las propiedades de almacenamiento de energía de la estructura Silicio poroso/Polímero conductor, en la que se emplean polímeros como la polianilina y el polipirrol, dando lugar a materiales combinados que actúan como electrolito sólido. Todo esto con la intención de sumarse a los esfuerzos alrededor de la investigación y desarrollo de un dispositivo de almacenamiento de energía como un supercapacitor.

1.3 Hipótesis

La infiltración de polímeros conductores en el silicio poroso formará un medio efectivo el cual tendrá una mejora en sus propiedades eléctricas, además de la posibilidad de tener el comportamiento de un dispositivo de almacenamiento de energía.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

- Obtener un medio efectivo de Si poroso con polímeros conductores infiltrados para estudiar sus propiedades eléctricas y de almacenamiento de energía.

1.4.2 Objetivos específicos

- Investigar el estado del arte del tema de tesis.
- Obtener capas de silicio poroso por anodización electroquímica.
- Infiltrar mediante goteo los polímeros conductores en las capas de SiP.
- Caracterizar el medio efectivo (SiP/polímeros conductores) con:
 - Voltamperometría Cíclica (CV) para obtener el cambio de la corriente al aplicar una diferencia de potencial.
 - Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para hallar la impedancia compuesta por la resistencia y la reactancia donde se encuentra contenida la capacitancia.

- Corriente – Voltaje (I-V) para conocer el comportamiento eléctrico y observar el efecto de almacenamiento de carga.
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para observar el sustrato de Si poroso y el medio efectivo.
- Proponer un modelo teórico de un circuito equivalente para el medio efectivo para comparar con el resultado experimental.

Capítulo 2

Marco Teórico

En este capítulo se presenta de manera general los conceptos básicos para el entendimiento de los supercapacitores, tales como la impedancia, capacitancia y la definición de los dispositivos de almacenamiento de energía, así como las bases para la obtención del silicio poroso y de los polímeros conductores que se utilizan en este trabajo (polianilina y polipirrol). También se presenta una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas, las cuales tienen como objetivo explicar el comportamiento eléctrico del medio efectivo obtenido en este trabajo.

2.1 Impedancia

La impedancia (\mathbf{Z}) representa la oposición al flujo de la corriente eléctrica senoidal en un circuito medida en *Ohms* (Ω). Es descrita matemáticamente como *la razón entre la tensión fasorial* (\mathbf{V}) *y la corriente fasorial* (\mathbf{I}), tal y como se presenta en la ecuación 2.1. Además, es importante no confundirla con un fasor, ya que la impedancia es dependiente de la frecuencia y no del tiempo.

$$\mathbf{Z} = \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{I}} \quad \text{Ec. (2.1)}$$

En relación con cada uno de los elementos eléctricos básicos se expresaría como:

$$\mathbf{V} = R\mathbf{I} \quad \text{Ec. (2.2a)}$$

$$\mathbf{V} = j\omega L\mathbf{I} \quad \text{Ec. (2.2b)}$$

$$\mathbf{V} = \frac{\mathbf{I}}{j\omega C} \quad \text{Ec. (2.2c)}$$

Donde R es la resistencia, L la inductancia, C la capacitancia, j es la unidad imaginaria, tal que $j = \sqrt{-1}$ y $\omega = 2\pi f$ siendo f la frecuencia.

Por lo tanto, despejando R , L y C respectivamente se obtiene la impedancia de cada elemento:

$$\mathbf{Z} = \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{I}} = R \quad \text{Ec. (2.3a)}$$

$$\mathbf{Z} = \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{I}} = j\omega L \quad \text{Ec. (2.3b)}$$

$$\mathbf{Z} = \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{I}} = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Ec. (2.3c)}$$

Además, al ser una expresión compleja, la impedancia se puede representar en forma rectangular como:

$$\mathbf{Z} = R + jX \quad \text{Ec. (2.4)}$$

Donde R es la parte real y X la parte imaginaria denominada reactancia, la cual puede ser capacitiva o inductiva [16].

Configuración en serie

La impedancia tiene similitudes con la Ley de Ohm en corriente directa. Por lo que es posible tener circuitos en serie como el de la figura 2.1, por lo tanto, se tendrá una impedancia total \mathbf{Z}_T dada por:

$$\mathbf{Z}_T = \mathbf{Z}_1 + \mathbf{Z}_2 + \mathbf{Z}_3 + \dots + \mathbf{Z}_n \quad \text{Ec. (2.5)}$$

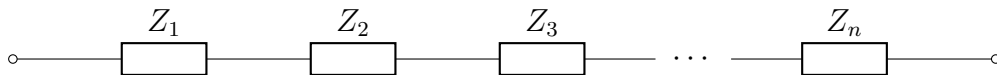


Figura 2.1. Conexión en serie de impedancias hasta Z_n .

Donde \mathbf{Z}_T es la impedancia total del circuito y $\mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \dots, \mathbf{Z}_n$ representan las impedancias individuales de cada componente.

Configuración en paralelo

De manera análoga a la configuración en serie, es admisible tener circuitos en paralelo como en la figura 2.2 en donde se tendrá una impedancia total dada por:

$$\mathbf{Z}_T = \frac{1}{\frac{1}{\mathbf{Z}_1} + \frac{1}{\mathbf{Z}_2} + \frac{1}{\mathbf{Z}_3} + \dots + \frac{1}{\mathbf{Z}_n}} \quad \text{Ec. (2.6)}$$

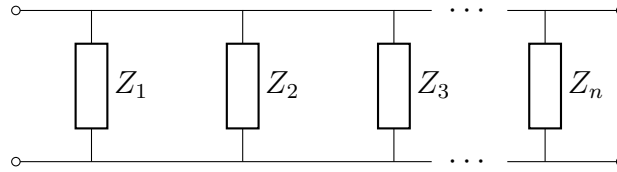


Figura 2.2. Conexión en paralelo de impedancias hasta Z_n .

Como se definió anteriormente, \mathbf{Z}_T es la impedancia total del circuito y $\mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \dots, \mathbf{Z}_n$ representan las impedancias individuales.

Circuito RC

Dado a que los elementos resistivos, capacitivos e inductivos pueden estar en un circuito cerrado en distintas combinaciones, existen algunas de ellas que han sido estudiadas de manera más específica, tal es el caso de la combinación *resistor*(R)-*capacitor*(C) o *circuito RC*. Este circuito es posible encontrarlo con ambos componentes en paralelo donde su impedancia está dada por la siguiente ecuación:

$$\mathbf{Z}_T = \frac{\mathbf{Z}_R \mathbf{Z}_C}{\mathbf{Z}_R + \mathbf{Z}_C} \quad \text{Ec. (2.7)}$$

En caso de estar en serie, la impedancia estaría dada por:

$$\mathbf{Z}_T = \mathbf{Z}_R + \mathbf{Z}_C \quad \text{Ec. (2.8)}$$

Además, este último, cuenta con una respuesta natural dada solo por los elementos del circuito en el cual, el tiempo de descarga del circuito RC está expresada por:

$$\tau = RC \quad \text{Ec. (2.9)}$$

Donde τ es la constante de tiempo, R la resistencia y C la capacitancia.

Circuito RL

De manera análoga, en los circuitos compuestos por un elemento resistivo y un elemento inductivo (L), se puede expresar su impedancia en un circuito en paralelo como:

$$Z_T = \frac{Z_R Z_L}{Z_R + Z_L} \quad \text{Ec. (2.10)}$$

En serie su impedancia está expresada como:

$$Z_T = Z_R + Z_L \quad \text{Ec. (2.11)}$$

Además de también contar con una respuesta natural similar al circuito RC en serie que está expresada como:

$$\tau = \frac{L}{R} \quad \text{Ec. (2.12)}$$

Donde τ es la constante de tiempo, R la resistencia y L la capacitancia.

Los circuitos RC y RL se pueden encontrar en nuevas combinaciones formando redes más grandes con distintas respuestas de impedancia [16, 17].

2.2 Capacitancia

La capacitancia es la medida de la capacidad que tiene un componente o circuito para almacenar energía eléctrica en forma de carga. Esta propiedad se representa mediante la letra C y se mide en faradios (F). Un faradio es igual a *la cantidad de carga (Q) que puede almacenar un dispositivo, como un capacitor, por unidad de voltaje (V)*, es decir:

$$C = \frac{Q}{V} \quad \text{Ec. (2.13)}$$

Donde C es la capacitancia en faradios (F), Q es la carga en coulombs (C) y V es el voltaje en volts (V).

Dado que el Farad es un valor muy grande en los capacitores convencionales, por lo general, el valor que se maneja en estos dispositivos se encuentra en picofaradios (pF) o nanofaradios (nF). De la ecuación 2.13 es posible despejar la carga en Coulomb (Q), obteniendo:

$$Q = CV \quad \text{Ec. (2.14)}$$

Es posible visualizar que, si la capacitancia en el capacitor aumenta, el valor de la carga aumenta de la misma manera. Además, la capacitancia no es algo que dependa directamente de la carga o del voltaje, sino de las dimensiones físicas del capacitor, por ejemplo, en un capacitor de placas paralelas la capacitancia depende del área de la superficie de cada placa,

A (en m^2), la distancia d (en m) entre ellas y de la permitividad eléctrica del dieléctrico (ϵ) entre las placas, expresado matemáticamente como:

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad \text{Ec. (2.15)}$$

Por lo tanto, una mayor distancia entre las placas disminuye la capacitancia que puede encontrarse en el capacitor y una mayor área de las placas la aumenta al igual que una mayor permitividad dieléctrica del material [16, 17].

2.3 Dispositivos de almacenamiento de energía

A partir de la generación de energía eléctrica dada por el aumento de las energías renovables y el incremento de su uso, surge la necesidad de almacenar la energía eléctrica con distintos fines como el de mitigar la variación de la potencia de salida en generadores eólicos y solares. Por esta y más razones, se busca la integración de distintos dispositivos de almacenamiento de energía [18]. En general, la electricidad no se puede almacenar directamente, por lo que se busca el almacenamiento de la energía eléctrica de manera indirecta, esto se logra de distintas formas transformando la energía eléctrica en otro tipo de energía como la energía cinética, potencial, térmica o química, un ejemplo de este último son las baterías que almacenan energía eléctrica [19].

La manera de cómo se almacenará la energía dependerá en cómo se utilizará esta energía cuando sea necesaria, y se elegirá entre todas las tecnologías de almacenamiento existentes. Hay muchas características que definen que tecnología de almacenamiento de energía se usará para cada aplicación, por ejemplo, la capacidad de energía, la eficiencia, el costo, la vida útil y el número de ciclos de cargar y descarga del dispositivo, por mencionar algunas en donde las de mayor relevancia son las baterías y los supercapacitores [20]. En la figura 2.3, se muestra una clasificación de las tecnologías de almacenamiento de carga, en función del tipo de transformación de energía mencionando los elementos involucrados en cada caso.

2.3.1 Celdas electroquímicas

Cuando dos electrodos son sumergidos en una disolución de un electrolito y unidos externamente por un conductor metálico se le llama célula o celda electroquímica, en cambio, si en una celda sucede una reacción química que da lugar a una corriente eléctrica, se denomina celda galvánica. En este caso, el electrodo que está cargado negativamente se le nombra ánodo y al electrodo que está cargado positivamente se le conoce como cátodo. Estas celdas electroquímicas que generan energía eléctrica se pueden clasificar en dos principales tipos.

- **Pilas o baterías primarias:** En este tipo de baterías se produce una reacción no reversible, por lo tanto, debe desecharse una vez que se ha consumido su energía.

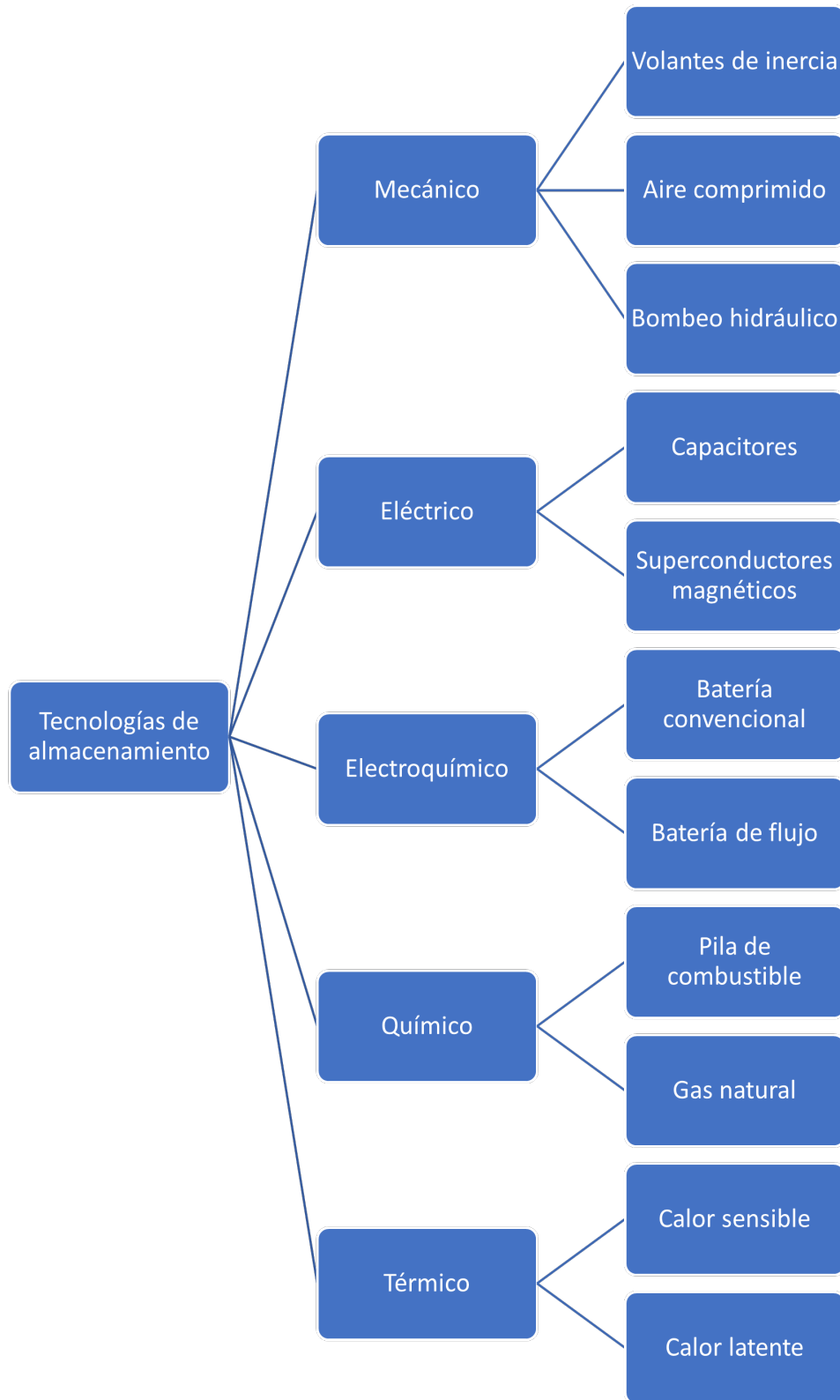


Figura 2.3. Tipos de tecnologías de almacenamiento de carga [19].

- **Pilas o baterías secundarias:** En este tipo de baterías se produce una reacción reversible, por lo tanto, pueden reutilizarse al tener la posibilidad de ser recargadas en distintas ocasiones [19].

2.3.2 Supercapacitores

Los supercapacitores son dispositivos de almacenamiento de energía que cumplen con las características de tener una alta capacidad de almacenamiento de energía, un bajo costo, un diseño flexible y un tamaño reducido. Además, cuentan con un mayor rendimiento y una alta densidad de potencia comparado a capacitores convencionales o las baterías. Los supercapacitores se conforman por dos electrodos separados por un material poroso inmerso en un electrolito.

En estos dispositivos, la cantidad de carga que acumulan depende de las características de la celda electroquímica, como el material poroso que separa los electrodos, el tipo de electrodos y el electrolito. En particular, los electrodos suelen ser de mayor área superficial y porosidad con una menor separación entre ellos que da pie a una mayor capacidad de almacenar energía que los capacitores convencionales [21].

Además, una característica que resalta en los supercapacitores es la capacidad de poder ser elaborados por materiales flexibles que da lugar a que tengan dimensiones y estructuras diferentes, aunado a su capacidad de carga y descarga rápida, suelen ser aplicados en lugares donde se requiera moderar la energía en momentos exactos. Existen distintos tipos de supercapacitores de acuerdo con la forma en que almacenan energía.

- **Capacitores eléctricos de doble capa (EDLC por sus siglas en inglés):** Estos dispositivos hacen uso de electrodos para almacenar su energía mediante la adsorción/desorción de iones de electrolitos.
- **Pseudocapacitores:** Estos dispositivos almacenan energía a través de las reacciones de oxidación-reducción o redox de materiales pseudocapacitivos como lo son los óxidos metálicos o los polímeros conductores lo que da pie a una mayor densidad de energía que los EDLC. Aunque, cuentan con un problema el cual es la degradación continua del óxido metálico lo que acorta su vida útil [3, 21].
- **Híbridos:** Estos son supercapacitores que se presentan como alternativa a los dos anteriores implementando sistemas híbridos, en donde se combinan procesos farádicos y no farádicos para almacenar carga, de manera que, un EDLC híbrido puede almacenar cantidades de energía mucho mayores a las de un EDLC común sin perder la estabilidad.

Los supercapacitores tienen distintas aplicaciones gracias a las ventajas que presentan, por ejemplo, en convertidores para el desarrollo de la electrónica de potencia, en sistemas de respaldo de energía o en la mejora de la autonomía de carga de un sistema [22].

2.4 Silicio poroso

En la corteza de la Tierra, el silicio (Si) es el segundo elemento más abundante y, gracias a esto, se ha utilizado desde una amplia cantidad de años para la fabricación de vidrio (SiO_2). Aunque, desde aproximadamente a mediados del siglo XX el silicio ha sido utilizado para desarrollar el avance de las industrias electrónica y computacional por sus propiedades fisicoquímicas, su abundancia y por ende su bajo costo, lo que ha provocado que este elemento sea la base de la mayoría de los dispositivos electrónicos, tal es el ejemplo del transistor, el diodo, los circuitos integrados (C.I.) o microcontroladores además de algunas aplicaciones fotónicas [23, 24, 25].

Aunque el silicio por sí solo cuenta con una infinidad de aplicaciones en la electrónica mediante el uso de obleas cristalinas, comúnmente se cambia la estructura de este material al realizar poros en él. Este nuevo material es conocido como *silicio poroso* (SiP) debido a su estructura conformada por una red de poros en desorden dentro del silicio. Esta estructura se asemeja a la de una esponja y, por ende, cuenta con mayor área superficial. Los poros realizados en el SiP han variado de tamaño dependiendo de su aplicación y estudio, se han creado poros con diámetros menores a 2 nm (*microporosidad*), en el rango de 2 a 50 nm de diámetro (*mesoporosidad*) y poros con un diámetro mayor a 50 nm (*macroporosidad*), añadiendo que es posible variar la profundidad del poro.

El SiP es un material de gran potencial ya que cuenta con una variedad de propiedades que el silicio no cuenta por sí solo en su estructura cristalina sin poros. Dentro de estas propiedades se encuentra el efecto de *electroluminiscencia*, por lo que es muy estudiado para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos como sensores o diodos emisores de luz (LED's) por mencionar algunos ejemplos. Esto se debe en mayor medida al tamaño de los poros que conforma un papel fundamental, ya que cuando el tamaño del poro es nanométrico se presentan efectos cuánticos en el material. Aunque, los poros en el SiP también generan algunas desventajas como obstaculizar la entrada de sustancias químicas. También, la superficie interior provoca propiedades dependientes del tiempo y del ambiente; efectos de envejecimiento y deterioro incontrolado del rendimiento del dispositivo [25, 26, 27, 28, 29]. Lamentablemente, las propiedades eléctricas del SiP son poco estudiadas al ser opacadas por las propiedades ópticas que presenta y la cantidad de numerosos artículos publicados sobre éstas [26].

El SiP ha sido fabricando mediante distintos métodos y técnicas de *top-down* partiendo de obleas de silicio sólido y *botton-up* a partir de átomos de silicio y moléculas basadas en silicio. Aunque, comúnmente se utiliza el método de grabado electroquímico (técnica de top-down), ya que permite controlar con gran exactitud el diámetro y profundidad del poro. Este grabado electroquímico del silicio utiliza una solución de ácido fluorhídrico (HF) diluido en un solvente como electrolito. El solvente puede variar dependiendo del tamaño del poro que se desee crear. Este método también es conocido como anodización electroquímica [25, 26, 27, 28, 29].

2.4.1 Anodización electroquímica

La anodización electroquímica es la técnica más utilizada para elaborar SiP, en esta técnica ocurre una reacción electroquímica entre la oblea de silicio, una solución de HF y un solvente como electrolito para llevar a cabo la reacción redox y generar así el poro en la oblea. Se hace uso de la solución de HF como el electrolito en la celda electroquímica porque permite un control preciso del espesor y la porosidad de la capa porosa, llegando así a tener diámetros y espesores del poro del orden de nanómetros hasta algunas decenas de micras.

De modo que, la morfología del SiP y sus propiedades dependen de las características de sustrato del Si y de los parámetros de su elaboración. Por lo tanto, para la elaboración del silicio poroso intervienen factores como [30, 31, 32]:

- **El dopaje del sustrato:** Este concepto interviene de manera sustancial en el desarrollo de poros por la interacción entre el electrolito de HF y el silicio, ya que, en el caso de un sustrato tipo p , un incremento en el dopaje disminuye la porosidad y en el caso de un sustrato tipo n , ocurre el caso opuesto, incrementa la porosidad cuando el dopaje aumenta.
- **La densidad de corriente:** Como la corriente que fluye a través de la celda electroquímica es quien genera la reacción electroquímica, el tener un incremento de este parámetro conduce a un aumento en la porosidad.
- **La concentración de ácido fluorhídrico:** La concentración de HF también define el tamaño de los poros y la porosidad del sustrato. A mayor concentración de HF, el tamaño de los poros y la porosidad son menores.
- **El solvente en el que se diluye el ácido fluorhídrico:** Como el SiP es organofílico e hidrófobo, el uso de un solvente ayuda a garantizar una mayor homogeneidad al elaborar los poros. El solvente que cuenta con un buen rendimiento para ello es el etanol debido a una mejor humectabilidad de la superficie que el agua desionizada, aunque, no es el único utilizado para este proceso.
- **El tiempo de anodización:** El tiempo en que se aplica corriente en la celda electroquímica define el espesor de las capas en el sustrato. Con tiempos de anodización más prolongados se dirigen a capas más gruesas, aunque con tiempos prolongados se introduce una anisotropía en profundidad en la capa debido a la acción química del electrolito.
- **La iluminación:** En caso de los sustratos tipo n es de suma importancia durante la anodización [31].

Para este proceso se hace uso de una celda electroquímica en donde la oblea de silicio se coloca como ánodo. El cátodo será una placa o malla metálica idealmente de platino y el electrolito está compuesto de HF en solución acuosa como ya ha sido mencionado previamente. La celda electroquímica está conformada de teflón al ser un material que cuenta con una alta resistencia al ácido, alrededor del teflón se halla una base metálica que generalmente

es de aluminio y en el lado que no será atacado de la oblea, se coloca una base metálica para generar una distribución uniforme del campo eléctrico que se establece entre el ánodo y el cátodo durante el proceso de anodización, tal y como se muestra en la figura 2.4.

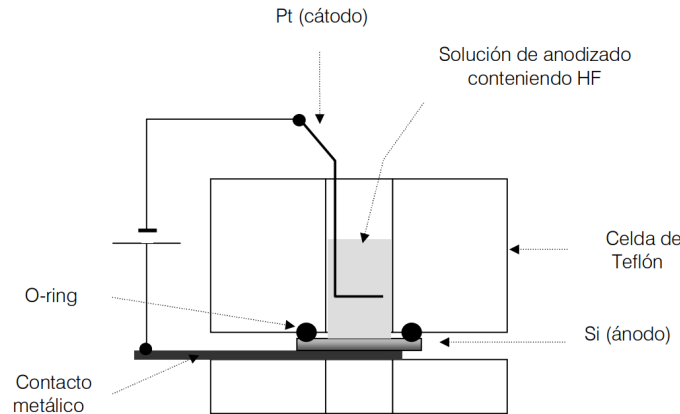


Figura 2.4. Esquema de una celda electroquímica para realizar SiP y los elementos que la conforman [29].

Durante el proceso de la anodización, la corriente inducida se conduce por la solución ácida a través de la migración de los cationes (H^+) al cátodo y los aniones (F^- y OH^-) al ánodo. Para el caso del SiP tipo n , es importante iluminar con luz infrarroja, ya sea en la cara en contacto con el electrolito o en la posterior, esto con el fin de lograr la generación de pares de portadores electrón-hueco en el volumen [29, 30, 31, 32].

2.5 Polímeros Conductores

Un polímero es un compuesto químico, natural o sintético, que se conforma de un gran número de moléculas mucho más pequeñas denominadas *monómeros*. Es posible que exista decenas de miles de monómero unidas entre sí en una molécula de polímero.

Hay distintas formas de clasificar a los polímeros, por lo general resaltan dos diferentes clasificaciones: de acuerdo a la estructura del polímero, la cual divide a los polímeros en polímeros de condensación y adición; y la clasificación basada en el mecanismo de polimerización (proceso por el cual se unen los monómeros en el polímero), la cual divide a las polimerizaciones en escalonadas y en cadena. Aunque una manera más sencilla de clasificar estos materiales es debido a su origen natural o sintético.

En la naturaleza podemos encontrar polímeros naturales como la celulosa, la lana y el caucho los cuales han sido utilizados desde tiempos ancestrales; los polímeros sintéticos son los que se obtienen mediante reacciones químicas siendo de los más conocidos y utilizados el nylon, polietileno y polipropileno. En general, este tipo de materiales se encuentran en continuo desarrollo en el campo de la ciencia de materiales, descubriéndose cada día más aplicaciones [33, 34].

El polímero al estar constituido por moléculas pequeñas tienen un peso molecular, aunque

el asignarle un peso no es algo sencillo, ya que las reacciones en la polimerización por lo general no suelen producir cadenas de la misma longitud a causa de que todas las cadenas no necesariamente comienzan a formarse simultáneamente. Así, en una muestra puede haber cadenas con la misma masa molar que no necesariamente presenten las mismas dimensiones o formas moleculares. Al igual que es poco probable que todas las cadenas que se formen sean completamente lineales [33].

Existen polímeros que cuentan con propiedades semiconductoras debido a propiedades intrínsecas del material o a causa de modificaciones. Estos son polímeros insaturados que poseen cadenas conjugadas con electrones de tipo π (π) que se encuentran deslocalizados y cuentan con energías de banda de aproximadamente $1.5 eV$. Por lo general, estos polímeros son llamados *polímeros intrínsecamente conductores* (PIC) siendo el poliacetileno, el polipirrol, el politiofeno y la polianilina los más comunes.

Además, es posible incrementar la conductividad eléctrica de un polímero conductor de dos maneras diferentes: someterlo a un proceso de oxidación química o electroquímica con el fin de doparlo con agentes donadores (tipo n) o aceptores (tipo p) de electrones y realizar variaciones estructurales mediante la incorporación de heteroátomos o grupos funcionales en la estructura base de la cadena polimérica.

En general, los PIC presentan propiedades como una alta conductividad eléctrica, favorables propiedades magnéticas, propiedades ópticas, propiedades mecánicas eficientes, propiedades de absorción de microondas efectivas, además de ser ligeros. Aunado a todo esto, los PIC son desarrollados de manera que sean fácilmente manipulables siendo procesados en disolución y así ser utilizados como capas finas para la fabricación de celdas fotovoltaicas por mencionar un ejemplo [33, 35]. La conductividad de estos polímeros conductores se puede ajustar en un amplio rango desde 10^{-10} hasta $10^4 Scm^{-1}$ con diferentes dopantes y/o el nivel de dopaje [36].

Se ha desarrollado una gran cantidad de investigaciones respecto a la síntesis y caracterización de polímeros conductores a partir de la primera información que se obtuvo de la alta conductividad del poliacetileno dopado, creando así un nuevo campo de investigación que involucra la química y la física de la materia condensada [37]. El descubrimiento de estos polímeros conductores ha permitido el desarrollo de la tecnología con un enfoque a los instrumentos electrónicos y su crecimiento. Esto ha dado pie a aplicarlos en sensores electroquímicos, inhibidores de corrosión, celdas de combustible y mecanismos actuadores entre otros [35, 37, 38]. Además, dan la oportunidad de construir nuevos sistemas flexibles ligeros, traslúcidos, que sean fáciles de fabricar a un bajo costo [35]. Los polímeros conductores comunes suelen utilizarse para el desarrollo de supercapacitores debido a una capacitancia específica grande, como $1,284 F/g$ para la polianilina y $480 F/g$ para el polipirrol [36].

2.5.1 Polianilina

La polianilina (PANI) es un sistema semicristalino y heterogéneo con una región cristalina (ordenada) dispersa en una región amorfa (desordenada), derivado de la polimerización oxidativa de la anilina. La PANI se podría definir como la macromolécula en que la cadena

principal está conformada por la repetición de unidades con la estructura de la anilina. Debido a esta definición, algo esperado es que distintos polímeros coincidan con esta definición, por lo que es posible comentar que existen múltiples “polianilinas” que solo difieran en distintos aspectos como la composición de su cadena principal, el estado de oxidación o el grado de protonación.

La PANI es un polímero intrínsecamente conductor en donde la conducción en este polímero ocurre a través de la deslocalización de electrones o saltos de los portadores de carga debido a la estructura cristalina del polímero, esta sección cristalina es responsable de su conductividad. Como se comentó en el párrafo anterior, la polianilina difiere en aspectos como su estado de oxidación, por lo tanto, puede existir en distintos grados de oxidación: *leucoemeraldina* (LE) completamente reducida, *base esmeraldina medio oxidada* (EB) y *pernigranilina* (PE) completamente oxidada. El estado intermedio (EB) tiene la mayor estabilidad y conductividad después de la protonación.

La polianilina es el polímero conductor más estudiado debido a su facilidad de síntesis, monómero de bajo costo, propiedades sintonizables y mejor estabilidad en comparación con otras PIC, por lo que se han llevado a cabo extensos estudios sobre la síntesis, caracterización y aplicación. Sin embargo, no descarta el problema con el que cuenta la mayoría de los PIC debido a su menor nivel de conductividad en comparación con el metal, su infusibilidad y escasa solubilidad en todos los disolventes. Aunque, con un dopante adecuado o modificando el monómero inicial es posible mejorar la solubilidad y, en consecuencia, modificar la conductividad y procesabilidad de la PANI [39, 40, 41, 42].

La polianilina como la mayoría de los PIC cuenta con una gran cantidad de aplicaciones, en el caso particular, se puede utilizar para adhesivos conductores, tintas y pinturas conductoras, textiles antiestáticos y materiales de descarga electrostática. Además de ser un polímero comúnmente utilizado en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía como supercapacitores, baterías y pilas de combustible [40, 42].

2.5.2 Polipirrol

El polipirrol (PPy), al igual que la PANI, es un sistema semicristalino y heterogéneo con una región cristalina (ordenada) dispersa en una región amorfa (desordenada), que se obtiene a partir de la polimerización oxidativa del monómero del pirrol. El PPy se podría definir como la macromolécula cuya cadena principal está conformada por la repetición de unidades con la estructura del pirrol.

El PPy es de un interés particular entre los polímeros conductores debido a propiedades como estabilidad ambiental, alta conductividad y buenas propiedades redox, combinadas con la disponibilidad comercial de monómeros iniciales y procedimientos sintéticos simples. Por estas propiedades, ha sido utilizado en distintos trabajos tales como biosensores y en supercapacitores, lo que lo ha hecho uno de los polímeros más estudiados junto con la polianilina. Además, cuenta con la propiedad de mayor flexibilidad y densidad de masa que otros polímeros, lo que brinda un mayor rendimiento con un menor volumen y una rápida adaptación a distintas formas.

Esta propiedad de adaptación es posible combinarla con otros materiales nanoestructurados mejorando de manera significativa la capacidad de almacenamiento de carga del material nanoestructura debido a la velocidad de difusión de los iones y el aumento del área superficial del nanocompuesto. Es por esta razón, que es un amplio candidato para el desarrollo de supercapacitores flexibles, livianos y con un alto rendimiento cumpliendo con el objetivo de formar una fuente de energía electrónica portátil y flexible.

Sin embargo, cuenta con defectos que detienen al polipirrol para una aplicación total en los supercapacitores las cuales son: la diferencia entre la predicción teórica de la capacitancia y el valor práctico, además de una mala estabilidad cíclica en procesos de carga-descarga a largo plazo, que también es un problema común para la mayoría de los polímeros conductores [36].

2.6 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (Cyclic Voltammetry, CV) es una técnica para el estudio de especies electroactivas donde se obtiene información cualitativa de los procesos de transferencia de electrones, donde se estudia el comportamiento reversible o irreversible de un par redox y se determina el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción.

Un experimento típico de voltamperometría cíclica requiere lo siguiente:

- **Celda de trabajo:** Esta celda se conforma por tres electrodos: el electrodo de trabajo (Working Electrode, WE), el electrodo de referencia (Reference Electrode, RE) y el contraelectrodo (Counter Electrode, CE). La mayoría de los equipos usan tres electrodos, pero existen equipos en donde se suelen utilizar solo dos de ellos. El uso de los tres electrodos minimiza los errores de voltaje debido a caídas óhmicas a través de la solución.
- **Electrodos:** Como ya se mencionó en el punto anterior se usan tres electrodos distintos:
 - El electrodo de trabajo es donde ocurren las reacciones de interés y está construido generalmente de platino, aunque se pueden usar otros materiales dependiendo del electrolito que se utilice.
 - El electrodo de referencia se usa para tener un potencial conocido siendo el calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés) el material más utilizado para este electrodo.
 - El contraelectrodo que también es de platino como el electrodo de trabajo.
- **Potenciostato:** Es el instrumento que controla el potencial del electrodo de trabajo y mide la corriente resultante.
- **Electrólito:** Es una solución que se añade para evitar corrientes de migración debido al movimiento de las partículas cargadas en el campo eléctrico y asegurar la conductividad.

Los datos obtenidos a través de este estudio se muestran en gráficas llamadas voltamogramas, un ejemplo de ello es se muestra en la figura 2.5. Para esto, se hace uso del potenciostato para aplicar gradualmente una rampa lineal de potencial al electrodo de trabajo y luego invierte el sentido retornando a su posición inicial. Durante el barrido, el potenciostato medirá la corriente resultante del potencial aplicado.

Como resultado, en un voltamograma se muestra (figura 2.5) la variación de la corriente (I) generada en la muestra (en el eje Y) a través del voltaje (E) aplicado en ella (en el eje X), de modo que, en la gráfica es posible observar los picos de voltaje de reducción y oxidación (E_p^{RED} y E_p^{OX}) de la muestra, así como su comportamiento. Además, existen algunos factores importantes a considerar en la aplicación de esta técnica que podrían alterar la forma de la gráfica dando así, una interpretación errónea de ella, de modo que, por mencionar algunos ejemplos:

- Se debe tener mucho cuidado en la preparación de la muestra y de la solución electrolítica y que cualquier impureza puede perjudicar la calidad de los voltamogramas.
- Además, si la muestra no es estable y se oxida fácilmente es preferible usar atmósfera inerte.
- Un cambio de electrólito o de concentración de la muestra afecta los resultados de los experimentos [43].

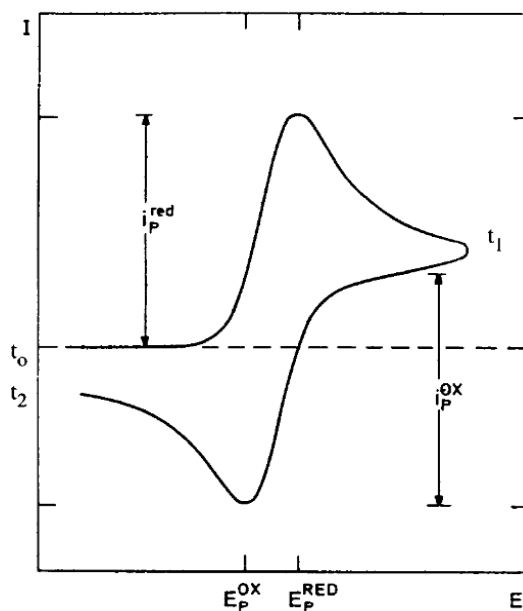


Figura 2.5. Ejemplo de voltamograma. Mostrando los picos de oxidación (E_p^{OX}) y reducción (E_p^{RED}); los tiempos del potencial inicial (t_0), el potencia máximo (t_1) y el potencial mínimo (t_2); así como las corrientes de oxidación (i_p^{OX}) y reducción (i_p^{RED}) [43].

Aunque en las caracterizaciones electroquímicas como la voltamperometría cíclica y la espectroscopia de impedancia electroquímica, los electrolitos líquidos son los más utilizados

no son los únicos que pueden ser caracterizados, ya que también pueden ser analizados electrolitos sólidos, que son utilizados en baterías primarias o secundarias (recargables), sensores, bombas de gas, reactores electroquímicos, supercapacitores por mencionar algunos ejemplos [44].

2.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) es una técnica de caracterización que permite medir la impedancia de un sistema electroquímico en función de la frecuencia. Para ello, se utiliza una pequeña diferencia de potencial alterna, minimizando así las alteraciones de las propiedades del medio a caracterizar, de modo que la estimulación aplicada no alterará las condiciones de equilibrio del sistema. La EIS es una técnica no destructiva del material que brinda resultados concretos y precisos, ya que la señal aplicada vincula las propiedades del medio, ya sea líquido o sólido, con las variaciones de su impedancia característica.

La EIS consiste en aplicar una diferencia de potencial o voltaje alterno (\mathbf{V}) a la muestra, midiendo la corriente (\mathbf{I}) resultante que fluye a través de ella. La frecuencia del voltaje aplicado varía desde altas frecuencias (MHz) hasta bajas frecuencias (Hz) y al tener el voltaje aplicado y la corriente resultante, es posible aplicar la ley de Ohm obteniendo la impedancia (\mathbf{Z}) de la muestra [45]. Además, como el voltaje y la corriente son dependientes de la frecuencia entonces, se cuenta con información de magnitud y fase. Por lo tanto, es posible representar la impedancia resultante en un número complejo con componentes real e imaginario: Z_{Re} y Z_{Im} o Z' y Z'' , respectivamente [46].

Dado que la impedancia pueda expresarse en un número complejo en el estudio de la EIS, esta impedancia se puede dar como resultado de la suma de la parte real e imaginaria llamando al total de esta suma como impedancia total de la muestra. La impedancia total también es conocida como impedancia faradaica debido a que la parte imaginaria es resultado de un atraso de la fase en la corriente resultante al aplicar el voltaje en la muestra, por ende, al ser un atraso entre ambas fases, se entiende que hay presencia de capacitancia en la muestra, generando una reactancia capacitiva que es dependiente también de la frecuencia.

Por lo que, en el estudio de la EIS, es posible obtener la impedancia farádica expresándola como la suma de diferentes resistencias y capacitancias causadas por distintos fenómenos en la muestra al aplicarle un voltaje alterno. En consecuencia, aparecen resistencias como la *resistencia a la solución* (R_{Ω}), debido a la resistencia iónica del electrolito; la *resistencia a la transferencia de carga* (R_{ct}), asociada a la cinética de transferencia de carga en la interfaz electrodo/electrolito y las *resistencias en serie* (R_s), generadas por los contactos y cables utilizados en la medición. Además, puede aparecer la impedancia de *Warburg* (Z_w), que representa la *resistencia a la transferencia de masa*. Respecto a las capacitancias que pueden aparecer al realizar el estudio, se puede tener la presencia de *pseudocapacitancias* (C_s) originadas en procesos de adsorción o reacciones superficiales rápidas y la *capacitancia de doble capa* (C_d) la cual, es la *capacitancia más pura* que se puede obtener en el estudio y que se debe a la acumulación de carga en la doble capa eléctrica.

La impedancia farádica se puede representar con un circuito eléctrico realizando una combinación de las resistencias y capacitancias ya mencionadas, siendo el modelo más común, el circuito equivalente de Randles, que está conformado por una resistencia en serie con un circuito RC, el cual consiste en una resistencia y un capacitor conectados en paralelo, tal y como se muestra en la figura 2.6. En este modelo, se pueden realizar distintas variantes para extraer el valor de R_{Ω} , C_d , R_s y C_s directamente, aunque, los valores que comúnmente se toman en cuenta son R_{Ω} , C_d y R_{ct} ya que, R_s y C_s suelen ser valores tan pequeños que terminan siendo despreciados por los valores de los demás componentes.

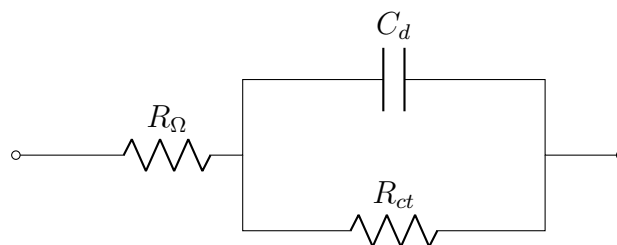


Figura 2.6. Circuito equivalente de Randles despreciando los valores de Z_W , R_s y C_s [47].

Recordando que el voltaje aplicado es dependiente de la frecuencia, a una frecuencia dada, el circuito equivalente de la celda electroquímica se puede tomar como en la figura 2.6, donde su impedancia se puede generalizar como $Z_{Re} = R$ y el valor de capacitancia como $Z_{Im} = \frac{1}{j\omega C}$ en serie.

Un enfoque para obtener la impedancia faradaica a partir de estos valores es medir la impedancia de la celda electroquímica en un experimento haciendo un barrido de frecuencia, donde la parte real e imaginaria se comportará de manera distinta al tener un componente capacitivo, el cual se comportará como circuito abierto o cerrado dependiendo de la frecuencia aplicada, esta variación de la impedancia farádica se representa a través de los diagramas de Nyquist los cuales grafican la parte real vs la parte imaginaria de la impedancia farádica o bien, Z' vs Z'' , de manera que el eje X es la resistencia del circuito al ser la parte real y el eje Y es la reactancia capacitiva del circuito, de esta forma, se obtiene el valor de la capacitancia del circuito a partir de la reactancia, generándose así una gráfica representativa como la que se muestra en la figura 2.7.

Límite de baja frecuencia

En el estudio de la espectroscopia de impedancia electroquímica se realiza un barrido de frecuencia desde alta a baja frecuencia. En el límite de baja frecuencia (cuando la frecuencia es igual a cero), el circuito eléctrico de la figura 2.6 tiene un comportamiento distinto al mostrado, ya que, el componente C_d se comporta como un circuito abierto. Por lo tanto, el circuito se reduce a solo componentes resistivos, lo que provoca una línea recta en los diagramas de Nyquist en baja frecuencia y conforme vaya aumentando la frecuencia, el componente capacitivo C_d tomará mayor presencia. Adicionalmente, en baja frecuencia puede manifestarse el control de transferencia de masa, el cual limita la velocidad del proceso electroquímico cuando la difusión de especies en el electrolito hacia la superficie del electrodo es más lenta que la reacción misma. Este fenómeno se representa en el diagrama de Nyquist

por una región inclinada (generalmente de 45°), asociada a la impedancia de Warburg, como se muestra en la figura 2.7.

Límite de alta frecuencia

Conforme la frecuencia aumenta la presencia de los componentes capacitivos toman mayor presencia en el circuito equivalente, por tanto, el circuito RC ($R_{ct}||C_d$) que forma parte del circuito equivalente genera un semicírculo en el diagrama de Nyquist el cual tendrá un comienzo en el punto R_Ω y terminará en el punto $R_\Omega + R_{ct}$ en donde comienza la línea recta para bajas frecuencias. Se debe tener en cuenta que parte de este semicírculo es generado también a causa del tiempo de carga y descarga τ característico de los circuitos RC [46, 47, 48], como el control cinético de la transferencia de carga, el cual limita la velocidad de la reacción en la interfaz electrodo/electrolito y determina la magnitud de R_{ct} , como se ilustra en la figura 2.7.

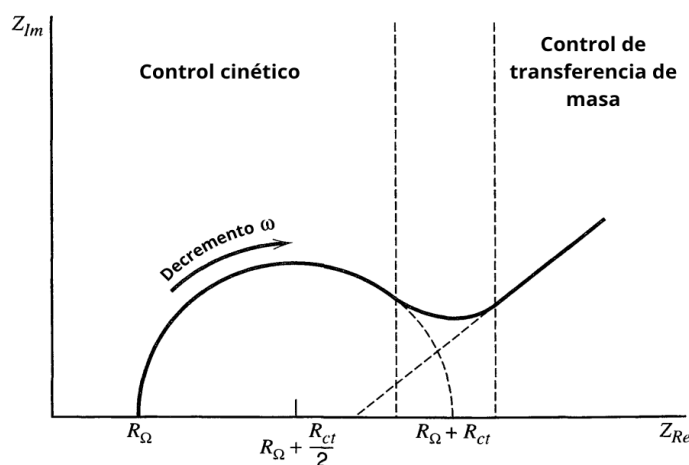


Figura 2.7. Ejemplo de la gráfica de Nyquist característica del estudio EIS. Se muestra la zona de control cinético (alta frecuencia) y la zona de control de transferencia de masa (baja frecuencia), así como la ubicación de las variables del circuito equivalente [47].

2.8 Curvas de Corriente-Voltaje (I-V)

En la actualidad, los componentes electrónicos están hechos a base de semiconductores siendo el silicio (Si), el germanio (Ge) y el arseniuro de galio (GaAs) los más comunes. Son una clase de elementos cuya conductividad se encuentra en un rango de ser un buen conductor o aislante dependiendo de condiciones específicas. Esto gracias a su estructura atómica y a la distribución de los electrones de valencia de cada uno. Su estructura puede ser modificada añadiendo átomos (dopado) que alteren la estructura de los electrones de valencia del material y de esta manera cambiar sus las propiedades eléctricas. Existen dos tipos de semiconductores: los tipo n y tipo p [49]. Al realizar una unión entre un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p se genera una unión conocida como unión pn entre ambas

regiones [50]. También existen las heterouniones que son estructuras de al menos dos materiales distintos y no cuentan con una geometría homogénea o uniforme en esta unión, en donde, el caso más sencillo de heterouniones son los sistemas formados por capas sucesivas de semiconductores sobre un sustrato, como por ejemplo una heterounión, que es la unión de un metal-semiconductor antes planteada [51]. Cuando la heterounión se basa únicamente en materiales semiconductores lleva por nombre heterounión semiconductor y en el caso particular de la unión *pn* esta puede ser nombrada también como homounión al estar conformada por materiales semiconductores homogéneos en toda su estructura [52].

Los materiales semiconductores deben tener un contacto con el exterior para su estudio, estos contactos suelen ser de metal, de modo que, se forma una unión entre un metal y un semiconductor denominada como contacto óhmico. Existen dos tipos de contactos óhmicos: el primer tipo es la barrera no rectificadora ideal y el segundo es la barrera de túnel [52].

Estas heterouniones cuentan con bastantes aplicaciones pues, forman parte de la electrónica en la actualidad mediante componentes como el diodo, los transistores BJT o MOSFET, los tiristores e incluso, los componentes electrónicos CMOS [50].

Conocer la existencia y el comportamiento de las uniones presentes en los materiales, como anteriormente fue mencionado, es de vital importancia para saber cómo se comporta el material, para ello, se realiza un estudio donde se le aplica una diferencia de potencial a la unión y se obtiene la corriente resultante, estas dos magnitudes se representan en una gráfica de *Corriente vs Voltaje* (I-V) y a la curva resultante en esta gráfica se le conoce como *curva característica* [49, 50, 52], esto se realiza en un instrumento llamado trazador de curvas.

El trazador de curvas es un instrumento desarrollado para observar las curvas características (I vs V) de distintos elementos como resistores, diodos, transistores o capacitores y conocer el comportamiento de cada uno de estos materiales [53]. Por ejemplo, la curva característica I-V del diodo muestra a partir de que voltaje el diodo comienza a conducir corriente como se muestra en la figura 2.8 [50]. En esta gráfica mostrada, el eje X corresponderá al voltaje (V_D), mientras que la corriente (I_D) será el eje Y [53].

El trazador de curvas es un equipo el cual cuenta con una fuente generadora de voltaje (o corriente según aplique) y puede medir de manera simultánea el voltaje (o la corriente) generada con una alta resolución y precisión [54], las curvas generadas serán observadas en un monitor mediante un osciloscopio [55] o en equipos especializados en trazar las curvas características de los materiales [54].

Es importante comentar que, en las curvas I-V de distintas uniones, existe la posibilidad de obtener una curva con distintas pendientes debido a las irregularidades entre la unión presente en el material. Estas irregularidades tendrán una razón de ser, como la unión *pn* de un diodo rectificador que en la realidad su comportamiento suele contar una resistencia en serie en la unión la cual afecta su curva característica como se observa en su gráfica I-V en la figura 2.9 [49]. Otro ejemplo de este comportamiento es el de los diodos emisores de luz (LED) que puede tener resistencias en serie causadas por resistencias de contacto no deseadas de los cables eléctricos y las conexiones utilizadas en la fabricación y medición de dispositivos [56].

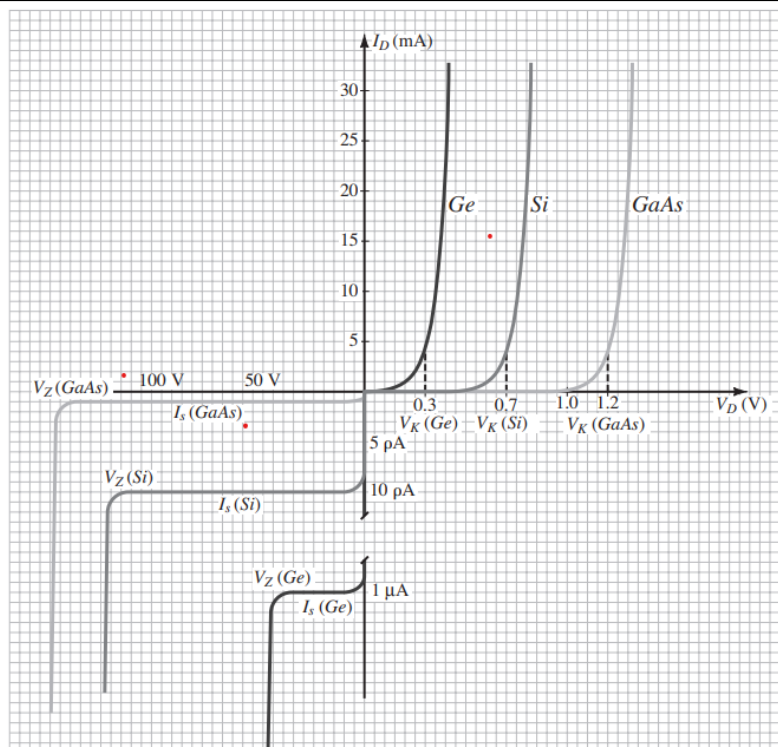


Figura 2.8. Comparación de las curvas características del diodo de diferentes semiconductores (Ge, Si y GaAs) como ejemplo de una gráfica de curvas I-V, donde V_K es el voltaje de umbral, I_S la corriente de saturación inversa, V_Z el voltaje Zener de cada semiconductor, así como V_D , el voltaje aplicado e I_D , la corriente correspondiente [49].

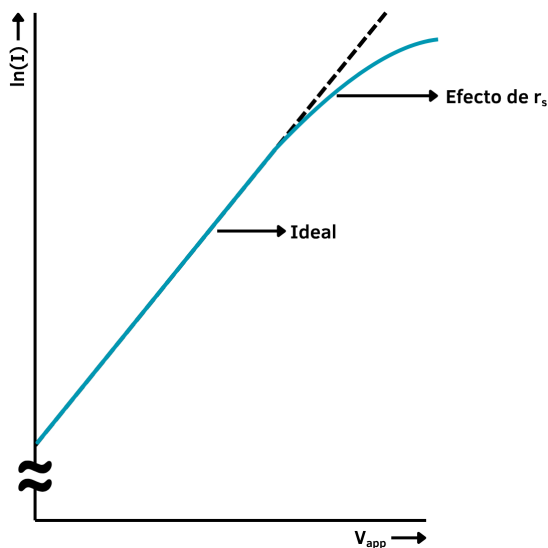


Figura 2.9. Curva I-V del diodo con los efectos de la resistencia en serie. Se muestra la respuesta ideal y la desviación por efecto de la resistencia en serie (r_s) [49].

Por lo tanto, a mayor número de uniones en el medio, habrá más defectos y recombinaciones entre ellas, lo que afectará la curva característica final [56].

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

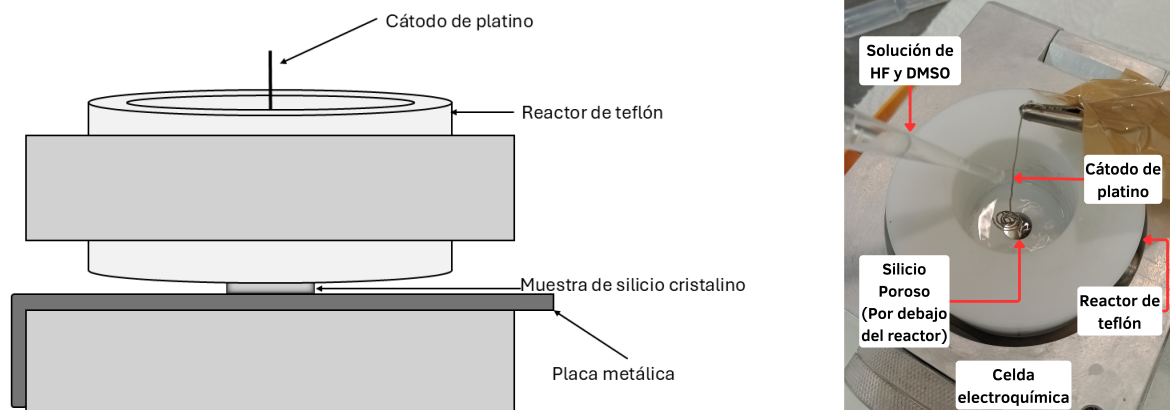
En este capítulo se describe el procedimiento para obtener el medio efectivo de SiP/polímero conductor, incluyendo la preparación de la oblea para la obtención de la capa porosa en el silicio hasta alcanzar los resultados de la caracterización eléctrica, incluyendo la infiltración de los polímeros y la colocación de los contactos de plata. Durante el proceso experimental, se emplean técnicas como gravimetría, voltamperometría cíclica, espectroscopia de impedancia electroquímica, la medición de curvas I-V y microscopía electrónica de barrido (SEM). Asimismo, se describen los equipos utilizados y las consideraciones para el montaje experimental.

3.1 Obtención del Silicio Poroso

Para este trabajo, se utilizó una oblea de silicio con una mayor concentración de dopaje y una menor resistividad debido a que esto facilitará la creación de la capa porosa. Por lo anterior, la oblea fue de tipo p^{++} con una resistividad $5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, con orientación cristalográfica 100 y un espesor de $500 - 550 \mu\text{m}$ aproximadamente. Además, la oblea se cortó en cuadros de $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ obteniendo 10 muestras diferentes.

El método utilizado para la generación de los poros en el silicio fue la anodización electroquímica, donde se utilizó una celda electroquímica conformada por un cátodo de platino con punta en forma de espiral y una placa metálica como ánodo como se puede ver en el esquema 3.1(a). El cátodo de platino se ubica por dentro del cilindro de teflón a una distancia aproximada de 0.5 cm de la muestra para evitar el contacto con ella, así como se muestra en la figura 3.1(b).

Una vez configurada la celda electroquímica, se aseguraron firmemente el cátodo de platino y la muestra de silicio (ver figura 3.1(a)), después, se vertieron 2 mL de una solución (previamente preparada) de ácido fluorhídrico (HF) y dimetilsulfóxido (DMSO) con una relación de $3 : 7$ en el centro del cilindro del teflón cuidando que no hubiera filtraciones en la celda. En la figura 3.1(b) se muestra una fotografía de este proceso.



(a) Esquema de la celda electroquímica.

(b) Incorporación del HF y DMSO en contacto con la muestra de silicio y el cátodo de platino.

Figura 3.1. (a) Esquema del montaje de la celda electroquímica y la (b) fotografía de la celda electroquímica en el momento de verter la solución de HF.

Luego, para formar la capa porosa en el sustrato se suministran 35 mA durante tres minutos con una fuente de corriente *Keithley 2400-C*. La figura 3.2 muestra el proceso mencionado, donde se observa el montaje de la celda electroquímica y la aplicación de la corriente para la obtención del SiP. Una vez transcurrido este tiempo, se retiró la solución y se limpiaron con etanol tanto las muestras obtenidas como la celda electroquímica. Al terminar, se dejó secar la muestra. Se obtuvieron 10 muestras siguiendo este procedimiento y fueron etiquetadas como: *M1*, *M2*, *M3* hasta *M10*. Por último, se eligió la anodización electroquímica ante otras técnicas como el grabado de manchas o la erosión por chispas, por su control preciso del diámetro y profundidad de los poros, así como por la uniformidad de la estructura porosa.

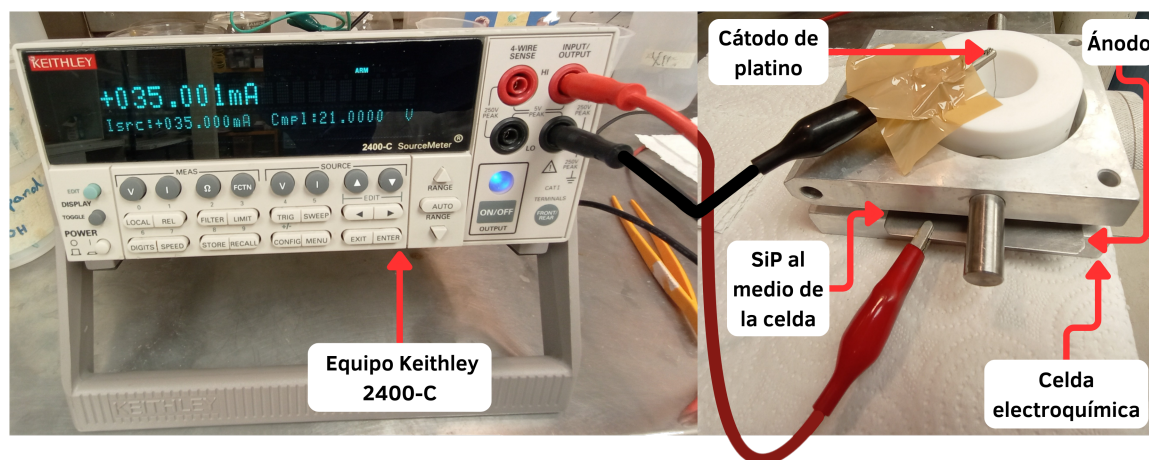


Figura 3.2. Fotografía del montaje de la celda electroquímica y la aplicación de la corriente para la obtención del SiP. Donde se muestra el equipo *Keithley 2400-C*, la celda electroquímica, así como el ánodo y el cátodo de platino.

3.2 Infiltración por goteo simple

Concluido el proceso de la obtención del silicio poroso, cada muestra de SiP fue infiltrada con polímeros conductores. Para ello, primero se tomaron dos soluciones de polímeros conductores, la polianilina y el polipirrol con una conductividad de $10\ S/m$ y $100\ S/m$ respectivamente, los cuales fueron proporcionados por el Laboratorio de Obtención de Materiales del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (ICUAP). Con ayuda de una micropipeta (*Eppendorf Research plus*) se midieron $20\ \mu L$ de polianilina y se vertieron en una muestra de silicio poroso. Se repitió el procedimiento con otra muestra usando polipirrol. Este procedimiento se ilustra en la figura 3.3.

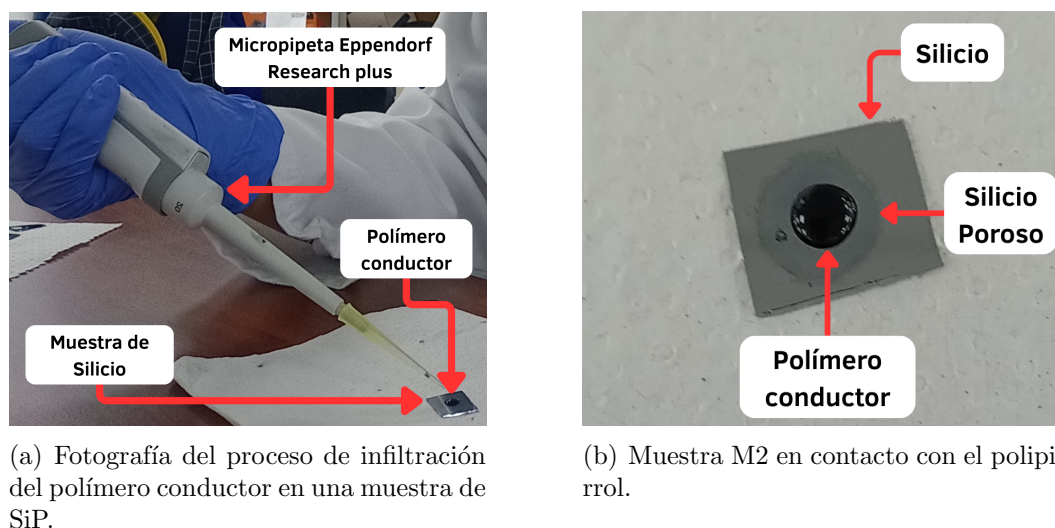


Figura 3.3. Fotografías del (a) proceso de infiltración del polímero conductor y de (b) una muestra de SiP infiltrada por el polímero conductor.

Contando con las primeras dos muestras infiltradas, se decidió comparar su desempeño eléctrico frente a otras concentraciones de los mismos polímeros conductores. De modo que se prepararon tres soluciones más para cada polímero, donde se pesó $140 - 141\ mg$ aproximadamente del polímero en pasta con la ayuda de una balanza electrónica *Mettler AM100* y se anotó el peso del polímero. A este peso lo referenciamos como peso base, ya que a partir de este peso, se realizaron otras dos soluciones de los polímeros, una con la mitad del peso base y la otra con el doble del peso base. Todas las muestras de los polímeros en pasta que fueron pesados se diluyeron en $2\ mL$ de un solvente, donde el solvente para la polianilina fue la dimetilformamida (DMF) y para el polipirrol fue agua desionizada. En la tabla 3.1 se despliegan los datos obtenidos para cada peso de los polímeros.

De manera similar al proceso anterior, se vertieron sobre los sustratos de SiP $20\ \mu L$ de las soluciones que se prepararon con el peso base de los polímeros, así como las soluciones derivadas a partir del peso base. Las muestras iniciales M5, M6 y M7 se dividieron en dos mitades, renombradas como MI1, MD2, MI3, MD4, MI5 y MD6. En las mitades izquierdas (MI1, MI3 y MI5) se infiltraron, respectivamente, las soluciones de polianilina con concentración base, al doble y a la mitad. Al terminar, este procedimiento se repitió con las mitades derechas (MD2, MD4 y MD6) y las soluciones de polipirrol con concentración base, al doble

y a la mitad. En la tabla 3.2 se resume cómo fueron etiquetadas las muestras de SiP de acuerdo a la concentración de los polímeros conductores y en la figura 3.4 se muestran las distintas concentraciones de polímeros y las muestras MI1 a MD6.

Tabla 3.1. Peso de los polímeros conductores para realizar las soluciones a diferentes concentraciones.

Solución	Polianilina (mg)	Polipirrol (mg)
Base	141.5	140.2
A la mitad	70.9	70.7
Al doble	282.7	279.1

Tabla 3.2. Muestras de SiP/polímeros conductores de acuerdo a la concentración de los polímeros.

Polímero	Muestra	Concentración
Polianilina	M1	Inicial
	MI1	Base
	MI3	Al doble
	MI5	A la mitad
Polipirrol	M2	Inicial
	MD2	Base
	MD4	Al doble
	MD6	A la mitad



Figura 3.4. Fotografía de las distintas concentraciones de los polímeros conductores y las muestras de SiP MI1 a MD6.

Cabe mencionar que las muestras M3, M4, M8 y M9 no fueron infiltradas, con la intención de ocuparlas más adelante en alguna caracterización. Finalmente, se dejaron secar todas las muestras infiltradas durante una semana para que el solvente se evaporara y de esta manera asegurar que únicamente se quedara el polímero conductor que fue infiltrado, obteniendo así el medio efectivo SiP/polímero conductor.

3.3 Gravimetría

La gravimetría es un método cuantitativo para determinar la cantidad de una sustancia, por lo que utilizamos dicho método para obtener la cantidad del polímero que quedó impregnado en el SiP. Para esto, se obtuvo el peso de cada muestra de SiP con y sin el polímero infiltrado y se realizó la diferencia en peso entre ellos. Por lo que primero se tomaron los pesos de cada una de las muestras de SiP antes de ser infiltradas con los polímeros conductores. Cada muestra se dejó dos minutos en la balanza para disminuir errores en la medición al permitir que la balanza se estabilizara, luego se anotó cada valor del peso de los sustratos de silicio. Después, se pesó cada sustrato de SiP infiltrado. En la tabla 3.3 se tienen los valores de peso para cada muestra de SiP con y sin polímero conductor infiltrado y la figura 3.5 ilustra el proceso descrito con la muestra M1.

Tabla 3.3. Valores de los pesos obtenidos de las muestras de SiP con y sin polímeros conductores obtenidos por gravimetría.

Polímero	Muestra	Peso de las muestras	
		Sin polímero infiltrado (mg)	Con polímero infiltrado (mg)
Polianilina	M1	351.9	352.7
	MI1	142.1	159.5
	MI3	136.3	155.0
	MI5	127.5	141.9
Polipirrol	M2	315.2	315.5
	MD2	138.3	153.6
	MD4	134.9	144.2
	MD6	128.4	130.6



(a) Muestra M1 sin el polímero infiltrado.

(b) Muestra M1 con el polímero infiltrado.

Figura 3.5. Fotografías comparativas de la medición del peso de la muestra M1; (a) sin el polímero infiltrado y (b) con el polímero infiltrado.

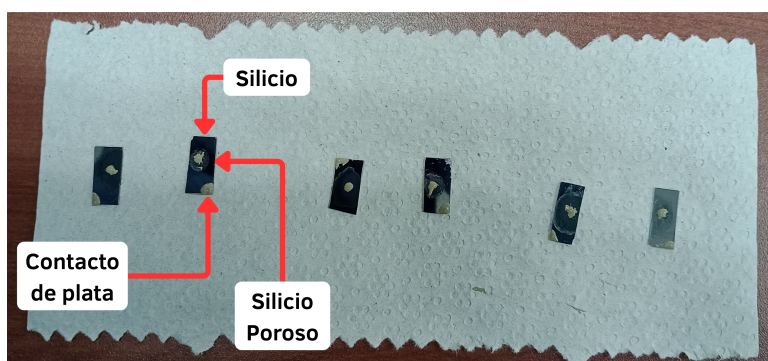
3.4 Colocación de los contactos de plata

Tras la preparación de las muestras, a cada una de ellas se les colocó un par de contactos de plata para llevar a cabo las caracterizaciones eléctricas mediante las técnicas de voltamperometría cíclica, espectroscopia de impedancia electroquímica y el trazador de curvas I-V.

Para esto, con la ayuda de una espátula metálica, se tomó la pasta de plata conductiva de la marca *Sigma Adrich* y se colocaron dos puntos irregulares de plata de aproximadamente 3mm de diámetro sobre las muestras. El primer punto se ubicó al centro de las muestras, donde se tiene el medio efectivo SiP/polímero conductor, mientras que el segundo punto fue ubicado en la parte cristalina del silicio, lo más cerca posible de la orilla de la muestra, de esta manera se aseguró que haya un flujo de corriente a través de toda la muestra durante la caracterización eléctrica. Una vez colocados los puntos, se dejó secar la pasta durante una semana a temperatura ambiente y transcurrido este tiempo se verificó su secado. Este proceso se muestra en la figura 3.6.



(a) Colocación de los puntos de plata en una muestra.



(b) Imagen de las muestras con los contactos de plata recién colocados.

Figura 3.6. Fotografías de las muestras de silicio poroso en el proceso de la aplicación de los contactos de plata; (a) fotografía durante la colocación de los contactos y (b) fotografía de las muestras de MI1 a MD6 con los recién contactos.

3.5 Caracterización de las muestras

3.5.1 Caracterización por Voltamperometría Cíclica

Las muestras preparadas se caracterizaron eléctricamente, iniciando por la voltamperometría cíclica para evaluar la respuesta eléctrica del medio efectivo. En esta caracterización se usó el potenciostato incluido en el espectroscopio de impedancia de la marca *Zahner – Zenium*. Primero se tomaron las puntas del potenciostato y se conectaron a un par de bases magnéticas de microposición *Signatone S-725-CLM* con punta de alfiler que permitieron un mejor contacto con el sustrato (ver figura 3.7).

Después, se tomó una muestra y se conectaron las puntas del potenciostato, colocando el cátodo en el contacto de plata ubicado en la parte cristalina del silicio y el ánodo en el contacto de plata ubicado en el silicio poroso, como se aprecia en la figura 3.7.

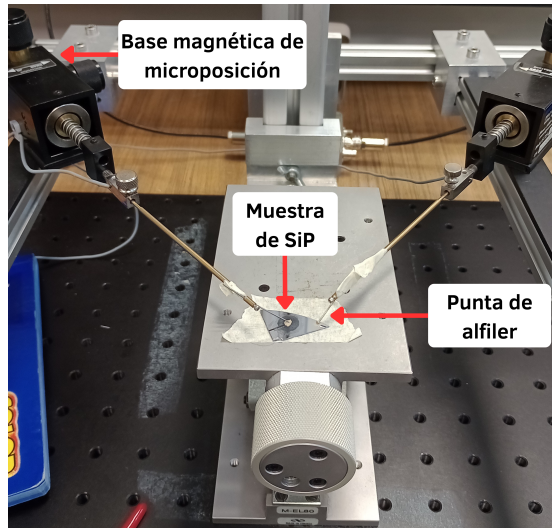


Figura 3.7. Fotografía de la base de microposición en contacto con una muestra de silicio poroso para la caracterización de voltamperometría cíclica.

Luego, con el potenciostato se realizaron 10 ciclos completos de -500 mV a 500 mV durante siete minutos, se guardó la información obtenida y se repitió este mismo proceso para cada una de las muestras. La figura 3.8 ilustra el montaje experimental hecho para la voltamperometría cíclica.

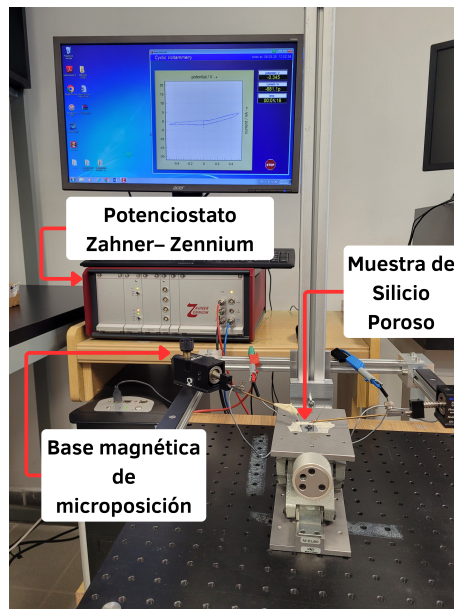


Figura 3.8. Fotografía del montaje experimental durante la medición de la voltamperometría cíclica.

3.5.2 Caracterización por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Posteriormente a la voltamperometría cíclica y a través del mismo potenciostato, se obtuvo el espectro de la impedancia mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para observar el comportamiento de la impedancia en el sustrato.

Para esto, usando la misma conexión para la voltamperometría, se configuró el potenciostato para realizar un barrido de frecuencia desde 1 MHz hasta 1 Hz con un voltaje sinusoidal de amplitud constante de 1 V pico a pico, con diez pasos por cada década de frecuencia y 30 muestras por cada periodo. Los resultados se visualizaron mediante el diagrama de Nyquist. Al terminar la caracterización, la información recopilada se guardó para su posterior análisis. Se repitió este mismo proceso para cada una de las muestras.

3.5.3 Caracterización por el trazador de curvas I-V

Con el equipo de caracterización de semiconductores-curvas I-V y C-V *Keithley 4200* se generaron las gráficas de las curvas I-V de las muestras para efectos relacionados con la acumulación de carga. Para esta caracterización se mantuvieron las bases magnéticas utilizadas en las caracterizaciones anteriores para una mejor precisión en la experimentación.

Después, se realizaron 10 barridos de voltaje continuos a cada muestra de SiP infiltrado procurando no contar con grandes intervalos de espera entre cada ciclo. Específicamente, los barridos fueron ciclos completos desde -20 V hasta 20 V . Esto dio como resultado una curva característica por muestra, tras un tiempo de 25 minutos por cada una. Al terminar la caracterización, se guardó la información para su posterior análisis.

3.5.4 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se visualizaron dos muestras de silicio poroso (MI5 y M9) mediante el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope) *JSM-7800F* para observar la morfología del sustrato y visualizar la infiltración del polímero conductor. Esto se realizó en el Laboratorio de Análisis de Superficies del Instituto de Física “*Ing. Luis Terrazas*” en Ciudad Universitaria, BUAP, a cargo del Dr. Rutilo N. Silva González.

Las muestras fueron cortadas antes de ser colocadas en el portamuestras para su visualización. El procedimiento fue realizado por el Dr. Silva debido a que es necesario personal capacitado para el uso del equipo. Como resultado, se obtuvieron imágenes de la vista transversal de cada muestra (MI5 y M9).

Capítulo 4

Análisis y Discusión de Resultados

En este capítulo se describen los resultados y el análisis de la caracterización del medio efectivo (SiP/polímero conductor) descrita en el capítulo 3, así como su discusión con base en los resultados experimentales registrados en la literatura. Además, se incluye el análisis matemático de un modelo eléctrico desarrollado a partir de los resultados de la espectroscopia de impedancia electroquímica.

4.1 Infiltración de los polímeros

De los resultados obtenidos por gravimetría de la tabla 3.3, se realizó la diferencia entre los valores de peso de las muestras de SiP con polímero infiltrado menos los valores de peso de las muestras de SiP sin polímeros. Los resultados de estas diferencias se tienen en la tabla 4.1. Teniendo un peso promedio de 9.8 mg, la muestra MI3 fue la muestra con mayor diferencia de peso con 18.7 mg y la muestra M2 con la menor diferencia con 0.3 mg.

Tabla 4.1. Diferencia del peso entre las muestras infiltradas y no infiltradas.

Polímero	Muestra	Peso (mg)
Polianilina	M1	0.8
	MI1	17.4
	MI3	18.7
	MI5	14.4
Polipirrol	M2	0.3
	MD2	15.3
	MD4	9.3
	MD6	2.2

Se confirma la presencia de los polímeros al existir una diferencia de peso entre las muestras infiltradas y las muestras sin infiltrar, aunque en el caso de las muestras M1 y M2 esta diferencia es tan pequeña que, probablemente los polímeros no podrían generar algún cambio

en las propiedades eléctricas del sustrato. Existen cuatro muestras que tienen una diferencia de peso menor a 10 mg, M1, M2, MD4, y MD6. Estas muestras exhiben una menor cantidad de polímero en su estructura debido a dos posibles causas, la primera podría estar relacionada con el tamaño de los poros de la muestra del SiP y la segunda podría ser resultado de la concentración de los polímeros. Por un lado, la primera causa es por un tamaño de poro menor a las cadenas del polímero. Sin embargo, en el proceso de la obtención del SiP por el método utilizado (anodización electroquímica descrito en la sección 3.1), todos los parámetros que intervienen en el tamaño del poro fueron ajustados a un diámetro de poro suficientemente ancho para evitar una situación como la que se describe. Por lo tanto, aunque el tamaño del poro es probablemente una causa, la probabilidad es mínima debido a que el resto de las muestras cuentan con una mayor cantidad de polímero en su estructura. La segunda causa es por una mayor concentración de los polímeros que genera una mayor cantidad de cadenas presentes por volumen, provocando que no todo el material penetre al poro. Esto es lo más probable, ya que es posible que en la síntesis de los polímeros se hicieran grandes cadenas de monómeros.

A partir de este análisis sobre la cantidad de polímero infiltrado en las muestras, surge la necesidad de tener una idea más clara sobre la estructura de los polímeros, de modo que, se realiza una estimación de la cantidad de monómeros en la polianilina y el polipirrol. La masa molar de la anilina es de 93.13 g/mol y el del polipirrol es de 67.09 g/mol , se estima teóricamente que hay una cantidad aproximada de $6.46 * 10^{18}$ monómeros de anilina en un miligramo de polianilina y $8.97 * 10^{18}$ monómeros de pirrol en un miligramo de polipirrol, lo que puede apoyar la hipótesis que el polipirrol cuente con dificultades para impregnarse en los poros debido a sus dimensiones. En este contexto y bajo la observación de los resultados, se deduce que el polipirrol es el polímero con las cadenas más grandes generando que tenga la menor eficiencia en la impregnación al poro pues, tres de las cuatro muestras de este trabajo (M2, MD4 y MD6) fueron infiltradas por polipirrol. En el caso de la muestra M1 aunque fue infiltrada con polianilina, es posible que la concentración de la solución del polímero sea considerablemente grande, y por ende, tenga una mayor cantidad de cadenas, generando así, complicaciones en la impregnación al poro. En este trabajo, la polianilina es el polímero con mayor presencia en el SiP, ya que las muestras infiltradas por este polímero muestran una mayor diferencia de peso comparada a las muestras infiltradas por polipirrol, donde la muestra MI3 infiltrada con una concentración doble de polianilina es quien tiene la mayor diferencia de peso.

4.2 Evaluación de la respuesta eléctrica por EIS

Se procedió a analizar los resultados de la caracterización eléctrica para evaluar la funcionalidad del medio efectivo, comenzando con la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y las gráficas de Nyquist resultantes.

Iniciando con la muestra M9, que cabe recordar que es una muestra sin polímero conductor y que fue usada como referencia para comparar la respuesta eléctrica de las demás muestras infiltradas con polímeros. El objetivo es observar si existe un cambio, una mejora en la conductividad o en el comportamiento capacitivo de las muestras con respecto a la muestra

M9, así como encontrar diferencias entre los dos polímeros (polianilina y polipirrol), con la finalidad de comparar sus respuestas eléctricas.

En la figura 4.1 se observa la gráfica de Nyquist de la muestra M9 en la que se representa la parte imaginaria de la impedancia ($\text{Im}(\mathbf{Z})$) en función de la parte real ($\text{Re}(\mathbf{Z})$). Podemos observar una curva con dos formas distintas: en la parte izquierda se encuentra un semicírculo incompleto con menor impedancia imaginaria ubicado en la parte de alta frecuencia y, en la parte de la derecha, se localiza una semielipse con mayor impedancia imaginaria en la parte de baja frecuencia. El semicírculo incompleto, comienza desde el origen $(0,0)$ e incrementa hasta el punto $(1.2 \text{ k}\Omega, 1 \text{ k}\Omega)$ posteriormente, cambia de forma a la semielipse y aumenta hasta su máximo en $(8.1 \text{ k}\Omega, 6.7 \text{ k}\Omega)$ y a partir de aquí disminuye hasta interceptar con el eje de la impedancia real en $14 \text{ k}\Omega$.

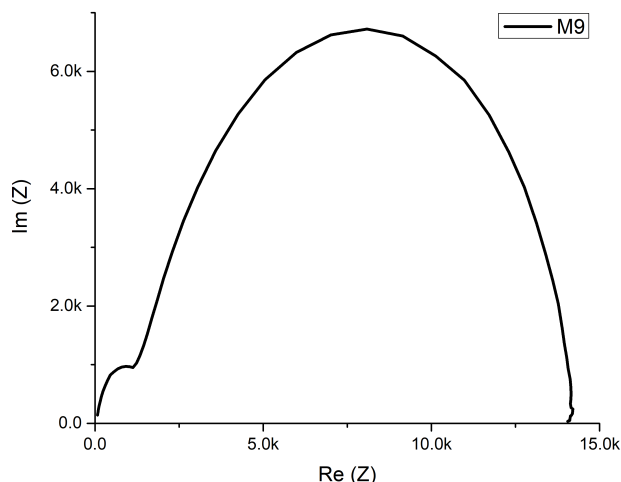


Figura 4.1. Gráfica de Nyquist de la muestra M9 (muestra sin polímeros conductores).

El comportamiento y la forma que tiene esta curva, es debido a la interfaz y estructura de la muestra. La presencia de este semicírculo incompleto podría ser debido al efecto de la unión de los contactos de plata y la muestra de silicio, ya que, al colocar la plata sin ningún tratamiento especial se pudo generar un contacto rectificante o tipo *Schottky*, formando así una zona de agotamiento y, como consecuencia, una capacitancia como se respalda en el trabajo de *Stoeckly* [57]. No obstante, esta capacitancia es mínima por el área de contacto tan reducida entre la plata y la muestra. La semielipse confirma la presencia de capacitancia en la muestra probablemente por su porosidad pues, aunque no haya polímero infiltrado dentro de los poros se encuentra aire, lo que posiblemente generaría un capacitor de placas paralelas por cada poro. Por lo tanto, al tener capacitancia en la muestra y un efecto resistivo por la misma naturaleza del silicio, se tiene como resultado la semielipse siguiendo el comportamiento *RC* descrito. Sin embargo, no es un semicírculo como se esperaría debido a posibles defectos en el sustrato. El valor de la capacitancia y resistencia podrían variar debido al diámetro y longitud del poro como se explica en las investigaciones de *Nicoleta et al.* [58] y *Husairi et al.* [59].

Los resultados obtenidos de la muestra M9 servirán como referencia para las muestras con polímeros conductores, de modo que podríamos esperar resultados o comportamientos parecidos, ya que fueron fabricadas bajo las mismas condiciones. Sin embargo, se esperaría

que las muestras de SiP infiltradas con polímeros conductores exhiban una mejora en la impedancia y capacitancia como resultado de la infiltración de los polímeros.

En la figura 4.2 se tiene la gráfica de Nyquist de la muestra M1 infiltrada con la concentración inicial de polianilina. Se observa una curva con forma de una semielipse que comienza desde el origen (0, 0) e incrementa hasta su máximo en (57.2 kΩ, 36.8 kΩ) y a partir de aquí disminuye hasta el punto (107 kΩ, 3.4 kΩ) quedando inconclusa. También es posible notar una pendiente al comienzo de la semielipse y algunos picos al final.

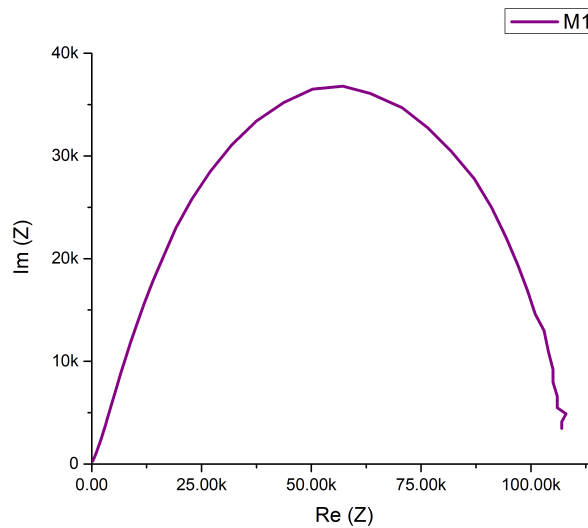


Figura 4.2. Gráfica de Nyquist de la muestra M1.

De la figura 4.2 vemos que no existe un semicírculo inicial como en M9, esto podría ser debido a un mejor contacto entre la plata y el sustrato. Además, en la gráfica de M1 se observa un incremento de aproximadamente un orden de magnitud en la impedancia real e imaginaria. Esto sugiere la infiltración del polímero en la muestra y que mejora sus propiedades eléctricas. Como a partir de esta muestra M1 se comenzó con la infiltración de los polímeros, en las otras muestras se profundiza el análisis capacitivo con la finalidad de identificar con mayor precisión el efecto generado por su presencia. Asimismo, la presencia de la impedancia real e imaginaria en la gráfica de Nyquist se podría modelar teóricamente a partir de un circuito RC equivalente.

La parte imaginaria de la impedancia se podría atribuir a la reactancia capacitiva por el comportamiento que tiene la semielipse pues, en los puntos de alta y baja frecuencia el valor de la reactancia es cero. Esto podría ser consecuencia de la frecuencia, ya que al encontrarse en el denominador de su expresión matemática $\left(\frac{1}{j\omega C}\right)$ generaría que se vuelva indefinido en valores extremadamente altos y bajos como se analiza en el libro de *Sadiku* [16] y el trabajo de *Bard y Faulkner* [47]. Esto refuerza la hipótesis de la presencia de componentes capacitivos y así, el almacenamiento de carga, además de estar respaldado por la investigación de *Zhang et al.* [46] y lo explicado en la muestra M9.

Por otra parte, se infiere que la ligera pendiente al comienzo de la semielipse se deba a una gran influencia de la resistividad de la muestra, esto causado probablemente por el

silicio y su tendencia a comportarse como un material aislante. Además, esto mismo da una posible explicación de porque la semielipse no sea un semicírculo perfecto pues debería de serlo idealmente por la presencia del circuito RC como se explica en el trabajo de *Bard y Faulkner* [47].

Una manera de comprobar lo anterior, es mediante el valor que toma la reactancia capacitiva. Este valor debería de cumplir la propiedad de que las impedancias tengan el mismo valor ($Im(\mathbf{Z}) = Re(\mathbf{Z})$) en el punto máximo del semicírculo, el cual coincide que es igual a la mitad del valor de la impedancia real $\left(\frac{Re(\mathbf{Z})}{2}\right)$ como se explica en el libro de *Sadiku* [16]. Sin embargo, en este punto $Re(\mathbf{Z})$ es igual a $53.5\text{ k}\Omega$ mientras que $Im(\mathbf{Z})$ toma el valor de $36.6\text{ k}\Omega$, dando así el resultado que $Im(\mathbf{Z}) \neq Re(\mathbf{Z})$.

En la figura 4.3 se presenta la gráfica de Nyquist de la muestra M2 infiltrada con la concentración inicial de polipirrol. Se visualiza una curva con forma de una semielipse que comienza con una pequeña pendiente desde el origen $(0, 0)$ hasta $(0.45\text{ k}\Omega, 0.48\text{ k}\Omega)$, a partir de este punto incrementa hasta su máximo en $(5.3\text{ k}\Omega, 3.8\text{ k}\Omega)$ y disminuye hasta interceptar con el eje de la impedancia real en $11\text{ k}\Omega$. Se observan también unos picos al final de la elipse.

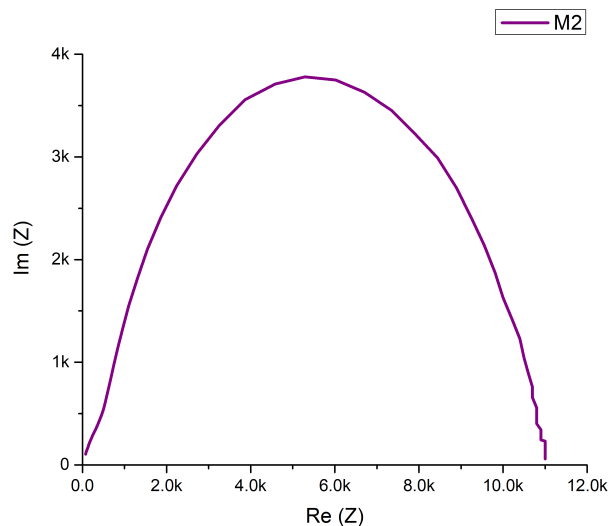


Figura 4.3. Gráfica de Nyquist de la muestra M2.

En esta gráfica no se observa un semicírculo inicial como en el caso de la grafica de M9 (sin polímero conductor), sin embargo, se tiene una ligera pendiente en su lugar, lo que sugiere un mejor contacto de la plata con la muestra, pero aún se generan efectos rectificantes. Asimismo, es posible inferir que el polímero infiltrado (polipirrol) no genera efectos significativos en la respuesta eléctrica en la muestra ya que, los valores en la gráfica de M2 son aproximados a M9. Algo esperado debido a que en la sección 4.1 se mencionó que se infiltró 0.3 mg de polipirrol en la muestra, un valor diminuto como para causar un cambio en la muestra. Por lo tanto, la respuesta de M2 se debe a los mismos factores explicados en la muestra M9 sin polímero.

La figura 4.4 muestra la gráfica de Nyquist para MI1, MI3 y MI5 infiltradas con las concentraciones base, al doble y a la mitad de polianilina, respectivamente. En esta gráfica

se observan tres curvas, cada una formada por un semicírculo inicial y una semielipse. Las curvas difieren en sus características tales como el tamaño, la simetría y las magnitudes de la impedancia real e imaginaria.

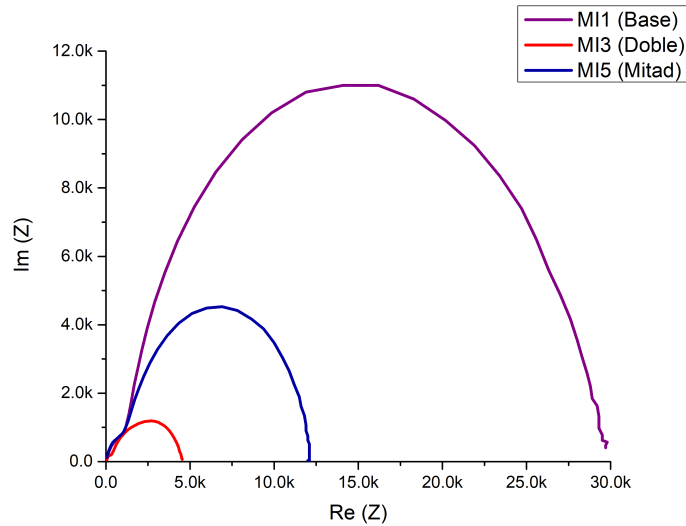


Figura 4.4. Gráfica de Nyquist de las muestras MI1, MI3 y MI5.

La curva de mayor tamaño es de MI1 con concentración base. El semicírculo que la conforma comienza desde el origen $(0, 0)$ hasta llegar a $(0.88 \text{ k}\Omega, 0.74 \text{ k}\Omega)$ y continúa incrementando la impedancia hasta su máximo en $(16.2 \text{ k}\Omega, 11 \text{ k}\Omega)$. Después de alcanzar el valor máximo, disminuye hasta el punto $(29.7 \text{ k}\Omega, 0.4 \text{ k}\Omega)$ formando la semielipse que no intercepta el eje de la impedancia real.

La curva de menor tamaño corresponde a MI3 con concentración doble. El semicírculo inicia en el origen $(0, 0)$ y aumenta hasta el punto $(0.32 \text{ k}\Omega, 0.20 \text{ k}\Omega)$. A partir de este punto comienza la semielipse que amplía el valor de la impedancia hasta su máximo en $(2.7 \text{ k}\Omega, 1.2 \text{ k}\Omega)$, luego disminuye hasta tocar el eje de la impedancia real en $4.5 \text{ k}\Omega$. Además, el incremento presenta una notoria pendiente en comparación con el descenso, lo que hace que la semielipse sea asimétrica.

Finalmente, la curva central representa a MI5 con concentración a la mitad. Siguiendo el mismo patrón, comienza a partir del origen $(0, 0)$ y aumenta formando el semicírculo hasta el punto $(0.97 \text{ k}\Omega, 0.81 \text{ k}\Omega)$. Luego, sigue aumentando hasta llegar a $(6.0 \text{ k}\Omega, 4.5 \text{ k}\Omega)$ y después disminuye hasta los $12 \text{ k}\Omega$ del eje de la impedancia real lo que da lugar a la semielipse. Además, a diferencia de MI3, la semielipse formada en MI5 es simétrica, al igual que en MI1.

De manera general, en la figura 4.4 se observa la presencia del semicírculo inicial como en M9, lo que sugiere un mayor efecto rectificante de los contactos de plata comparado con M1 y M2. Asimismo, es posible inferir que las tres muestras cuentan con elementos capacitivos, evidenciados por la forma de semicírculos y semielipses en sus curvas. No obstante, a pesar de que las tres muestras fueron infiltradas por la polianilina, la muestra MI1 es la única que presenta un aumento en su impedancia con respecto a M9. Esto sugiere que fue la única muestra con polímero impregnado al poro, presentando el doble de la impedancia que tiene M9. Además, se deduce que la concentración de polianilina que se usó inicialmente para la

muestra M1 es mayor a la concentración base en MI1, debido a que la impedancia de MI1 es aproximadamente 3 veces menor a la impedancia de M1.

En la gráfica de MI3 se presenta como la curva con la menor impedancia lo que indicaría que, a diferencia de M1 y MI1, el polímero no fue impregnado en el poro. Esto podría deberse a la concentración doble de polianilina, ocasionando probablemente un aumento en la cantidad de cadenas por volumen, evitando la entrada al poro explicado en la sección 4.1. Además, dado que la impedancia de esta muestra es mucho menor que la de M9, una posible explicación de esto es que el tamaño del poro sea menor al esperado, ya que como lo menciona *Nicoleta et al.* [58] un poro amplio aumenta el área específica aumentando así la capacitancia.

En el caso de MI5 se tiene un comportamiento similar a M9, mostrando valores de impedancia muy similares, por lo tanto, se infiere que en esta muestra no hubo un efecto causado por la polianilina al igual que MI3. Esto pudo ser consecuencia de usar la mitad de polianilina que en MI1, generando pocas cadenas del polímero y de esta manera una modificación despreciable en la respuesta eléctrica.

Con lo anterior, se deduce que la polianilina podría generar una mejora en la respuesta eléctrica del sustrato visto en MI1. No obstante, la concentración del polímero podría ser algo determinante en la impregnación al silicio poroso: usar el doble de polianilina saturaría el poro, evitando que se impregne el polímero; mientras que la mitad generaría un efecto despreciable en la respuesta eléctrica. Esto sugiere un límite para la concentración de polianilina, de lo observado en la respuesta de MI1 y su comparación con M1, ambas presentan mejoras en su respuesta eléctrica con respecto a M9.

La figura 4.5 muestra la gráfica de Nyquist de MD2, MD4 y MD6 infiltradas con los polímeros conductores, con concentraciones base, al doble y a la mitad de polipirrol, respectivamente. En esta gráfica se observan tres curvas, cada una formada inicialmente por una pendiente suave y una semielipse. En cada pendiente se observa un ligero cambio de curvatura al centro, además las curvas difieren únicamente en tamaño y en las magnitudes de la impedancia real e imaginaria.

La curva de menor magnitud representa a MD2 con concentración base. Analizando la curva de esta muestra, se observa una pendiente con la ligera curvatura que la conforma comienza desde el origen $(0,0)$ hasta llegar al punto $(0.77\text{ k}\Omega, 0.81\text{ k}\Omega)$ y continúa aumentando hasta su máximo en $(5.5\text{ k}\Omega, 3.6\text{ k}\Omega)$. Después de alcanzar este valor, disminuye hasta llegar al eje real de la impedancia en $10.9\text{ k}\Omega$ logrando así la semielipse.

La curva de mayor magnitud corresponde a MD4 con el doble de concentración. La pendiente con ligera curvatura comienza desde el origen $(0,0)$ e incrementa hasta llegar a $(0.53\text{ k}\Omega, 0.58\text{ k}\Omega)$. A partir de este punto aumenta el valor de la impedancia hasta su máximo en $(10.8\text{ k}\Omega, 7.4\text{ k}\Omega)$, luego disminuye hasta el punto $(22\text{ k}\Omega, 0.40\text{ k}\Omega)$ en donde forma y termina la semielipse sin interceptar al eje de la impedancia real.

Finalmente, la curva central pertenece a MD6 con concentración a la mitad. Siguiendo el mismo patrón, comienza a partir del origen $(0,0)$ y aumenta formando pendiente con ligera curvatura hasta el punto $(0.66\text{ k}\Omega, 0.72\text{ k}\Omega)$. Luego, sigue aumentando hasta llegar

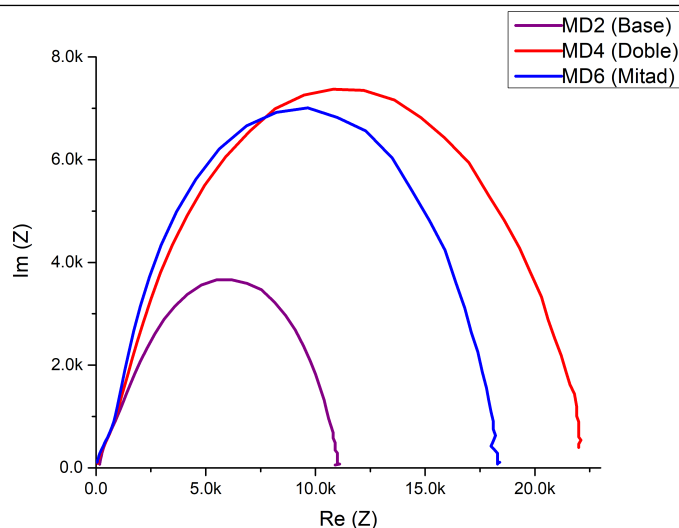


Figura 4.5. Gráfica de Nyquist de las muestras MD2, MD4 y MD6.

a ($9.6\text{ k}\Omega$, $7.0\text{ k}\Omega$) y después disminuye hasta los $18.3\text{ k}\Omega$ del eje de la impedancia real formando la semielipse. Además, al finalizar la semielipse se logran observar algunos picos en la curva.

En términos generales, las gráficas de la figura 4.5 exhiben una menor presencia del semicírculo inicial como en M9, lo que sugiere un mejor contacto entre la plata y el sustrato, generando así, la disminución del efecto rectificante mencionado en M9. Sin embargo, el efecto sigue existiendo al haber una pendiente con ligera curvatura al comienzo de las curvas. Asimismo, es posible inferir que las tres muestras cuentan con elementos capacitivos, evidenciados por las semielipses en sus curvas.

A pesar de que las tres muestras fueron infiltradas con polipirrol, solo las muestras MD4 y MD6 presentan un aumento en su impedancia con respecto a M9. Esto sugiere que fueron las únicas muestras con polímero impregnado al poro. Además, se deduce que la concentración de polipirrol que se usó inicialmente para la muestra M2 es similar a la concentración base en MD2, debido a que la impedancia de ambas muestras es aproximadamente igual.

En el caso de MD2, fue una de las muestras con mayor diferencia de peso tal y como se muestra en la tabla 4.1. Esta diferencia de peso reafirmaría lo dicho en la sección 4.1 donde se menciona que la cantidad de cadenas de polipirrol interfiere en la impregnación del polímero al poro. Además, este proceso podría ser más difícil debido al diámetro del poro como se menciona con MI3. En consecuencia, es probable que el polímero se haya quedado sobre la superficie del poro y, dado que la concentración es aproximada a la usada en M2, esto explicaría la poca impedancia mostrada en la gráfica.

La muestra MD4 se presenta como la curva con la mayor impedancia de la gráfica, lo que indicaría que el polipirrol sí generó un efecto en la respuesta eléctrica de la muestra. Sin embargo, se infiere que se deba a la concentración de polipirrol, ya que probablemente el polímero se ubique sobre la superficie del poro sin infiltrarse y el contacto entre la gran cantidad de cadenas presentes y el sustrato genere un aumento en la impedancia de la muestra.

4.3. DETERMINACIÓN DE CAPACITANCIA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

En MD6 también se presenta una mejora en la respuesta eléctrica del sustrato, sugiriendo que el polipirrol causó un efecto sobre la muestra. Sin embargo, la magnitud de la impedancia es menor que la mostrada por MD4, probablemente por la concentración del polímero. Al usar la mitad de polipirrol, se redujo la cantidad de cadenas, lo cual facilitó su infiltración en el poro, aumentando la impedancia de MD6, aunque en menor magnitud que MD4.

Con lo anterior, se deduce que el polipirrol también podría generar una mejora en la respuesta eléctrica del sustrato como se contempló en MD4 y MD6. Nuevamente, la concentración podría ser determinante en la impregnación del polímero en el silicio poroso sugiriendo un límite para la concentración de polipirrol como se observa en la figura 4.5. Sin embargo, dado que el polipirrol aumentó la impedancia de las muestras aún con los problemas de infiltración, se infiere que este polímero presenta mejores propiedades eléctricas que la polianilina.

Además, el efecto rectificante ocasionado por el contacto de la plata y el silicio disminuyó en estas muestras, probablemente debido al polipirrol y sus propiedades eléctricas, mejorando la conductividad y disminuyendo este efecto. De modo que, de manera general, ambos polímeros mejoran las propiedades del sustrato, en especial las partes capacitivas. Aunque, comparando los medios efectivos con polianilina y polipirrol, se sugiere que las propiedades eléctricas del polipirrol es mejor que el de la polianilina.

La información obtenida de las gráficas de esta sección se resume en la tabla 4.2, donde aparecen los valores de la impedancia en el punto máximo de la capacitancia y la frecuencia a la que se encuentran dichos valores.

Tabla 4.2. Valores máximos de la impedancia y capacitancia así como la frecuencia a la que se encuentran en las muestras.

Polímero	Muestra	Impedancia ($k\Omega$)	Capacitancia (nF)	Frecuencia (kHz)
Ninguno	M9	8.10	29.69	0.80
Polianilina	M1	57.20	54.47	0.79
	MI1	16.20	72.34	0.20
	MI3	2.69	532.84	0.25
	MI5	6.91	44.25	0.79
	Polipirrol	M2	5.29	33.42
MD2		6.19	68.91	0.63
MD4		10.80	86.04	0.25
MD6		9.65	35.98	0.63

4.3 Determinación de capacitancia por Voltamperometría Cíclica

Continuando con el análisis eléctrico, se estudiaron los resultados obtenidos de la voltamperometría cíclica y la respuesta capacitiva. En esta sección, como en la sección 4.2, se analizó la muestra M9 como referencia y se comparó su comportamiento capacitivo con las

4.3. DETERMINACIÓN DE CAPACITANCIA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

demás muestras infiltradas con los polímeros. Después, se examinaron las muestras M1 y M2 infiltradas con las concentraciones iniciales de los polímeros.

En la figura 4.6 se observa el voltamograma de la muestra M9. En la gráfica se muestra un pico anódico (oxidación) alrededor de 0.495 V y un pico catódico (reducción) en torno a -0.495 V. La corriente anódica máxima es de $273.5 \mu\text{A}$, mientras que la catódica es de $-66.1 \mu\text{A}$. La forma del voltamograma es asimétrica con una clara diferencia entre los picos de la corriente en la oxidación y reducción. El voltamograma es asimétrico con desbalance entre los picos de la oxidación y reducción, asemejándose a la forma de la curva característica de un diodo. Lo anterior indicaría que la muestra tiene un claro comportamiento irreversible y mayormente rectificante, algo ya esperado en M9 al no tener polímero en su estructura y lo mostrado por *Betty* [60].

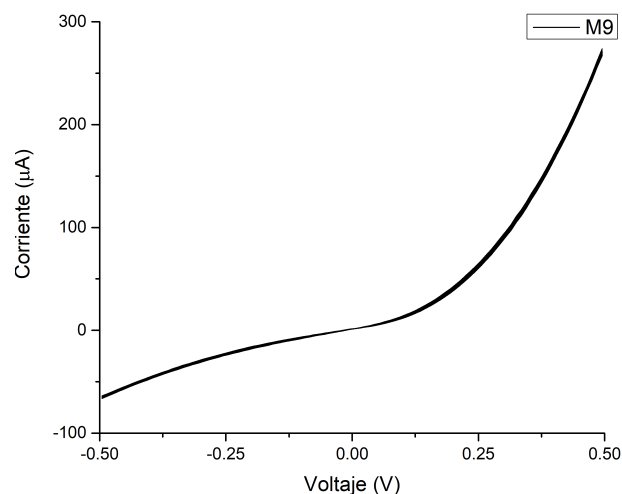


Figura 4.6. Voltamograma de la muestra M9 (muestra sin polímeros conductores).

Además, el voltamograma no presenta histéresis, sugiriendo una nula capacidad de almacenamiento de carga, un resultado esperado para M9 al no tener polímero infiltrado. Esto se infiere a partir de lo planteado por *Matencio et al.* [61], pues menciona que la histéresis en un voltamograma implica una retención significativa de carga durante el ciclo debido a obstáculos o retardos en el movimiento de la carga dentro del sistema.

La muestra M9 servirá como referencia para el resto de las muestras. Se espera una mejora en las propiedades capacitivas, mostrando un incremento en la histéresis y una simetría en los pares redox como resultado de la infiltración de los polímeros.

En la figura 4.7 se ilustra el voltamograma de la muestra M1. El pico anódico se encuentra alrededor de 0.495 V y el pico catódico en -0.495 V. La corriente anódica es de $129 \mu\text{A}$ y la catódica es de $-4.12 \mu\text{A}$. El voltamograma es asimétrico con una corriente significativamente mayor durante la oxidación que en la reducción, presentando una forma similar a M9 respecto a la asimetría. También se tiene un desbalance entre los picos de la oxidación y reducción, lo que sugiere que la concentración inicial de polianilina no generó un cambio significativo en las propiedades capacitivas de la muestra, ya que el voltamograma evidencia un efecto irreversible, reflejado en la asimetría. Además, la corriente anódica en M1 es aproximadamente

la mitad con respecto a M9, algo razonable debido al aumento de la impedancia causado por el polímero, como se describe en la sección 4.2.

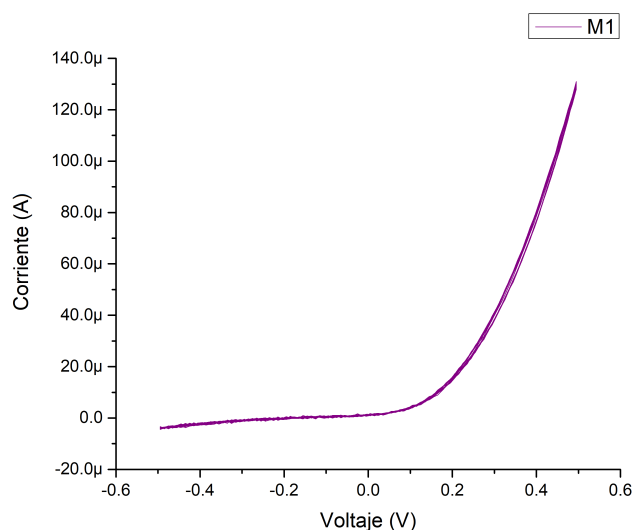


Figura 4.7. Voltamograma de la muestra M1.

Existe una pobre tendencia en la formación de la histéresis en M1, indicando la pobre capacidad de almacenamiento de carga, sugiriendo que la polianilina generó un efecto muy poco observable, ya que se preveía histéresis en el voltamograma. Lo anterior probablemente se deba a que el polímero se depositó sobre el poro sin infiltrarse completamente, aumentando la impedancia en M1, pero no su capacitancia, como se describió en la sección 4.2 y como se observó en los trabajos de *Betty* [60] y *Tiddia et al.* [62].

El voltamograma de la muestra M2 se ilustra en la figura 4.8. En la gráfica, el pico de oxidación se encuentra en 0.495 V mientras que, el de reducción en -0.495 V. Respecto a la corriente, el máximo es de $512 \mu\text{A}$ en la oxidación y el mínimo es de $-174 \mu\text{A}$ en la reducción. El voltamograma repite la asimetría observada en las muestras anteriores. Sin embargo, la diferencia entre la corriente de oxidación y reducción es menor, manifestando una asimetría menos marcada en comparación con M1 y M9.

De la gráfica se identifica un mejor desempeño en M2 con respecto a muestras anteriores, dado que la corriente de oxidación y reducción presentan un menor desbalance, reduciendo la asimetría en el voltamograma. Además, la corriente de cada pico aumentó con respecto a la muestra de referencia M9. Lo anterior sugiere que la concentración inicial de polipirrol generó un cambio en las propiedades eléctricas de M2, mejorando la conductividad y aumentando su corriente, así como su proceso redox, evidenciando un efecto cuasi-reversible. Esto significa que mejora la irreversibilidad de muestras anteriores, sin alcanzar la reversibilidad completa.

La muestra M2 exhibe una pequeña presencia de histéresis, lo que indica una ligera capacidad de almacenamiento de carga, sugiriendo que el polipirrol sí generó un efecto observable. Lo anterior probablemente explicaría que, aunque el polímero no se haya infiltrado correctamente en la muestra (como se describió en la sección 4.2), lo que se depositó sobre el poro, sin infiltrarse, aumentó la capacitancia de la muestra. De modo que, incluso si el polímero está en la superficie del poro, podría modificar la respuesta eléctrica. Sin embargo, ya que

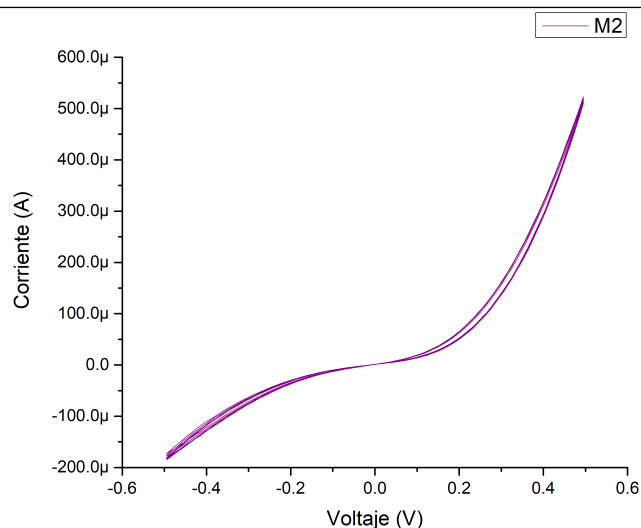


Figura 4.8. Voltamograma de la muestra M2.

la capacitancia es tan pequeña, podría ser despreciable al ser comparada con la histéresis prevista en las investigaciones de *Y. Huang et al.* [36] y *Andezai et al.* [63].

La figura 4.9 muestra el voltamograma de las muestras MI1, MI3 y MI5 infiltradas por las concentraciones base, al doble y a la mitad de polianilina, respectivamente. En la gráfica, para las tres muestras se observa el pico anódico alrededor de 0.495 V y el catódico en -0.495 V, pero difieren en el máximo y mínimo de la corriente. Además, la asimetría está presente en las muestras; no obstante, es distinta para cada una.

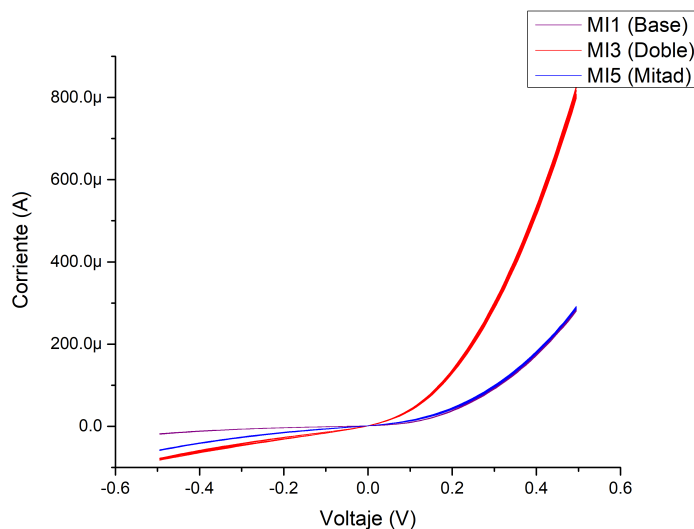


Figura 4.9. Voltamograma de las muestras MI1, MI3 y MI5.

Respecto a la corriente, MI1 obtuvo $287 \mu\text{A}$ en la parte anódica y $-17.9 \mu\text{A}$ en la parte catódica. En la figura 4.9 se reconoce que MI1 tuvo una respuesta similar a M1, mostrando una clara asimetría por el desvalance entre el proceso de oxidación y reducción, así como la ausencia de histéresis. Sin embargo, sí presentó un aumento en la corriente de oxidación.

4.3. DETERMINACIÓN DE CAPACITANCIA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Lo anterior sugiere que la concentración base de polianilina solo generó un aumento en la conductividad de la muestra, pero no mejoró la capacitancia ni el proceso redox probablemente por las mismas razones detalladas en M1. Aunque el aumento en la oxidación de MI1 con respecto a M1 es desestimable si se compara con la muestra de referencia M9, ya que presentan aproximadamente la misma corriente. Esto indica que la concentración base de polianilina no generó un efecto visible comparado con la referencia.

Para la muestra MI3, su voltamograma presentó cerca del triple de la corriente anódica con respecto a MI1, con $828 \mu\text{A}$ y la menor corriente catódica con $-82.5 \mu\text{A}$. La respuesta de MI3 muestra un aumento considerable en la corriente del proceso redox con respecto a la muestra anterior, algo esperado al ser infiltrada con la doble concentración de polianilina. Sin embargo, también presenta el desbalance entre la corriente anódica y la corriente catódica, además de la falta de histéresis, lo que infiere que la mayor concentración de polímero mejoró considerablemente la conductividad de la muestra, pero no su capacitancia.

De modo que, al igual que las muestras anteriores, no muestra evidencia visible de capacitancia, así como un proceso redox irreversible por las razones ya explicadas con anterioridad. Además, podríamos decir, que muy probablemente parte importante del polímero que se está infiltrando se encuentra en la superficie del poro, sin infiltrarse totalmente, ya que mejoró la conductividad, pero no la capacitancia.

Finalmente, MI5 registró una corriente de $292 \mu\text{A}$ en la oxidación y $-59 \mu\text{A}$ en la reducción. Analizando el voltamograma de MI5 es posible notar que presenta la casi misma corriente de oxidación que MI1, pero menor corriente de reducción y mostrando una asimetría, así como una falta de histéresis al igual que las dos muestras anteriores. Sin embargo, la forma del voltamograma mejora con respecto a MI1 y MI3, lo que podría indicar que la mitad de concentración del polímero se infiltró un poco más en esta ocasión mejorando el proceso redox y así, reduciendo el desbalance entre los picos de la oxidación y reducción; no obstante, la capacitancia no mejoró visiblemente con el polímero.

Con el análisis anterior, se deduce que la polianilina si generó un efecto en las propiedades eléctricas del material, pero su concentración es un factor determinante. Usar el doble de concentración aumentaría considerablemente la conductividad del sustrato, pero también dificultaría su infiltración. Usar la mitad mejora la infiltración del polímero estabilizando la reversibilidad de la muestra, pero no aumentaría la conductividad. Lo anterior permite suponer que entre más infiltrado esté el polímero, mejor será la reversibilidad del sustrato, así como aumentar, probablemente, la conductividad y la capacitancia. Además, la falta de histéresis en las muestras indicaría una poca o casi nula capacitancia. Esto también nos indicaría de la posibilidad de que el polímero no se infiltró adecuadamente, ya que se esperaba, al menos, una mejora razonable en esta propiedad eléctrica si la infiltración hubiera sido exitosa.

La figura 4.10 muestra el voltamograma de las muestras MD2, MD4 y MD6 infiltradas por las concentraciones base, al doble y a la mitad de polipirrol, respectivamente. Al igual que las tres muestras anteriores, en la gráfica se visualiza el pico de oxidación alrededor de 0.495 V y el de reducción en -0.495 V , pero difieren en el máximo y mínimo de la magnitud de la corriente. Además, la asimetría está presente en las muestras; no obstante, es distinta para cada una, pero más estable en comparación con la figura 4.9.

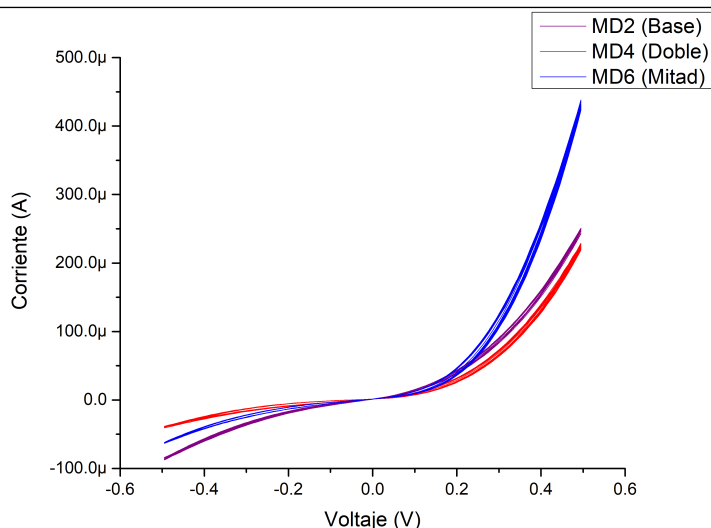


Figura 4.10. Voltamograma de las muestras MD2, MD4 y MD6.

La muestra MD2 con concentración base, mostró una corriente anódica de $243.3 \mu\text{A}$ y una catódica de $-84.6 \mu\text{A}$. Al estudiar la figura 4.10 MD2 exhibió un voltamograma con menor corriente comparada con M2, asemejándose a la muestra de referencia M9. No obstante, el desbalance entre la corriente anódica y catódica disminuyó en MD2 a diferencia de M9, lo que visualmente se refleja en una mejor simetría indicando un mejor proceso redox en la muestra. Lo anterior indicaría que la concentración base de polipirrol no se infiltró adecuadamente, optimizando únicamente el proceso redox de MD2, pero no su conductividad. Además, MD2 sí muestra una diminuta histéresis, indicando que el polipirrol depositado sobre el poro aumentó ligeramente la capacitancia de la muestra. Sin embargo, la histéresis es tan pequeña que sería despreciable.

El voltamograma de MD4 con concentración doble, presentó una menor corriente que MD2, con la corriente anódica en $229 \mu\text{A}$ y la corriente catódica con $-40.9 \mu\text{A}$. Lo anterior describe un ligero decremento en la oxidación y reducción con respecto a la muestra anterior, algo esperado al ser infiltrada con la doble concentración de polipirrol. Además, presenta un mayor desbalance en los picos de corriente evidenciando la asimetría del voltamograma, lo que indica que la mayor concentración de polímero no mejoró las propiedades eléctricas de la muestra a comparación de MD2, probablemente debido a que no se infiltró en el poro. No obstante, MD4 muestra una ligera histéresis indicando que el polipirrol depositado sobre el poro aumentó ligeramente la capacitancia de la muestra, así como sucedió con MD2. Sin embargo, la histéresis también sería despreciable.

Por último, la muestra MD6 con la mitad de concentración, presentó $438 \mu\text{A}$ en la oxidación y $-84.6 \mu\text{A}$ en la reducción. Al observar la gráfica MD6 obtuvo la mayor corriente anódica del grupo, pero una corriente catódica intermedia, lo cual indicaría que la mitad de concentración se infiltró mejor que las muestras anteriores, probablemente por ser la menor concentración de polímero, lo cual facilitó su ingreso al poro. Además, presenta una mayor asimetría sugiriendo que el polímero solo mejoró la conductividad eléctrica, pero no su proceso redox. MD6 presenta la ligera histéresis observada en las dos muestras anteriores, lo que sugiere que el poco polímero que se impregnó al poro mejoró las propiedades capacitivas de

la muestra. A pesar de ello, la histéresis es tan pequeña como para considerarse despreciable, por lo ya comentado anteriormente en el análisis de M2.

A partir del análisis anterior, se deduce que el polipirrol sí generó un efecto en las propiedades eléctricas del material, pero como la polianilina, la concentración es esencial para definir el tipo de efecto que genera. Usar el doble de concentración le impediría al polímero infiltrarse adecuadamente, lo que no generaría un efecto en el sustrato. En cambio, usar la mitad de la concentración permitiría una mejor infiltración del polímero, aumentando la conductividad de la muestra. Sin embargo, debido a la poca cantidad de polímero, la reversibilidad y la capacitancia no tendrían un efecto significativo. Esto permite suponer que entre más infiltrado esté el polímero, mejorará la reversibilidad del sustrato y probablemente también aumentará la conductividad y la capacitancia.

Adicionalmente, la presencia de una pequeña histéresis en las muestras indica una pequeña capacitancia generada por el polipirrol. Esto permite reafirmar la hipótesis de que el polímero se infiltró, pero no de manera óptima, ya que mejoró la capacitancia de la muestra, aunque no como se esperaría con una infiltración adecuada. Para terminar, los datos obtenidos de las gráficas de esta sección se resumen en la tabla 4.3, donde se muestran los valores de las corrientes anódicas y catódicas, así como si presenta asimetría e histéresis.

Tabla 4.3. Valores obtenidos de los voltamogramas.

Polímero	Muestra	Corriente Anódica (μA)	Corriente Catódica (μA)	Asimetría	Histéresis
Ninguno	M9	273.5	-66.1	Sí	No
Polianilina	M1	129	-4.12	Sí	No
	MI1	287	-17.9	Sí	No
	MI3	828	-82.5	Sí	No
	MI5	292	-59	Sí	No
Polipirrol	M2	512	-174	Sí (leve)	Mínima
	MD2	243.3	-84.6	Sí (leve)	Mínima
	MD4	229	-40.9	Sí (leve)	Mínima
	MD6	438	-48.6	Sí (leve)	Mínima

4.4 Análisis de la conductividad mediante curvas I-V

Para finalizar la caracterización eléctrica, se llevó a cabo el estudio de los resultados obtenidos del trazador de curvas I-V. Debido a que en la mayoría de los casos se observaron diferencias similares entre el barrido de ida y vuelta, se tomó la decisión de agrupar los gráficos de acuerdo con la dirección de barrido y analizarlos por separado. Para evitar repeticiones, se seleccionó la gráfica representativa del comportamiento de cada grupo, mientras que las gráficas restantes se incluyen en el apéndice A.

Se analizó la muestra M9, se estableció como referencia y los resultados obtenidos se compararon con las gráficas de las muestras de los distintos grupos. Además, para facilitar la comparación de los resultados, se ajustó el eje de la corriente a escala logarítmica en base 10, graficando el valor absoluto de los datos para visualizar la corriente negativa. Asimismo,

las gráficas están limitadas a 0.1 A, ya que es el valor máximo permitido por el trazador de curvas *Keithley - 4200*.

La figura 4.11 muestra la curva I-V del barrido de ida de la muestra M9. En la gráfica se observa que la corriente presenta un valor constante de 10 mA desde -20 V hasta -2 V, luego disminuye exponencialmente hasta el punto $(0$ V, 58.27 nA). A partir de este punto, aumenta de forma exponencial hasta llegar a $(2$ V, 10 mA), manteniendo su intensidad constante hasta los 20 V, este comportamiento forma una curva simétrica en la gráfica.

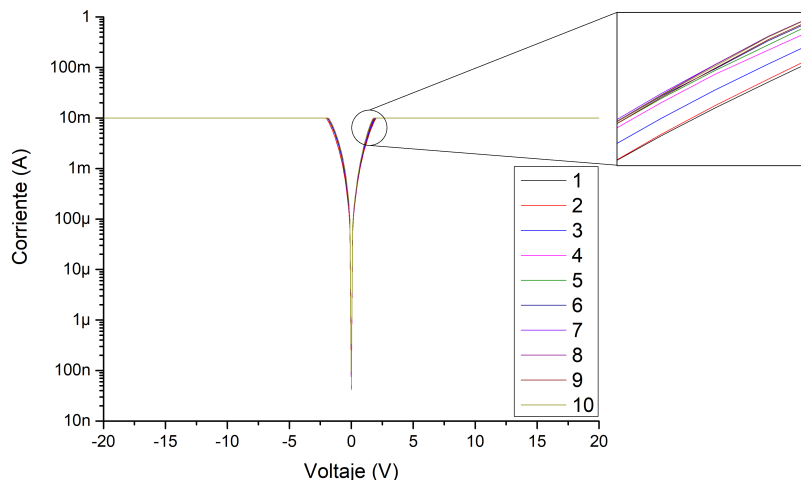


Figura 4.11. Curva I-V correspondiente al barrido de ida de M9 (muestra sin polímeros conductores).

Además, la corriente incrementa en cada barrido realizado, lo que provoca que cada curva se superponga sobre la anterior. La simetría exhibe un comportamiento esperado, ya que el sustrato es de silicio. Esto podría hacer que la corriente aumente y disminuya exponencialmente, similar a un diodo, como se planteó en la sección 4.3. El incremento de la corriente no presenta variaciones visibles, probablemente debido a la ausencia del polímero en su estructura. Asimismo, el aumento de la corriente en cada barrido indicaría que la muestra cuenta con una baja capacitancia. Lo anterior posiblemente se deba a la porosidad del silicio descrito en la sección 4.2. Sin embargo, el límite de corriente que otorga el equipo es clave para observar la respuesta completa de la muestra, ya que, en la mayor parte de la gráfica, la corriente se mantiene constante y no es posible identificar si hay un cambio en su comportamiento.

En la figura 4.12 se visualiza la curva I-V del barrido de vuelta de M9. En la gráfica se observa un valor de 10 mA desde -20 V hasta -2.7 V. Después disminuye de forma exponencial hasta el punto $(0$ V, 92.94 nA) e incrementa exponencialmente hasta los 1.7 V. Finaliza con la intensidad constante en 10 mA hasta los 20 V, generando una curva asimétrica. Además, al igual que el barrido de ida, la corriente aumenta en cada barrido. Al analizar estas gráficas, vemos que su comportamiento es semejante al barrido de ida, esto debido a que M9 no cuenta con polímeros conductores infiltrados y que su estructura es completamente de silicio. Además, es posible reforzar la idea anterior con la ligera asimetría que presenta, probablemente causada por un efecto resistivo generado por la estructura del sustrato.

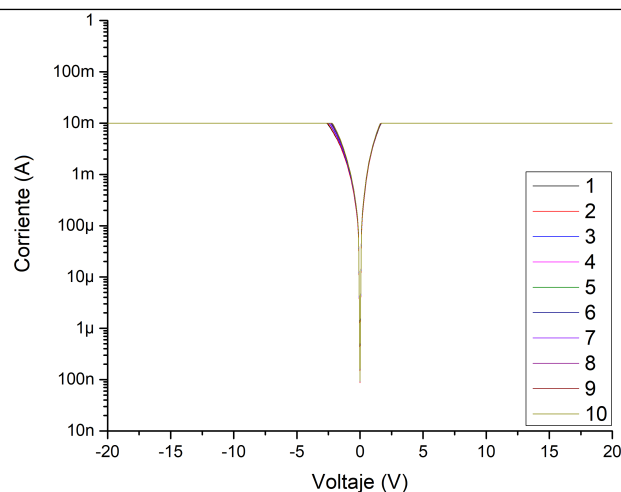


Figura 4.12. Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de M9 (muestra sin polímeros conductores).

De modo que al estudiar la respuesta del barrido de ida y de vuelta de M9, es posible deducir que la corriente debería de aumentar y disminuir exponencialmente sin un cambio abrupto. En M9 se observan los efectos generados por las interfaces del sustrato como metal/silicio o silicio/silicio poroso, los cuales no generan un cambio visible en la curva, así como menciona *Zimin* en su trabajo [64]. En consecuencia, un cambio en la corriente, como la aparición de una pendiente en la curva, sugeriría la presencia de polímero en la muestra, ya que generaría un aumento en la intensidad, tal como se describió en la sección 4.3. La interfaz metal/silicio podría generar un cambio de pendiente por el efecto rectificante detallado en la sección 4.2. A la par, un mal contacto entre la plata y el silicio podría afectar la medición de la corriente según lo expuesto por *Brinkmann et al.* en su investigación [65].

Se presenta en la figura 4.13 la respuesta del barrido de ida de MI3, la cual es la más representativa del grupo. En la gráfica se puede apreciar una corriente constante de 100 mA desde -20 V hasta los -4.6 V, en este punto disminuye en forma exponencial llegando a (0 V, 114.48 nA). Luego, aumenta exponencialmente hasta el punto (2.5 V, 4.87 mA). Aquí, la curva cambia abruptamente su comportamiento a una pendiente positiva alcanzando los 6.2 V con 100 mA y a partir de ahí la corriente se mantiene constante hasta los 20 V. A esto se suma que, al igual que en M9, la corriente incrementa en cada barrido realizado, provocando que cada curva se superponga sobre la anterior. Cabe señalar que las muestras restantes presentan un comportamiento similar, aunque con variaciones en el aumento y la disminución de la corriente, así como en el inicio de la pendiente.

En las gráficas de esta figura 4.13 se observa una clara asimetría, pues la parte positiva cuenta con un tramo ascendente en el rango de 2.5 V a 6.2 V. Esta pendiente probablemente se deba a la presencia del polímero, ya que mejoraría la conductividad del sustrato, aumentando la corriente, sustentando lo señalado en la sección 4.3. Además, el aumento en cada barrido sugiere una baja capacitancia. Esto debido muy posiblemente a lo comentado en las secciones 4.2 y 4.3 donde se menciona la posibilidad de que parte importante del polímero se esté depositando en la superficie. Las tres caracterizaciones eléctricas sugieren

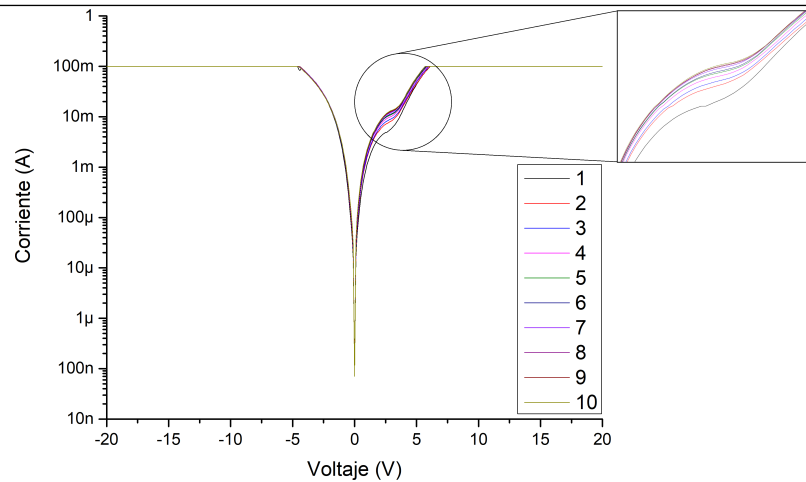


Figura 4.13. Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MI3.

esta complicación, de modo que posiblemente al realizar el crecimiento de los poros en el silicio el diámetro se haya reducido más de lo esperado, como explican *Hasan et al.* [66] y esto dificulte su infiltración.

En la figura 4.14 se ilustra la curva I-V del barrido de vuelta de la muestra MI3. Se observa que desde los -20 V hasta -5 V la corriente se mantiene con un valor de 100 mA. Luego disminuye de forma exponencial hasta el punto $(0$ V, 77.66 nA), para después incrementar exponencialmente hasta llegar a $(5.7$ V, 100 mA), manteniendo la intensidad constante hasta los 20 V. Lo anterior forma una curva simétrica en comparación con la figura 4.13. Además, la corriente incrementa en cada barrido realizado, lo que provoca que cada curva se superponga sobre la anterior. Por último, es posible observar que a partir de los 1.7 V el crecimiento exponencial de la corriente tiende visualmente a volverse más lineal.

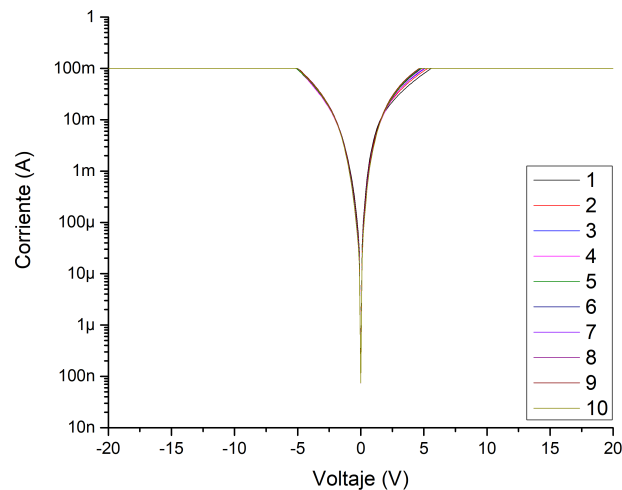


Figura 4.14. Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MI3.

En estas gráficas se aprecia una simetría y una disminución en la pendiente de la parte positiva, en comparación con la figura 4.13. Lo anterior sugiere efectos rectificantes, proba-

blemente causados por el sustrato, pues en este barrido la dirección del voltaje es de positivo hacia negativo, lo que disminuiría la conductividad del material y su respuesta. Lo anterior refuerza la disminución en la corriente de reducción de los voltamogramas de la sección 4.3. Adicionalmente, el incremento de la corriente por cada barrido sustenta la hipótesis de la presencia de una baja capacitancia en la muestra. Al analizar la respuesta del barrido de ida y de vuelta de esta muestra MI3, es posible deducir que el polímero probablemente causa un cambio en la respuesta del sustrato, mejorando su conductividad, lo cual se representa con la presencia de la pendiente en su curva I-V. Además, el polímero no mejora significativamente la capacitancia de la muestra posiblemente debido a que no se infiltró en los poros del silicio por complicaciones con su diámetro. Sin embargo, la muestra cuenta con una baja capacitancia pudiendo ser generada por las interfaces metal/silicio o silicio/silicio poroso y la presencia del polímero conductor.

Adicionalmente, podemos profundizar aún más sobre el efecto que generan las interfaces de las muestras, razón por la cual se procedió a cambiar a escala logarítmica el eje del voltaje en las gráficas para observar más a detalle el cambio en el incremento abrupto de la corriente. El conjunto de estas gráficas se recopila en el apéndice B.

En la figura 4.15 se visualiza la curva I-V del barrido de ida de la muestra MI3 con escala logarítmica. En la gráfica se observa una curva con dos pendientes positivas de distinta magnitud. La primera, comienza desde el punto (0.20 V, 43.15 μ A) y llega hasta (2.5V, 4.87 mA) con un valor de $m = 0.0021$. Luego, comienza la segunda pendiente a partir del punto anterior, con un valor de $m = 0.026$, hasta llegar al punto (6.2V, 100 mA), manteniendo la corriente constante hasta los 20 V.

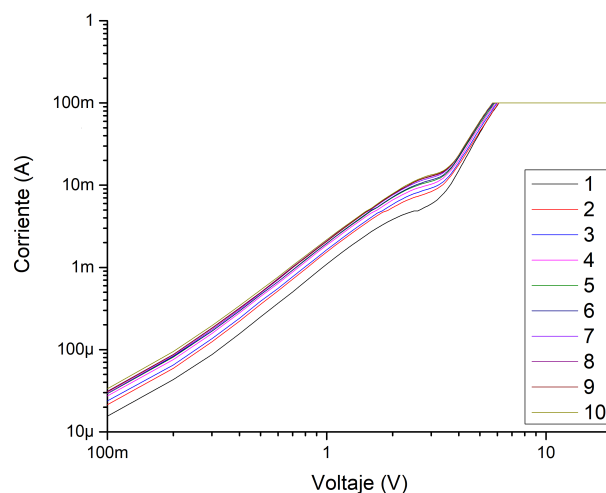


Figura 4.15. Curva I-V a escala logarítmica correspondiente al barrido de ida de MI3.

Abordando la figura anterior, se observa que la pendiente de la curva I-V aumenta 10 veces su valor a partir de los 2.5 V, lo cual indicaría que la conductividad del sustrato mejoró. Lo anterior se debe probablemente a la presencia del polímero en la muestra, lo que refuerza el análisis hecho hasta el momento en esta sección y en las secciones 4.2 y 4.3. Además, el cambio de pendiente reafirma la existencia de las distintas interfaces mencionadas en M9, ya que probablemente los portadores se muevan a distintas velocidades debido a las diferencias estructurales en la muestra.

A partir de esto, dada la existencia de interfaces, se puede crear una zona de acumulación de portadores, es decir, una zona de carga espacial. Esta zona generaría capacitancia, la cual es amplificada por las propiedades del polímero. De modo que al haber una zona de carga espacial y un cambio en la pendiente a partir de un voltaje de umbral, como se observa en la figura 4.15, se puede sugerir que en la muestra el almacenamiento de carga se debe (en parte) al efecto de corriente limitada por carga espacial o SCLC por sus siglas en inglés, tal y como lo explican *Puente Córdoba et al.* [67] y *Wright* [68] en sus respectivas investigaciones.

Con todo lo anterior, es posible deducir que las caracterizaciones eléctricas sugieren que la existencia de capacitancia en las muestras se debe principalmente a la estructura porosa y el efecto SCLC, así como una mejora en la conductividad atribuida a las propiedades de los polímeros.

4.5 Morfología del SiP y medio efectivo (SiP/PC)

Se tomaron las muestras MI5 (con la mitad de concentración de polianilina) y M9 (sin polímero conductor) para observarlas a través de SEM (*JSM-7800F*). En este estudio se obtuvieron imágenes de la vista transversal de ambas muestras.

En la figura 4.16 se muestra la vista transversal de M9, a una escala de $1 \mu\text{m}$. En ella se observan dos zonas distintas: la primera marcada con el inciso a) correspondiente a la capa porosa de la muestra, la cual cuenta con una longitud de $9.3 \mu\text{m}$, y la segunda, con el inciso b), la parte del silicio cristalino donde no penetró la solución de ácido fluorhídrico. Se observa claramente el cambio entre la región porosa y el sustrato no poroso. En particular, la región porosa cuenta con una profundidad de $9.3 \mu\text{m}$. Esta profundidad se debe a la concentración del ácido fluorhídrico y el tiempo de exposición de la corriente eléctrica en la anodización electroquímica. Estos factores causan poros de gran longitud y de diámetro reducido, como se ha reportado por *Hasan et al.* en su investigación [66].

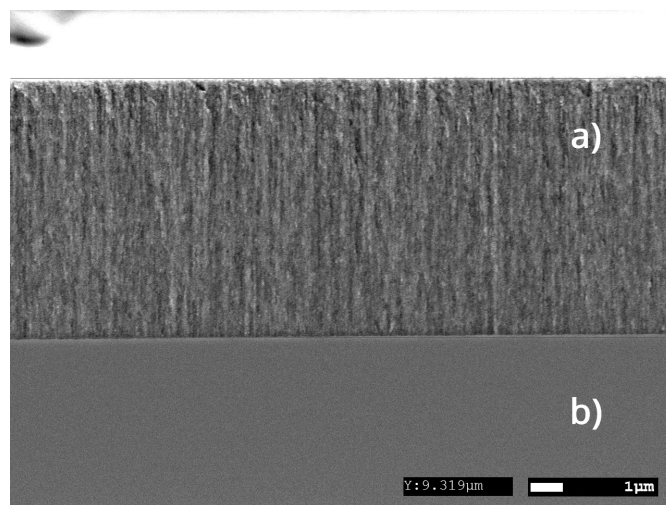


Figura 4.16. Vista transversal de M9 a través del microscopio SEM.

En la figura 4.17 se muestra la vista transversal de la muestra MI5, a una escala de $1 \mu\text{m}$. En ella se distinguen cuatro zonas diferentes. La primera indicada con el inciso a) corresponde al contacto de plata que se colocó como electrodo; el inciso b) es el polímero infiltrado colocado sobre la región porosa; el inciso c) es la sección de silicio poroso y el inciso d) es la sección de silicio cristalino.

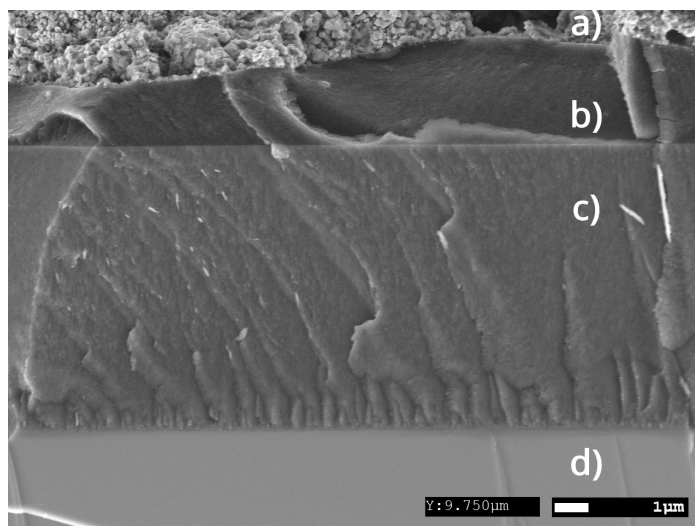


Figura 4.17. Vista transversal de MI5 a través del microscopio SEM.

Analizando la figura anterior, es posible distinguir la región porosa y cristalina del silicio de la misma manera que en la figura 4.16. La región porosa cuenta con una profundidad de $9.7 \mu\text{m}$, lo que sugiere que todas las muestras hechas para este trabajo mantienen una uniformidad en el diámetro del poro y su profundidad. Asimismo, se logra observar cómo el polímero (b) está sobre la región porosa (c), lo que reafirma la hipótesis de que el polímero no fue completamente infiltrado en los poros de la muestra como se mencionó en las secciones 4.2, 4.3 y 4.4.

Por lo tanto, observando las imágenes anteriores y el análisis hecho hasta el momento, es posible afirmar que parte de los polímeros conductores fueron infiltrados en los poros del SiP, pero en general la infiltración no fue la más adecuada, debido a que los polímeros también permanecieron en la superficie de la muestra de SiP.

4.6 Propuesta de un modelo matemático

Una vez realizada la espectroscopia de impedancia electroquímica, se propone un circuito eléctrico, como el mostrado en la figura 2.5, con el objetivo de analizar el comportamiento del medio efectivo de una forma representativa a partir de un modelo matemático. Por consiguiente, para la muestra M1, el circuito propuesto se ilustra en la figura 4.18, en donde se presenta el paralelo de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y la capacitancia de doble capa (C_{dl}), que está en serie con la resistencia del medio efectivo al paso de la carga

(R_s). Con base en este circuito eléctrico, es posible definir la impedancia como la ecuación 4.1.

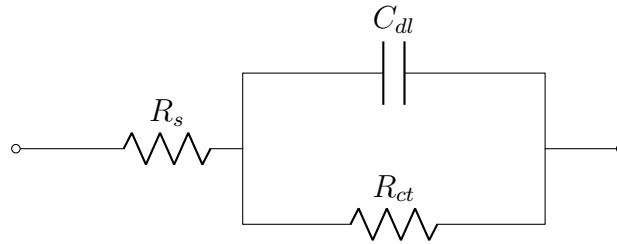


Figura 4.18. Circuito eléctrico propuesto para M1.

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{R_s} + (\mathbf{Z}_{R_{ct}} \parallel \mathbf{Z}_{C_{dl}}) \quad \text{Ec. (4.1)}$$

Donde \mathbf{Z}_{R_s} es la impedancia asociada a la resistencia R_s . $\mathbf{Z}_{R_{ct}}$ corresponde a la impedancia de la resistencia de transferencia de carga R_{ct} . $\mathbf{Z}_{C_{dl}}$ representa la impedancia asociada a la capacitancia de doble capa C_{dl} .

La ecuación 4.1 se puede reescribir como:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{R_s} + \left(\frac{\mathbf{Z}_{R_{ct}} \cdot \mathbf{Z}_{C_{dl}}}{\mathbf{Z}_{R_{ct}} + \mathbf{Z}_{C_{dl}}} \right) \quad \text{Ec. (4.2)}$$

Se sustituyen las expresiones de impedancia de cada elemento, obteniendo:

$$\mathbf{Z} = R_s + \left[\frac{R_{ct} \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_{dl}} \right)}{R_{ct} + \left(\frac{1}{j\omega C_{dl}} \right)} \right]$$

Se desarrolla la expresión contenida entre paréntesis:

$$\mathbf{Z} = R_s + \left(\frac{\frac{R_{ct}}{j\omega C_{dl}}}{R_{ct} + \frac{1}{j\omega C_{dl}}} \right)$$

$$\mathbf{Z} = R_s + \left(\frac{\frac{R_{ct}}{j\omega C_{dl}}}{\frac{R_{ct}j\omega C_{dl} + 1}{j\omega C_{dl}}} \right)$$

Se simplifica la expresión:

$$\mathbf{Z} = R_s + \left(\frac{R_{ct}}{R_{ct}j\omega C_{dl} + 1} \right)$$

Se multiplica por el conjugado para que el número complejo pase al numerador:

$$\begin{aligned} \mathbf{Z} &= R_s + \left(\frac{R_{ct}}{1 + R_{ct}j\omega C_{dl}} \right) \left(\frac{1 - R_{ct}j\omega C_{dl}}{1 - R_{ct}j\omega C_{dl}} \right) \\ \mathbf{Z} &= R_s + \left(\frac{R_{ct} - j\omega C_{dl}R_{ct}^2}{1^2 - j\omega C_{dl}R_{ct} + j\omega C_{dl}R_{ct} - (j\omega C_{dl}R_{ct})^2} \right) \\ \mathbf{Z} &= R_s + \left(\frac{R_{ct} - j\omega C_{dl}R_{ct}^2}{1 + (\omega C_{dl}R_{ct})^2} \right) \end{aligned}$$

Finalmente, al separar la ecuación en su parte real y en su parte imaginaria, se obtiene:

$$\mathbf{Z} = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega C_{dl}R_{ct})^2} - j \frac{\omega C_{dl}R_{ct}^2}{1 + (\omega C_{dl}R_{ct})^2} \quad \text{Ec. (4.3)}$$

Donde $\omega = 2\pi f$ y f es la frecuencia.

Sin embargo, al momento de proponer los valores de las variables de la ecuación 4.3, fue necesario agregar una rama en serie de un paralelo RC para ajustar el modelo matemático a la respuesta experimental. Por lo tanto, el circuito propuesto con dicho ajuste se muestra en la figura 4.19.

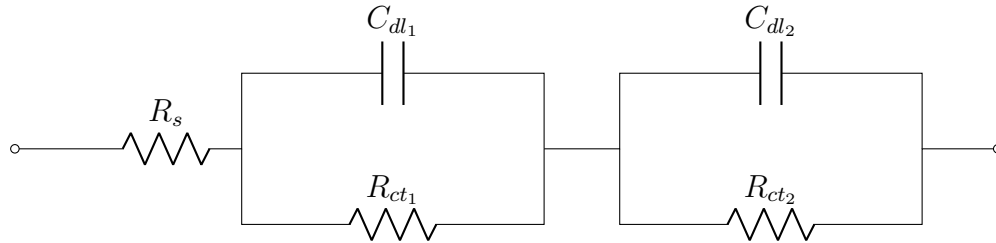


Figura 4.19. Circuito eléctrico propuesto para M1 con los ajustes experimentales.

Asimismo, la ecuación de la impedancia total se modificó, lo cual condujo a la ecuación 4.4, cuya forma equivalente en parte real e imaginaria se muestra en la ecuación 4.5.

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{R_s} + \left(\mathbf{Z}_{R_{ct1}} \parallel \mathbf{Z}_{C_{dl1}} \right) + \left(\mathbf{Z}_{R_{ct2}} \parallel \mathbf{Z}_{C_{dl2}} \right) \quad \text{Ec. (4.4)}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{Z} &= R_s + \frac{R_{ct1}}{1 + (\omega C_{dl1}R_{ct1})^2} + \frac{R_{ct2}}{1 + (\omega C_{dl2}R_{ct2})^2} \\ &\quad - j \left(\frac{\omega C_{dl1}R_{ct1}^2}{1 + (\omega C_{dl1}R_{ct1})^2} + \frac{\omega C_{dl2}R_{ct2}^2}{1 + (\omega C_{dl2}R_{ct2})^2} \right) \quad \text{Ec. (4.5)} \end{aligned}$$

Donde Z_{R_s} es la impedancia asociada a la resistencia R_s . $Z_{R_{ct1}}$ y $Z_{R_{ct2}}$ corresponden a las impedancias de las resistencias de transferencia de carga R_{ct1} y R_{ct2} , respectivamente. $Z_{C_{dl1}}$ y $Z_{C_{dl2}}$ representan las impedancias asociadas a las capacitancias de doble capa C_{dl1} y C_{dl2} . Además, $\omega = 2\pi f$ y f es la frecuencia.

Por otro lado, las muestras restantes presentaron un semicírculo pequeño al comienzo de la gráfica. Dado que cada semicírculo es representado por el paralelo de una resistencia y un capacitor, se agregará un paralelo más al circuito de la figura 4.18. No obstante, los resultados experimentales demostraron que la respuesta no fue la de dos semicírculos sino la combinación de un semicírculo y una semielipse. Para solucionar esto, se añade un tercer paralelo para disminuir la capacitancia manteniendo la resistencia. Con lo anterior, se propone el circuito de la figura 4.20.

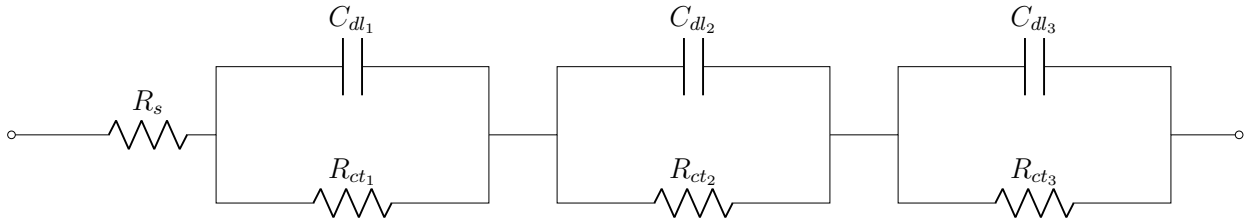


Figura 4.20. Circuito eléctrico propuesto para las muestras restantes.

La impedancia total de este circuito estaría dada por la ecuación 4.6, la cual, expresada en parte real e imaginaria, se presenta en la ecuación 4.7.

$$Z = Z_{R_s} + \left(Z_{R_{ct1}} \parallel Z_{C_{dl1}} \right) + \left(Z_{R_{ct2}} \parallel Z_{C_{dl2}} \right) + \left(Z_{R_{ct3}} \parallel Z_{C_{dl3}} \right) \quad \text{Ec. (4.6)}$$

$$Z = R_s + \frac{R_{ct1}}{1 + (\omega C_{dl1} R_{ct1})^2} + \frac{R_{ct2}}{1 + (\omega C_{dl2} R_{ct2})^2} + \frac{R_{ct3}}{1 + (\omega C_{dl3} R_{ct3})^2} - j \left(\frac{\omega C_{dl1} R_{ct1}^2}{1 + (\omega C_{dl1} R_{ct1})^2} + \frac{\omega C_{dl2} R_{ct2}^2}{1 + (\omega C_{dl2} R_{ct2})^2} + \frac{\omega C_{dl3} R_{ct3}^2}{1 + (\omega C_{dl3} R_{ct3})^2} \right) \quad \text{Ec. (4.7)}$$

Donde Z_{R_s} es la impedancia asociada a la resistencia R_s . $Z_{R_{ct1}}$, $Z_{R_{ct2}}$ y $Z_{R_{ct3}}$ corresponden a las impedancias de las resistencias de transferencia de carga R_{ct1} , R_{ct2} y R_{ct3} , respectivamente. $Z_{C_{dl1}}$, $Z_{C_{dl2}}$ y $Z_{C_{dl3}}$ representan las impedancias asociadas a las capacitancias de doble capa C_{dl1} , C_{dl2} y C_{dl3} . Además, $\omega = 2\pi f$ y f es la frecuencia.

Una vez propuestos los circuitos de las figuras 4.19 y 4.20, se desarrolló un código de programación en MATLAB para estimar los valores de resistencias y capacitores, y así obtener la respuesta gráfica para cada muestra y compararla con la respuesta experimental. El código de MATLAB se encuentra en el apéndice C.

4.6.1 Comparación entre el modelo teórico y los resultados experimentales

Una vez desarrollados los códigos, se estimaron los parámetros de cada componente tomando como base los datos experimentales y ajustándolos hasta obtener curvas semejantes a las gráficas experimentales. Los valores propuestos por cada muestra se visualizan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Parámetros propuestos para los modelos eléctricos de cada muestra.

Polímero	Muestra	R_s (Ω)	C_{dl1} (nF)	R_{ct1} ($k\Omega$)	C_{dl2} (nF)	R_{ct2} ($k\Omega$)	C_{dl3} (nF)	R_{ct3} ($k\Omega$)
Polianilina	M1	10	27.5	53.5	4	53.5	-	-
	MI1	10	14.4	14.48	0.5	1.05	3	14.48
	MI3	10	25	2.05	2	0.38	4	2.05
	MI5	10	40	5.5	1.3	1.07	10.5	5.5
Polipirrol	M2	10	100.5	5.1	7.5	0.5	19.5	5.1
	MD2	10	11.9	5.09	1	0.868	2.09	5.09
	MD4	10	10.7	10.6	0.7	0.825	1.7	10.6
	MD6	10	2.7	8.7	0.75	0.861	10.5	8.7

Como resultado de lo anterior, se realizó la comparación entre el modelo teórico y el resultado experimental en una gráfica por muestra. La gráfica que mejor se ajusta corresponde a MI5 se muestra en la figura 4.21, mientras que las restantes se muestran en el apéndice D.

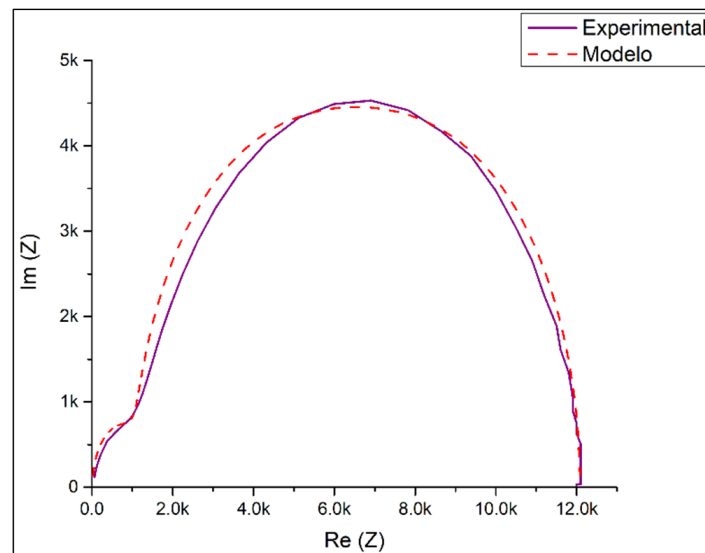


Figura 4.21. Gráfica de la comparación entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MI5.

Al comparar la tabla 4.4 con la tabla 4.2 se observa que el modelo teórico realizado requirió valores similares con el mismo orden de magnitud que el resultado experimental. Además, la figura 4.21 muestra cómo se ajusta el resultado teórico al experimental, lo que sugiere que la aproximación con componentes ideales fue adecuada. Asimismo, añadir más circuitos

paralelos al modelo clásico, mencionado en la sección 2.7, posiblemente se deba a las interfaces que presenta el material y que se han detallado en las secciones anteriores de este capítulo. En la figura 4.22 se representa visualmente la propuesta de las interfaces correspondientes con respecto a cada parte del circuito eléctrico de la figura 4.20.

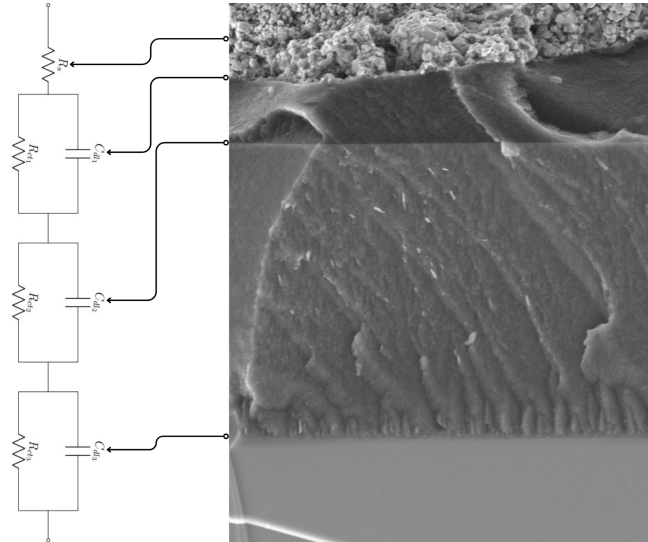


Figura 4.22. Representación grafica de la correspondencia de interfaces en el medio efectivo y el circuito electrónico.

Por último, es importante resaltar que los dos modelos eléctricos propuestos en este trabajo se basaron en elementos ideales, como resistencias y capacitores. Sin embargo, las respuestas de las muestras no fueron ideales, como la semielipse en lugar del semicírculo, lo cual generó la necesidad de adaptar el modelo clásico añadiendo circuitos equivalentes en paralelo. El resultado de lo anterior es una respuesta muy cercana a la experimental, pero con algunas diferencias, las cuales sugieren la existencia de elementos no contemplados en el modelo, probablemente no ideales que modelen con mayor exactitud las respuestas de las muestras de este trabajo.

Capítulo 5

Conclusiones

La presente tesis realizó la fabricación de un medio efectivo de SiP y polímeros conductores (polianilina y polipirrol) que fueron caracterizados de forma eléctrica y morfológica. El trabajo evidencia que el medio efectivo tiene una respuesta eléctrica adecuada en la conducción eléctrica y en el almacenamiento de energía. Las diferentes caracterizaciones realizadas demostraron que:

- A través de la gravimetría se obtuvo una diferencia de peso entre las muestras infiltradas y no infiltradas que confirmó la presencia de los polímeros. Sin embargo, la diferencia de peso fue tan pequeña, lo que indicaría que los polímeros no se infiltraron adecuadamente. Se considera que esto se debe a dos escenarios: el tamaño de los poros, que provoca que no se impregne el polímero y la concentración del polímero, debido a que la longitud de las cadenas sea mayor al diámetro del poro. De estos resultados de gravimetría, la muestra M3 fue la mejor infiltrada, en este caso con la polianilina, al presentar una mayor diferencia de peso.
- Las muestras con polímeros infiltrados generaron un aumento significativo en la impedancia capacitiva, lo que confirma una mejora en sus propiedades eléctricas, especialmente en la capacitancia. Siendo las muestras infiltradas con polipirrol las que exhibieron una mejor respuesta en general, ya que además, el comportamiento de las curvas en estas gráficas fue más apegado a lo esperado que la polianilina. Estos resultados fueron obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica donde se obtuvieron las gráficas de Nyquist de las muestras.

El contacto entre la plata y el silicio llega a ser importante, ya que genera en la mayoría de las muestras un efecto rectificante que afecta la respuesta eléctrica, aunque se sugiere que este contacto puede generar un pequeño aumento en la capacitancia de la muestra, la concentración del polímero infiltrado influye directamente en las propiedades eléctricas, teniendo un mejor comportamiento en estos resultados, las muestras infiltradas con polipirrol. En general, las propiedades eléctricas de las muestras dependen del polímero y su concentración, así como de las características del contacto eléctrico entre la plata y el sustrato.

-
- Resultados obtenidos por voltamperometría cíclica evidenciaron que las muestras infiltradas generaron un aumento en la corriente del sustrato, lo que confirma una mejora en la conductividad. Sin embargo, la asimetría en las curvas de las muestras fue algo que siguió presente indicando que los polímeros no mejoraron la reversibilidad.

La concentración de polímero infiltrado influyó en las propiedades eléctricas, siendo el polipirrol el que muestra mejores resultados en los voltamogramas, teniendo una curva más simétrica y con una pequeña histeresis en comparación a la polianilina. Estos resultados, al igual que los obtenidos en las gráficas de Nyquist, mostraron que el polipirrol presenta un comportamiento más favorable, posiblemente a su estructura ramificada que permite una mejor adherencia al SiP. Sin embargo, la poca (o nula en algunas ocasiones) histéresis en las muestras infiltradas con ambos polímeros indica una capacidad de almacenamiento de carga baja y, casi nula en algunos casos, lo que sugiere que la infiltración fue incompleta y que parte importante del polímero permaneció en la superficie del poro.

- Mediante las curvas I-V se demostró que las muestras infiltradas con los polímeros tuvieron un aumento en la conductividad del sustrato, manifestado por un cambio de pendiente en la curva I-V a partir de cierto voltaje. Lo anterior indica que la presencia del polímero mejora la conductividad eléctrica, además, cada barrido realizado en la medición contó con una mayor corriente, lo que confirmó la presencia de carga, aunque mínima, probablemente debido a que parte del polímero se quedó en la superficie de los poros sin una infiltración profunda, limitando el almacenamiento de carga.

Con un cambio de escalas realizadas a las gráficas de curvas I-V, se pudo apreciar mejor la contribución de las interfaces metal/silicio y silicio/silicio poroso de las muestras. Estas interfaces generan zonas de carga espacial, dando lugar a un efecto de corriente limitada por carga espacial (SCLC), el cual posiblemente podría ser el mayor responsable de la capacidad de almacenamiento detectada.

- Imágenes obtenidas en SEM evidenciaron la morfología porosa de la muestra (M9, sin polímeros conductores), con una profundidad de poro de 9.3 micrómetros aproximadamente. Así también, se evidenció la infiltración del polímero en los poros de las muestras (MI5, con polímero conductor) y se observó que parte importante del polímero quedó en la superficie de la muestra, reafirmando las observaciones hechas en la caracterización eléctrica.
- La caracterización espectroscópica de impedancia electroquímica permitió realizar un modelo teórico eléctrico para analizar el comportamiento de las muestras de una forma representativa a partir de un modelo matemático. El modelo realizado se ajustó adecuadamente a los resultados de las muestras. Sin embargo, se encuentran diferencias entre las curvas debido a que se modelaron componentes ideales, ignorando los componentes no ideales. Los valores de los parámetros obtenidos y los experimentales, aunque no tuvieron los mismos valores, el orden de magnitud fueron los mismos. Lo anterior confirma que existen elementos no ideales los cuales no fueron considerados. El modelo teórico permitió tener el conocimiento del comportamiento de las distintas interfaces presentes en las muestras.

Por lo tanto, en este trabajo se concluye que el medio efectivo de silicio poroso/polímero

conductor obtenido mejora las propiedades eléctricas del silicio y permite el almacenamiento de carga. Sin embargo, las mejoras son pequeñas y pueden optimizarse mediante la modificación de los parámetros involucrados en la formación del medio efectivo, lo que da pie a trabajos futuros.

Trabajo Futuro

En este trabajo se reportó la infiltración de polímeros conductores en el silicio poroso, el cual no llegó a ser completa, lo que muy posiblemente limitó el aprovechamiento de sus propiedades eléctricas. Por lo que se recomienda mejorar los parámetros en la anodización eléctrica para obtener poros con un mayor diámetro, así como explorar otras técnicas de infiltración y de metalización.

Por otra parte, para comprender mejor el comportamiento eléctrico, podrían incluirse caracterizaciones adicionales como medidas de capacitancia específica. Asimismo, sería interesante evaluar el comportamiento de otros polímeros conductores o de distintas concentraciones conociendo la longitud de las cadenas poliméricas.

Sin duda, estos medios efectivos de SiP/polímeros conductores podrían explorarse en aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía, que permitan el avance en el diseño de materiales funcionales basados en silicio poroso, con un mayor control sobre sus propiedades eléctricas y su potencial en aplicaciones tecnológicas.

Bibliografía

- [1] L. M. Atienza Serna, *El Almacenamiento de Energía Eléctrica*, Estudios de Economía Aplicada, vol. 29, n^o 2, pp. 449-466, 2011.
- [2] J. Mírez Tarrillo, *Sistemas de Almacenamiento de Energía*, XIX Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XIX- SPES), 2012.
- [3] H. N. Heme, M. S. N. Alif, S. S. M. Rahat y S. B. Shuchi, *Recent progress in polyaniline composites for high capacity energy storage: a review*, Journal of Energy Storage, 2021.
- [4] G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao y Y. Cui, *Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors*, Nano Energy, vol. 2, n^o 2, pp. 213-234, 2013.
- [5] M. Zarrar Khan, I. Hussain Gul, H. Anwar, S. Ameer, A. Nawaz Khan, A. Ahsan Khurram, K. Nadeem y M. Mumtaz, *Massive dielectric properties enhancement of MWC-NTs/CoFe₂O₄ nanohybrid for super capacitor applications*, Journal of Magnetism and Magnetic Material, 2016.
- [6] D. C. Uvindra Sirimanne, N. Kularatna y N. Arawwawala, *Electrical Performance of Current Commercial Supercapacitors*, electronics, 2023.
- [7] A. S. Elwakil, A. G. Radwan, T. J. Freeborn, A. Allagui, B. J. Maundy y M. Fouda, *Low-voltage commercial super-capacitor response to periodic linear-with-time current excitation: a case study*, IET Circuits, Devices & Systems, 2017.
- [8] O. Veneri, C. Capasso y S. Patalano, *Experimental investigation into the effectiveness of a super-capacitor based hybrid energy storage system for urban commercial vehicles*, Applied Energy, 2017.
- [9] S. R. Mustapa, M. M. Aung y M. Rayung, *Physico-Chemical, Thermal, and Electrochemical Analysis of Solid Polymer Electrolyte from Vegetable Oil-Based Polyurethane*, Polymers, 2021.
- [10] S. E. El-Zohary, M. A. Shenashen, T. Okamoto y M. Haraguchi, *Thin Film Heterostructure based on NanoPolyaniline and Porous Silicon*, 2010.
- [11] A. Nahor, O. Berger, Y. Bardavid, G. Toker, Y. Tamar, L. Reiss, M. Asscher, S. Yitzchaik y A. Sa'ar, *Hybrid structures of porous silicon and conjugated polymers for photovoltaic applications*, Phys. Status Solidi C, 2011.

-
- [12] F. A. Harraz, *Electrochemical Polymerization of Pyrrole into Nanostructured p-Type Porous Silicon*, The Electrochemical Society, 2006.
- [13] D. Aradilla, F. Gao, G. L. Malandrakis, W. Müller-Sebert, P. Gentile, M. Boniface, D. Aldakov, B. Iliev, T. J. S. Schubert y C. E. Nebel, *Designing 3D multi-hierarchical hetero-nanostructures for high performance on-chip hybrid supercapacitors: PEDOT-coated diamond/silicon nanowire electrodes in aprotic ionic liquid*, Applied Materials & Interfaces, 2016.
- [14] F. A. Harraz, *Impregnation of porous silicon with conducting polymers*, Phys. Status Solidi C, 2010.
- [15] L. E. Serrano de la Rosa, *Estudio de las Propiedades Eléctricas de Macromoléculas Biológicas Infiltradas en Si Poroso para su Posible Aplicación en Dispositivos Fotónicos*, 2018.
- [16] M. N. O. Sadiku y A. Charles K., *Fundamentos de circuitos eléctricos*, Quinta Edición ed., D.F.: MCGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V, 2013.
- [17] R. L. Boylestad, *Introducción al análisis de circuitos*, Decimosegunda edición ed., D.F.: PEARSON EDUCACIÓN, 2011, p. 928.
- [18] A. Escobar Mejía y M. Holguín Londoño, *Sistemas de Almacenamiento de Energía y su Aplicación en Energías*, 2011.
- [19] J. Padilla Martínez, R. García Valverde, A. J. Fernández Romero y A. Urbina Yeregui, *Polímeros conductores su papel en un desarrollo energético sostenible*, Barcelona: EDITORIAL REVERTÉ, S. A., 2010.
- [20] D. Rivero Bermúdez, *Sistemas de Almacenamiento de Energía. Baterías*, 2021.
- [21] P. G. Hurtado Solórzano, *Síntesis y Caracterización de Polipirrol con Sustrato de Caucho sobre Fibras de Carbono como Electrodos en un Supercapacitor*, 2021.
- [22] E. F. Méndez, E. V. Arrobo y A. F. Morocho, *Supercapacitores como aporte al desarrollo energético eléctrico, análisis comparativo mediante herramientas computacionales de simulación aplicadas*, Espacios, 2020.
- [23] J. C. Raya Pérez y C. L. Aguirre Mancilla, *El Papel del Silicio en los Organismos y Ecosistemas*, Conciencia Tecnológica, n^o 43, 2012.
- [24] D. Martín Sánchez, *Desarrollo de Biosensores Fotónicos Basados en Membranas de Silicio Poroso*, 2019.
- [25] W. Rivera, C. M. Torres y A. E. Pisso, *Estudio de Silicio Poroso por FTIR*, Revista Colombiana de Física, vol. 34, n^o 1, 2002.
- [26] O. Bisi, . S. Ossicini y L. Pavesi, *Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics*, Surface Science Reports, vol. 38, n^o 1-3, pp. 1-126, 2000.

-
- [27] G. Romero Paredes R., R. Peña-Sierra y G. Castillo-Cabrera, *Fabricación y Caracterización de Diodos Electro-luminiscentes de Silicio Poroso*, Revista Mexicana de Física, vol. 48, pp. 92-99, 2002.
- [28] L. Caham, *Handbook of Porous Silicon*, Springer Reference, 2014.
- [29] L. C. Lasave, G. I. Priano, R. R. Koropecski, F. Battaglini y R. D. Arce, *Desarrollo de Cristales Fotónicos de Silicio Poroso para Diagnóstico Biomédico*, FABICIB, vol. 14, pp. 70-83, 2010.
- [30] Á. A. Torres Rosales, *Fabricación y Caracterización de Microcavidades Ópticas de Silicio Poroso*, 2019.
- [31] U. Nogal, J. C. Sánchez-Nájera, N. Hernández-Oliva, L. Luviano, A. Rojas, J. Hernández-Wong, J. B. Rojas-Trigos, E. Marín y A. Calderón, *Silicio Poroso, Elaboración, Formación y Aplicaciones*, Latin-American Journal of Physics Education, vol. 17, 2023.
- [32] R. R. Koropecski y J. A. Schmidt, *Evolución Fotoinducida de la Luminiscencia en Silicio Poroso*, ANALES AFA, vol. 15, 2003.
- [33] J. Pardillas Arias, *Síntesis y Caracterización de Polímeros Conductores Basados en Anilinas y su Aplicación en Electrocatalisis*, 2007.
- [34] K. G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [35] L. Bolaños Ch. y L. X. Alvarez, *Polímeros Conductores: Aplicaciones en Celdas Fotovoltaicas y Dispositivos Electrónicos*, Ciencia y Tecnología, vol. 34, n^o 1, 2018.
- [36] Y. Huang , H. Li, Z. Wang, M. Zhu, Z. Pei, Q. Xue, Y. Huang y C. Zhi, *Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor*, Nano Energy, vol. 22, pp. 422-438, 2016.
- [37] M. Diaz, A. Rojas, E. Vera y M. Cortes, *Síntesis Química y Caracterización Eléctrica de Polímeros Conductores a Partir de Pirrol*, Revista Colombiana de Física, vol. 37, n^o 2, 2005.
- [38] G. Inzelt, *Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry*, Springer, 2012.
- [39] P. Jiménez Manero, *Materiales Nanoestructurados Basados en Polianilina, Nanotubos de Carbono y Grafeno*, 2011.
- [40] H. Wang, J. Lin y Z. X. Shen, *Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion*, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, vol. 1, n^o 3, pp. 225-255, 2016.
- [41] M. Palacios Bonilla, *Síntesis y Caracterización de Polianilina*, 2018.
- [42] S. Bhadra, D. Khastgir, . N. K. Singha y J. H. Lee, *Progress in preparation, processing and applications of polyaniline*, Progress in Polymer Science, vol. 34, n^o 8, pp. 793-810, 2009.

-
- [43] E. Flores B., *Voltametría Cíclica: La Espectroscopia Electroquímica Parte 1*, Revista de Química, vol. IX, n^o 2, 1995.
- [44] A. Huanosta Tera, *Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis*, 1995.
- [45] N. Ramírez, A. Regueiro, O. Arias y R. Contreras, *Electrochemical impedance spectroscopy: An effective tool for a fast microbiological diagnosis*, Biotecnología Aplicada, vol. 26, n^o 1, pp. 72-78, 2009.
- [46] BX. Zhang, X. Zhang, X. Sun, Y. An, S. Song, C. Li, K. Wang, F. Su, C.-M. Chen, F. Liu, Z.-S. Wu y Y. Ma, *Electrochemical impedance spectroscopy study of lithium-ion capacitors: Modeling and capacity fading mechanism*, Journal of Power Sources, vol. 488, n^o 15, 2021.
- [47] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, JOHN WILEY & SONS, INC., 2001.
- [48] P. Vadhva, J. Hu, M. J. Johnson, R. Stocker, M. Braglia, D. J. L. Brett y A. J. E. Rettie, *Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook*, ChemElectroChem, vol. 8, n^o 11, pp. 1930-1947, 2021.
- [49] R. L. Boylestad y L. Nashelsky, *Electrónica: Teoría de Circuitos y Dispositivos Electrónicos*, PEARSON EDUCACIÓN, 2009.
- [50] F. Önder, E. B. Önder y M. Oğur, *Determination of Diode Characteristics by Using Arduino*, THE PHYSICS TEACHER, vol. 57, 2019.
- [51] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors An Introduction Including Nanophysics and Applications*, Springer, 2015.
- [52] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*, McGraw-Hill, 2012.
- [53] D. Albarracín Sepúlveda, . J. E. Plazas Tarache y J. Maca Sosa, *Trazador de curvas para transistores BJT de baja potencia, de La praxis en la ingeniería y su aporte al desarrollo regional*, Unisangil, 2020, pp. 92-94.
- [54] Tektronix, *4200A-SCS Parameter Analyzer Datasheet*, 04 junio 2024. [En línea]. Available: <https://www.tek.com/en/datasheet/4200a-scs-parameter-analyzer>. [Último acceso: 15 junio 2024].
- [55] K. T. EMEAI, *designspark*, 12 junio 2018. [En línea]. Available: <https://www.rs-online.com/designspark/how-to-use-an-oscilloscope-as-a-curve-tracer>. [Último acceso: 15 junio 2024].
- [56] N. Alfaraj, *Characterization of red, blue and green light-emitting diodes*, 2017.
- [57] B. Stoeckly, *The capacitance of degenerate-semiconductor Schottky barriers at low temperatures*, Applied Physics Letters, vol. 36, n^o 384, 1980.

-
- [58] I. Nicoleta Bratosin, P. Varasteanu, C. Romanitan, A. Bujor, O. Tutunaru, A. Radoi y M. Kusko, *In-Depth Analysis of Porous Si Electrodes for Supercapacitors*, The journal of physical chemistry, vol. 125, pp. 6043-6054, 2021.
- [59] F. S. Husairi, J. Rouhi, K. A. Eswar, A. Z. Zainurul, M. Rusop y S. Abdullah, *Electrochemical impedance spectroscopy analysis of porous silicon prepared by photo-electrochemical etching: current density effect*, Applied Physics A Materials Science & Processing, 2014.
- [60] C. Betty, *Highly sensitive capacitive immunosensor based on porous silicon-polyaniline structure: Bias dependence on specificity*, Biosensors and Bioelectronics, vol. 25, n^o 2, pp. 338-343, 2009.
- [61] T. Matencio, J. M. Pernaut y E. Vieil, *Analysis of Hysteresis Phenomenon as Observed from Voltammetric Data of Conducting Polymers. Part I*, Journal of the Brazilian Chemical Society, vol. 14, n^o 1, 2003.
- [62] M. Tiddia, G. Mula, M. Mascia, E. Sechib y A. Vacca, *Porous silicon-polyaniline hybrid composites synthesized through electroreduction of an aryldiazonium salt: preparation and photocurrent properties*, The Royal Society of Chemistry, vol. 6, 2016.
- [63] A. Andezai y J. O. Iroh, *Polypyrrole Hybrid Nanocomposite Electrode Materials with Outstanding Specific Capacitance*, Energies, vol. 18, n^o 1304, 2025.
- [64] S. P. Zimin, *Classification of Electrical Properties of Porous Silicon*, Semiconductors (Pleiades Publishing Ltd), vol. 34, n^o 3, pp. 353-357, 2000.
- [65] M. Brinkmann, F. Haase, K. Bothe, K. Bittkau, A. Lambertz, W. Duan, K. Ding, H.-P. Sperlich, A. Waltinger y H. Schulte-Huxel, *Impact of the contacting scheme on I-V measurements of metallization-free silicon heterojunction solar cells*, EPJ Photovoltaics, vol. 14, n^o 18, 2023.
- [66] P. Hasan, V. K. Sajith, M. Shahnawaze Ansari, J. Iqbal y A. Alshahrie, *Influence of HF concentration and current density on characteristic morphological features of mesoporous silicon*, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 249, pp. 176-190, 2017.
- [67] J. G. Puente Córdova, E. Reyes Melo y B. López Walle, *Estudio de los mecanismos de conducción eléctrica en películas degradadas de PVB*, Ingenierías, vol. XX, n^o 76, 2017.
- [68] G. Wright, *Mechanisms of space-charge-limited current in solids*, Solid-State Electronics, vol. 2, n^o 2-3, pp. 165-189, 1961.

Apéndice

En esta sección se incluye información complementaria para la interpretación y el análisis de los resultados presentados en el capítulo 4 de esta tesis. El contenido es el siguiente:

Apéndice A. Gráficas de las curvas I–V, que muestran las curvas completas de todas las muestras obtenidas durante la caracterización eléctrica de la sección 4.4.

Apéndice B. Gráficas de las curvas I–V a escala logarítmica, en las cuales se presentan las mismas curvas del apéndice anterior con un cambio en la escala para facilitar su análisis.

Apéndice C. Código de MATLAB del modelo teórico propuesto, que contiene el código utilizado para simular el comportamiento eléctrico de las muestras y estimar valores comparables con los datos experimentales obtenidos en la caracterización EIS de la sección 4.2.

Apéndice D. Comparación entre el modelo y los resultados experimentales, que incluye las gráficas de las muestras para evaluar las similitudes entre las predicciones del modelo teórico y los datos experimentales realizado en la sección 4.6.

Apéndice A

Gráficas de las curvas I-V

Se muestran las 18 gráficas completas del análisis de curvas I-V de la sección 4.4. Las gráficas se encuentran agrupadas en dos categorías: nueve en el barrido de ida y nueve en el barrido de vuelta. En cada categoría, se mantiene el orden de la sección de análisis: la muestra de referencia M9; las muestras con concentraciones iniciales, M1 y M2; por último, las muestras con distintas concentraciones MI1, MI3 y MI5, así como MD2, MD4 y MD6.

A.1 Gráficas del barrido de ida

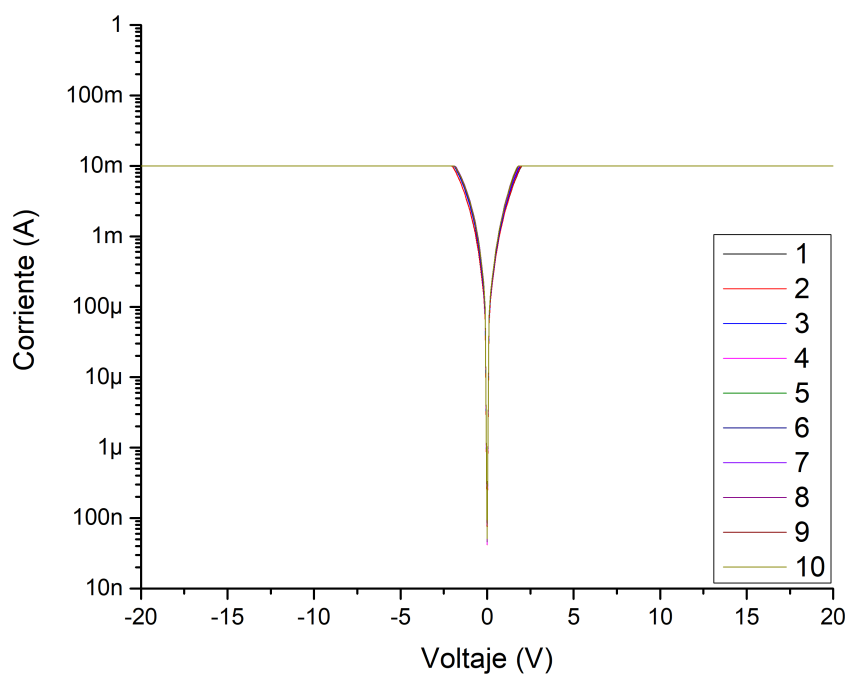


Figura A.1. Curva I-V correspondiente al barrido de ida de M9 (muestra sin polímeros conductores).

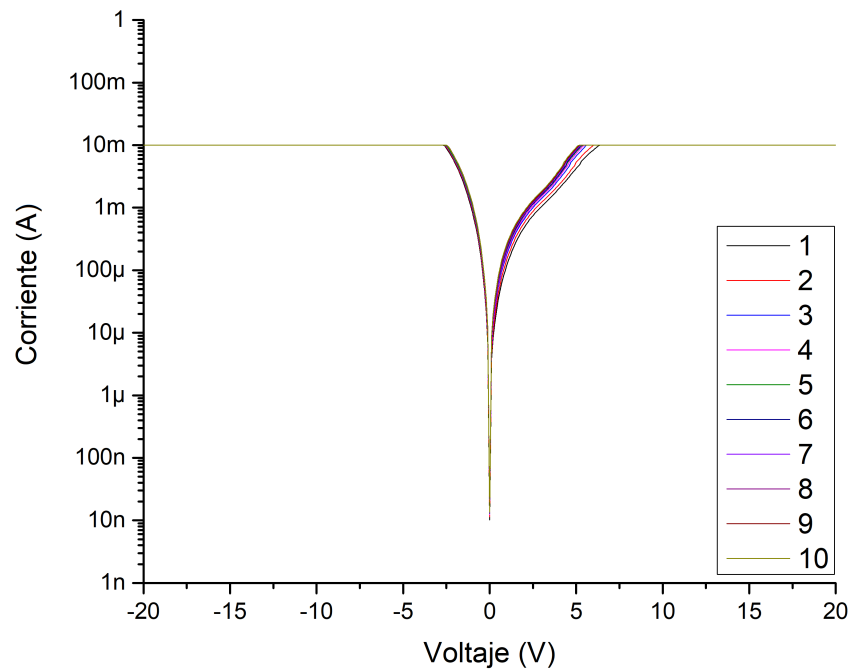


Figura A.2. Curva I-V correspondiente al barrido de ida de M1.

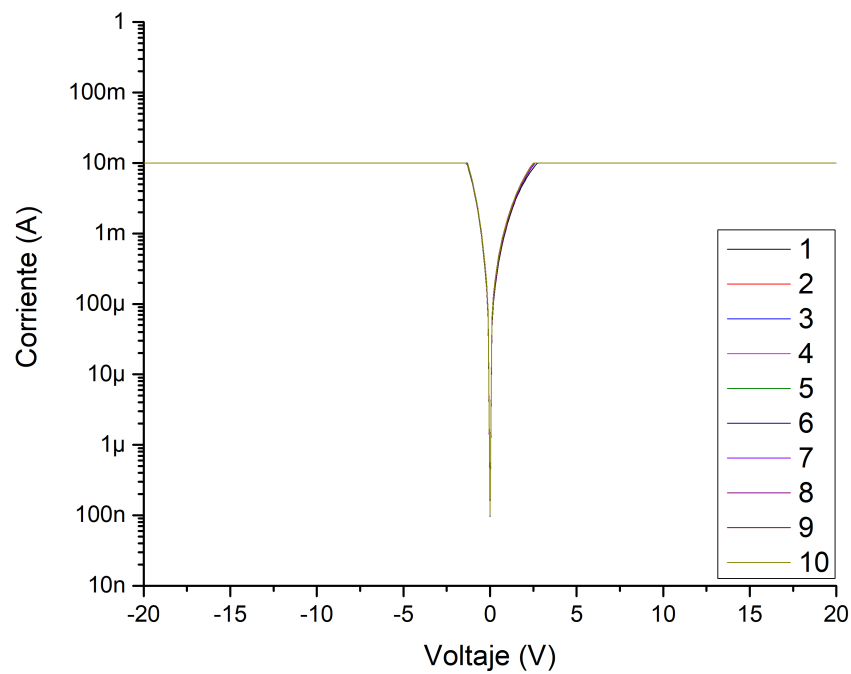


Figura A.3. Curva I-V correspondiente al barrido de ida de M2.

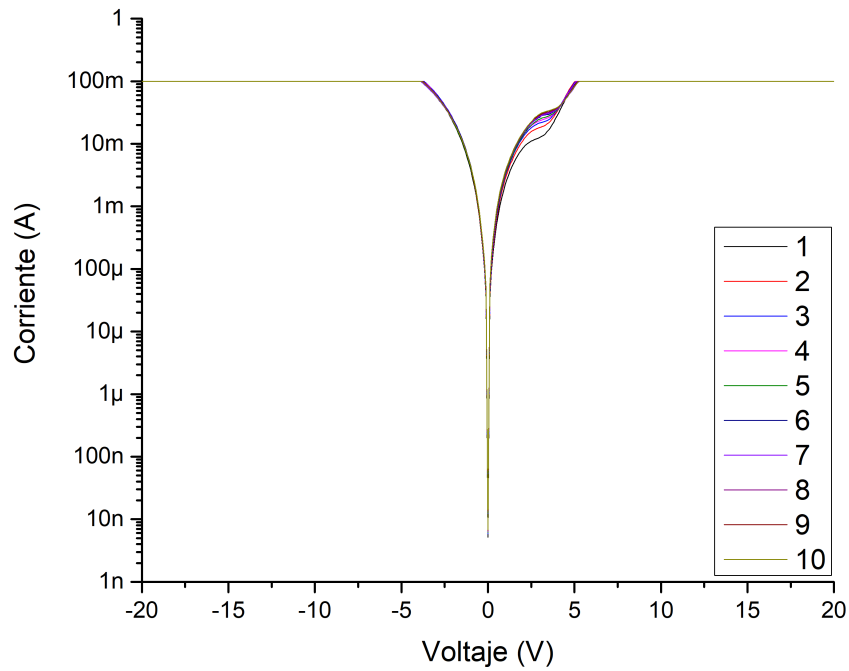


Figura A.4. Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MI1.

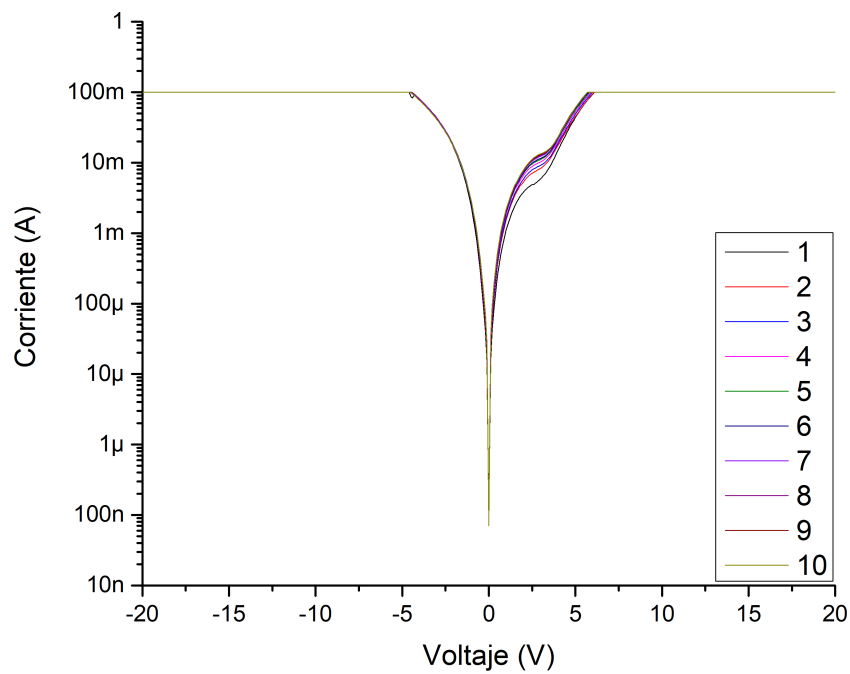


Figura A.5. Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MI3.

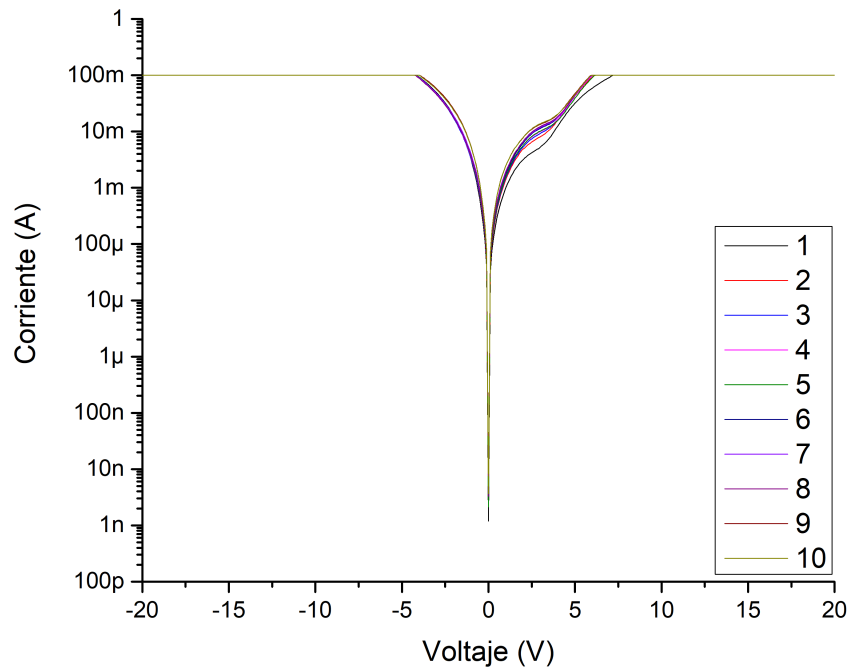


Figura A.6. Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MI5.

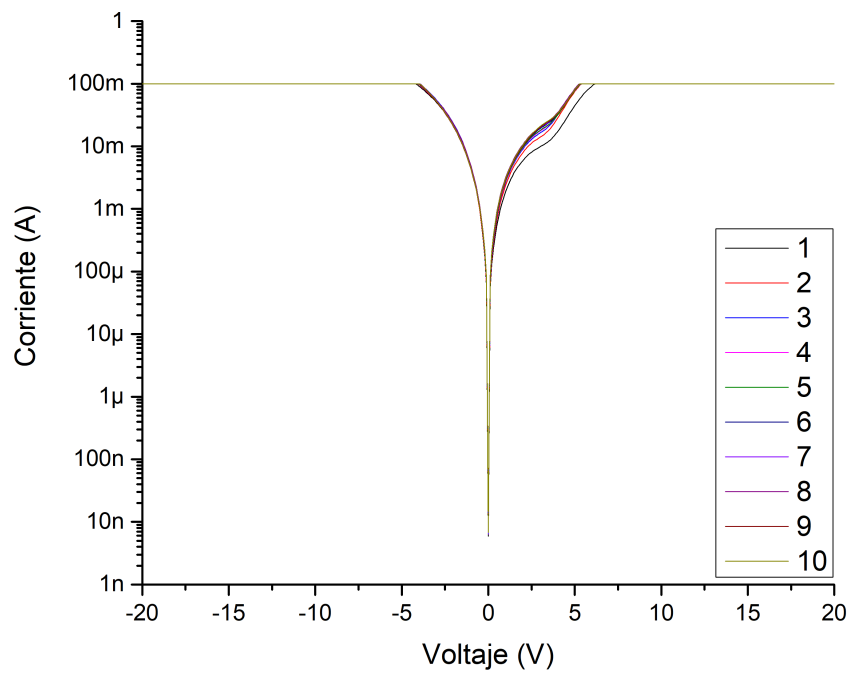


Figura A.7. Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MD2.

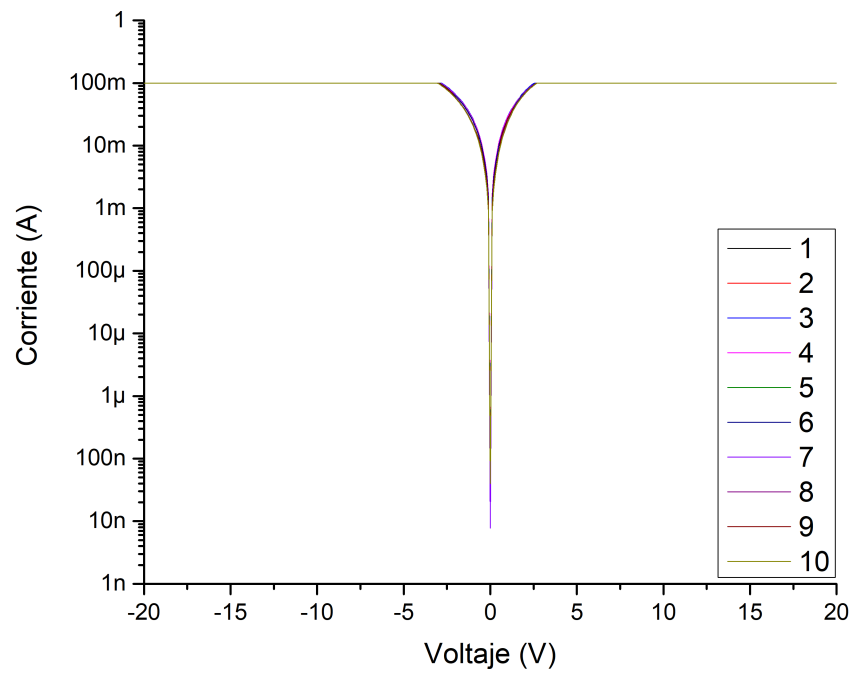


Figura A.8. Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MD4.

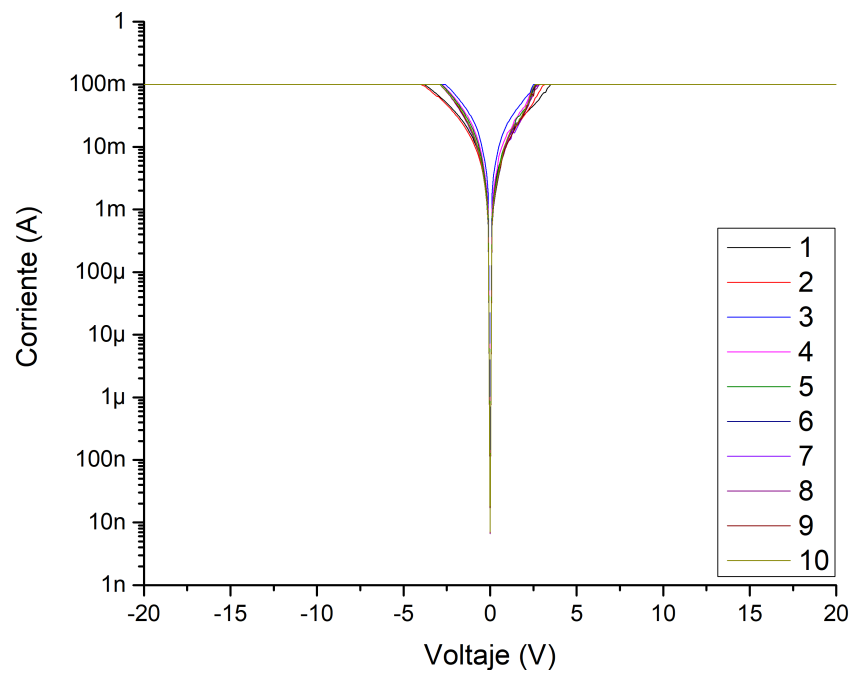


Figura A.9. Curva I-V correspondiente al barrido de ida de MD6.

A.2 Gráficas del barrido de vuelta

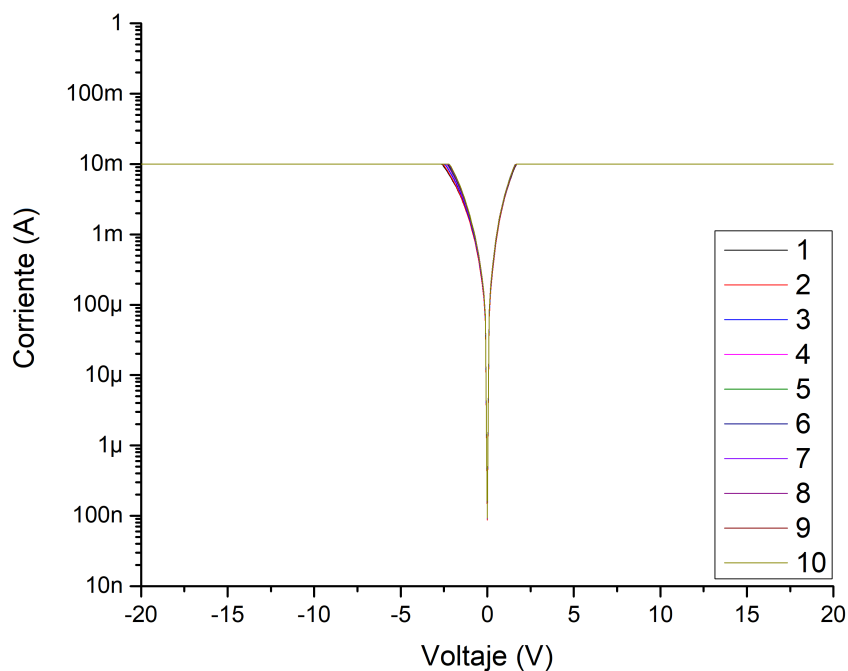


Figura A.10. Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de M9 (muestra sin polímeros conductores).

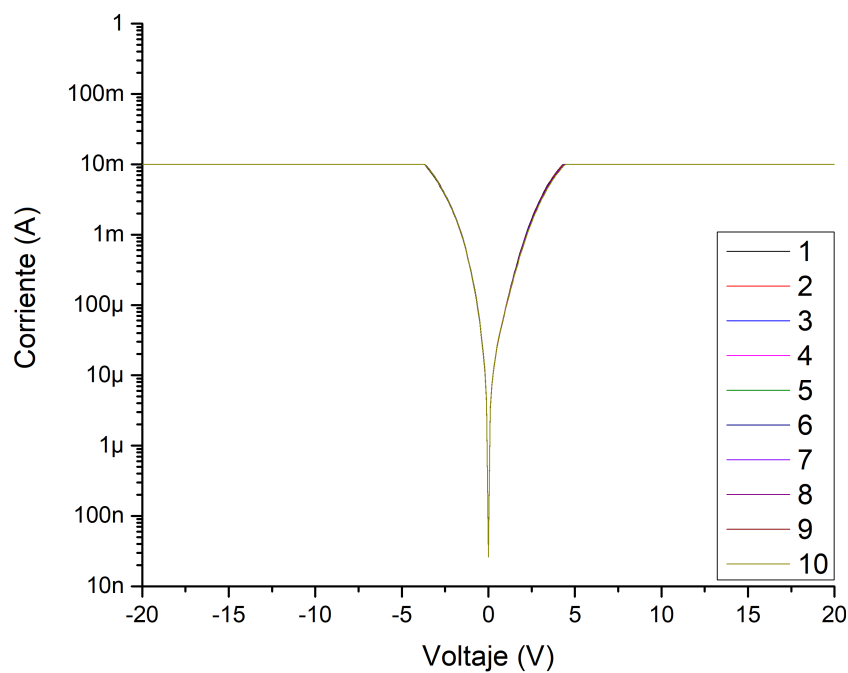


Figura A.11. Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de M1.

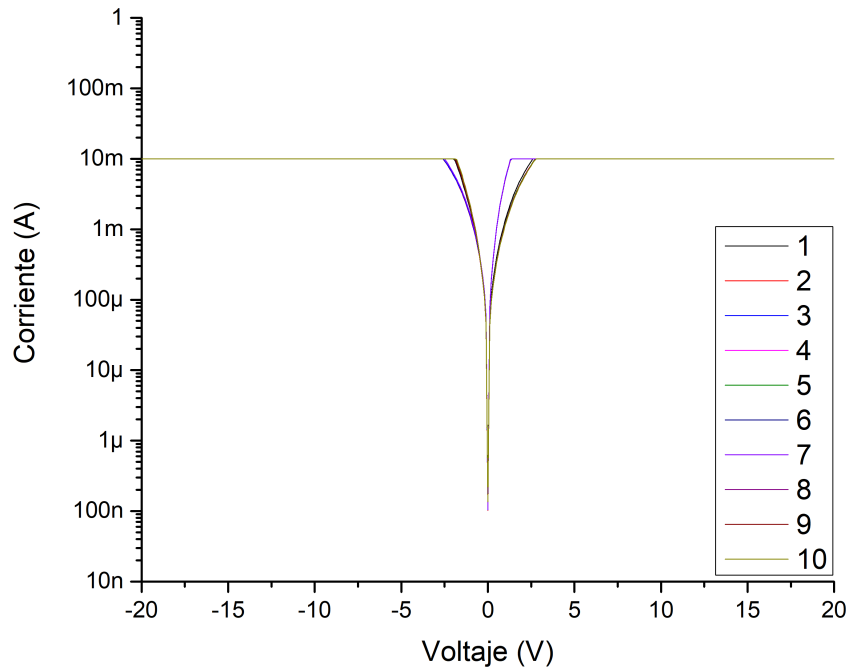


Figura A.12. Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de M2.

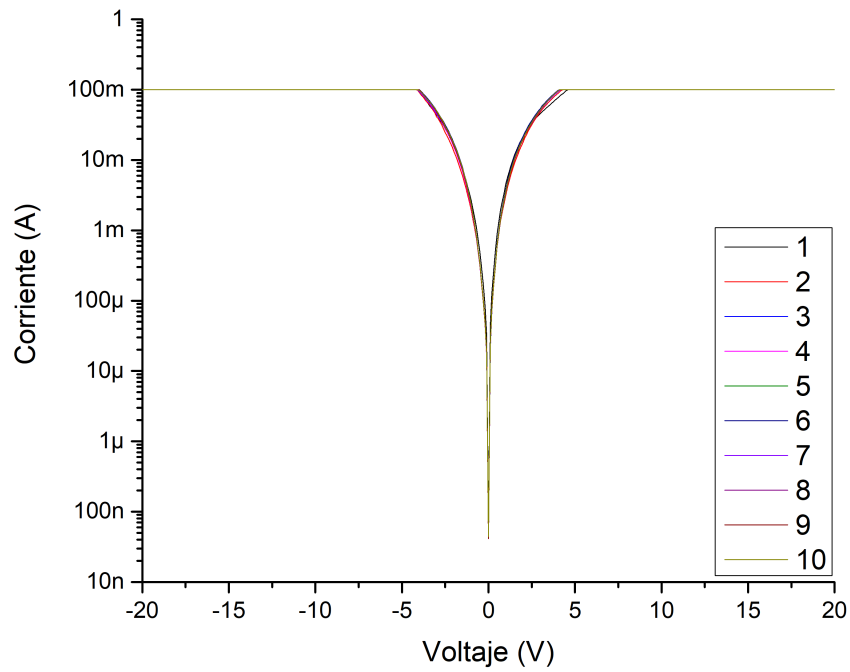


Figura A.13. Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MI1.

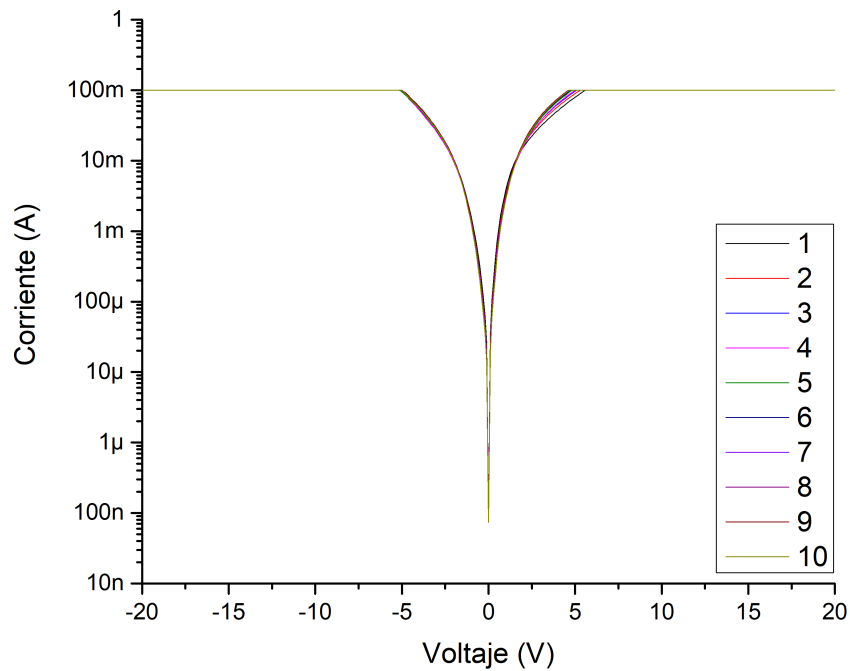


Figura A.14. Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MI3.

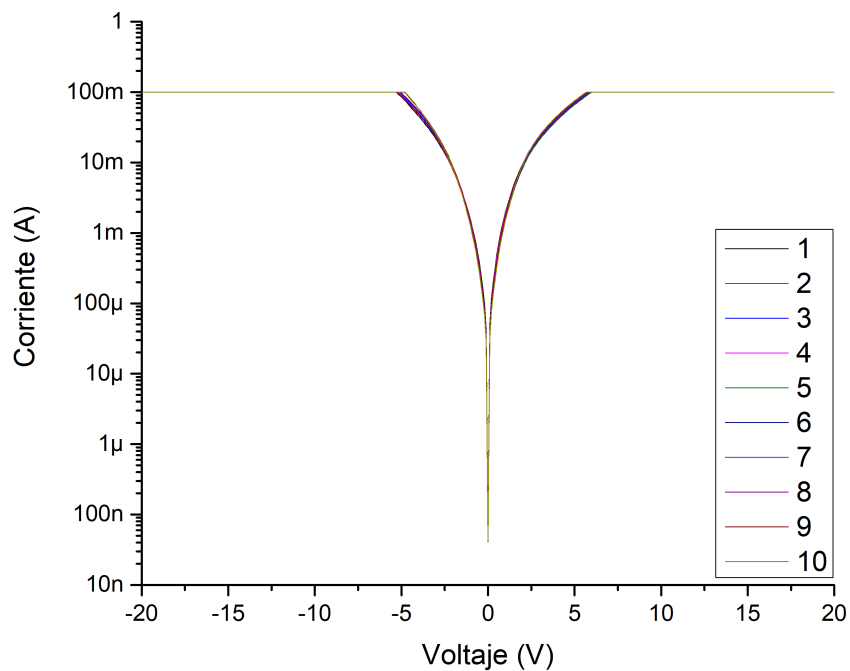


Figura A.15. Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MI5.

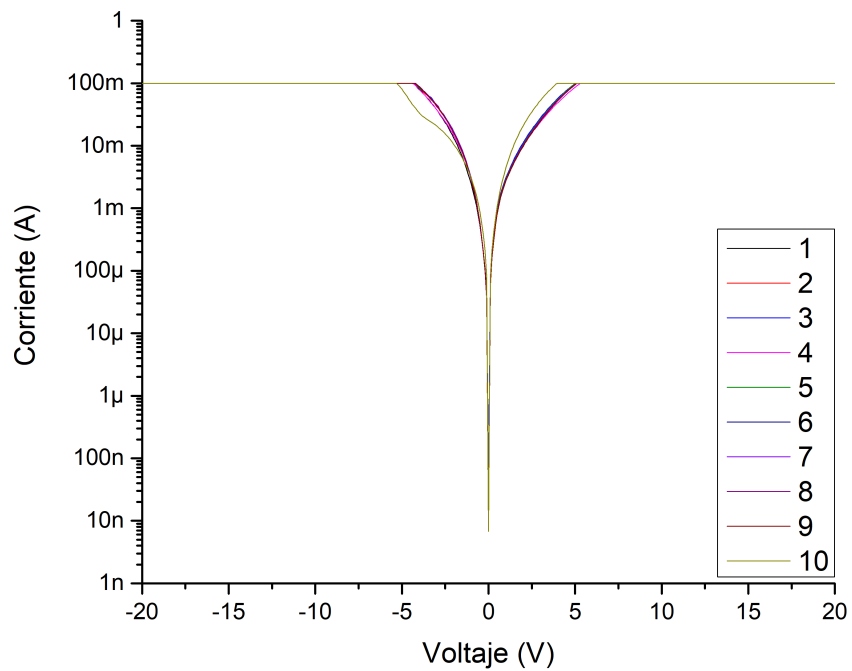


Figura A.16. Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MD2.

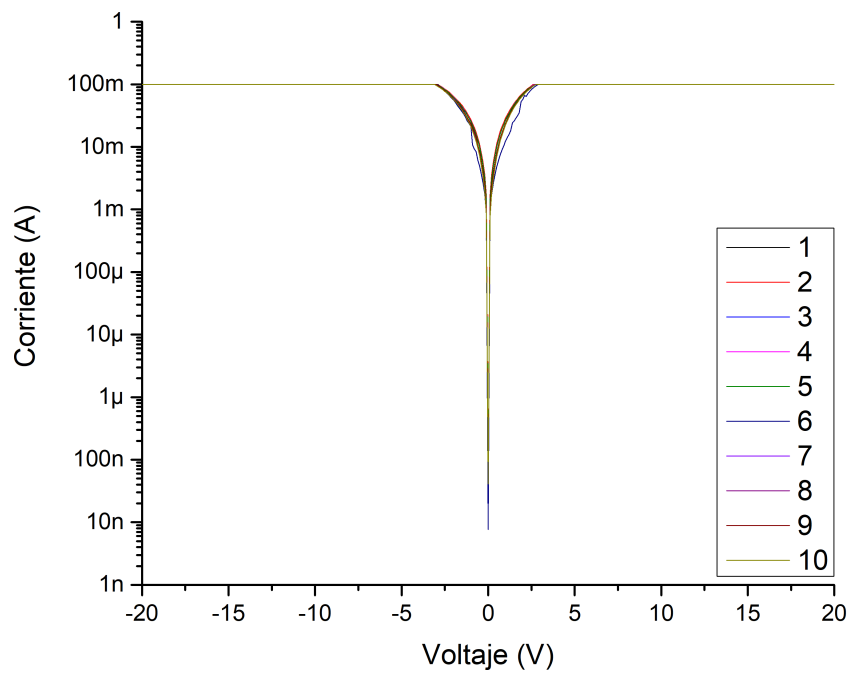


Figura A.17. Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MD4.

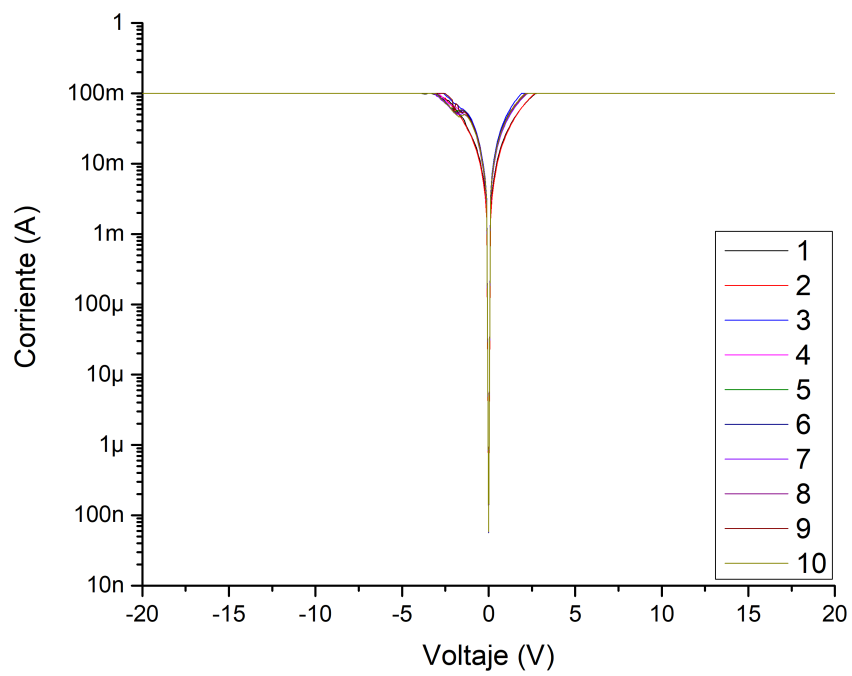


Figura A.18. Curva I-V correspondiente al barrido de vuelta de MD6.

Apéndice B

Gráficas de las curvas I-V a escala logarítmica

Se muestran las 18 gráficas completas del análisis de curvas I-V en escala logarítmica de la sección 4.4. Las gráficas se encuentran agrupadas en dos categorías: nueve en el barrido de ida y nueve en el barrido de vuelta. En cada categoría, se mantiene el orden de la sección de análisis: la muestra de referencia M9; las muestras con concentraciones iniciales, M1 y M2; por último, las muestras con distintas concentraciones MI1, MI3 y MI5, así como MD2, MD4 y MD6.

B.1 Gráficas del barrido de ida

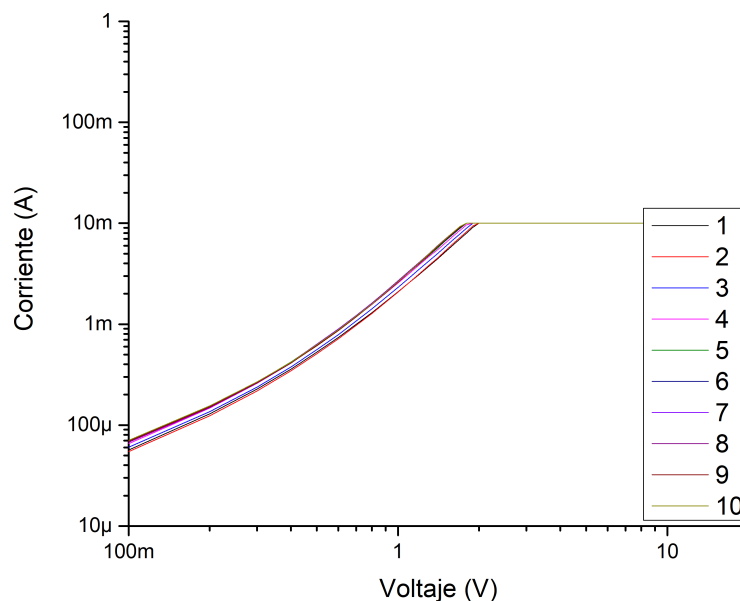


Figura B.1. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra M9 (muestra sin polímeros conductores).

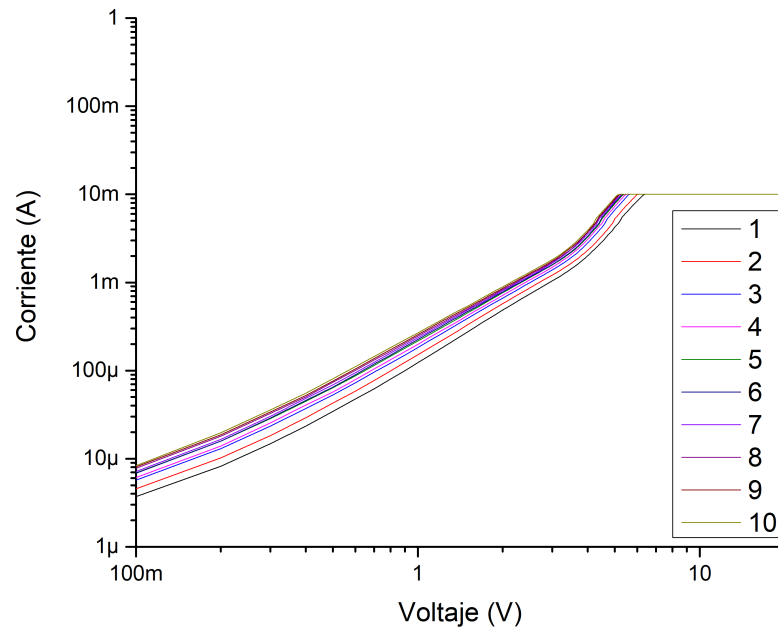


Figura B.2. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra M1.

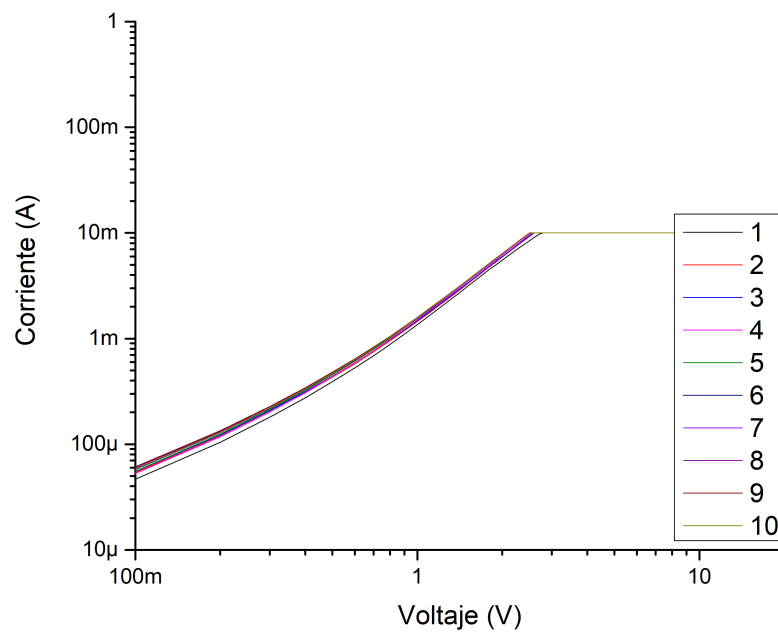


Figura B.3. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra M2.

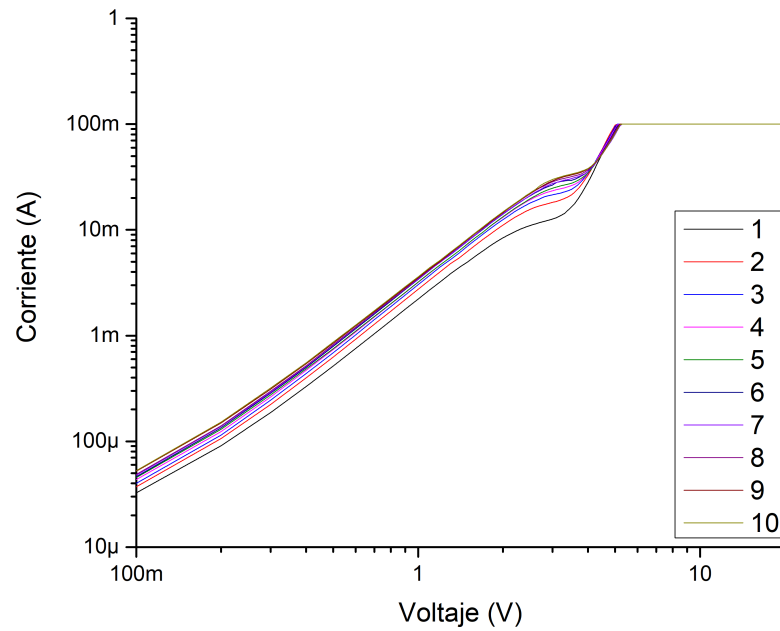


Figura B.4. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra MI1.

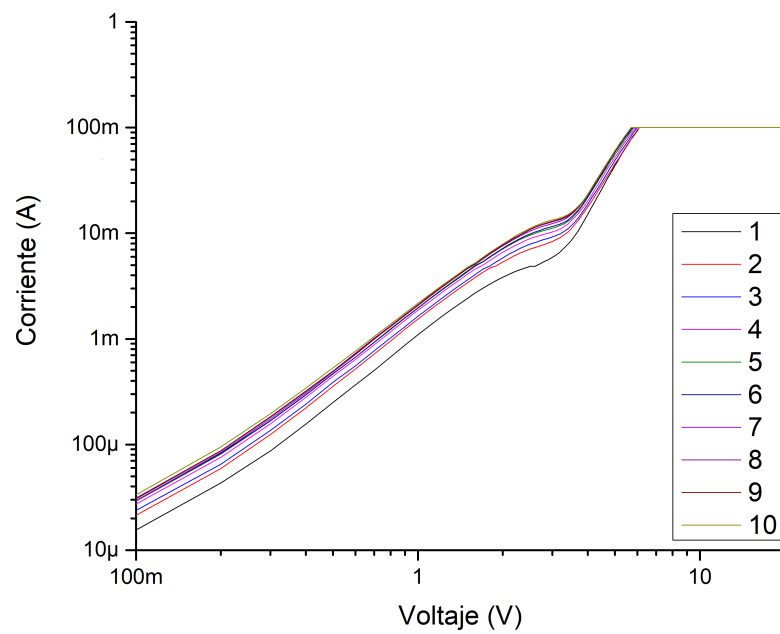


Figura B.5. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra MI3.

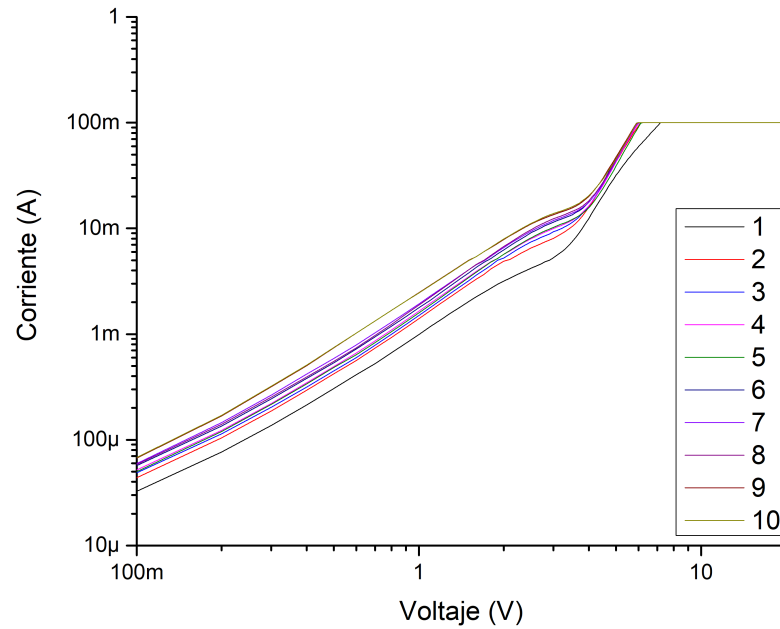


Figura B.6. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra MI5.

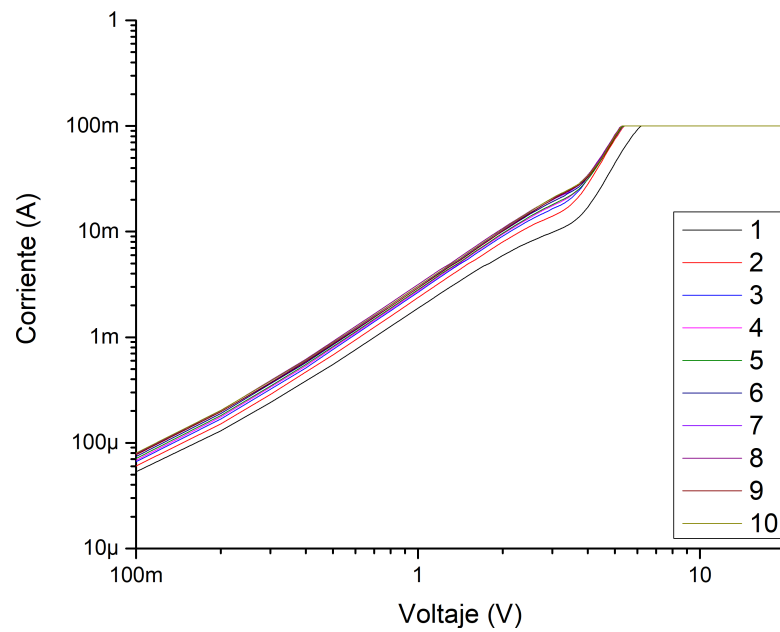


Figura B.7. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra MD2.

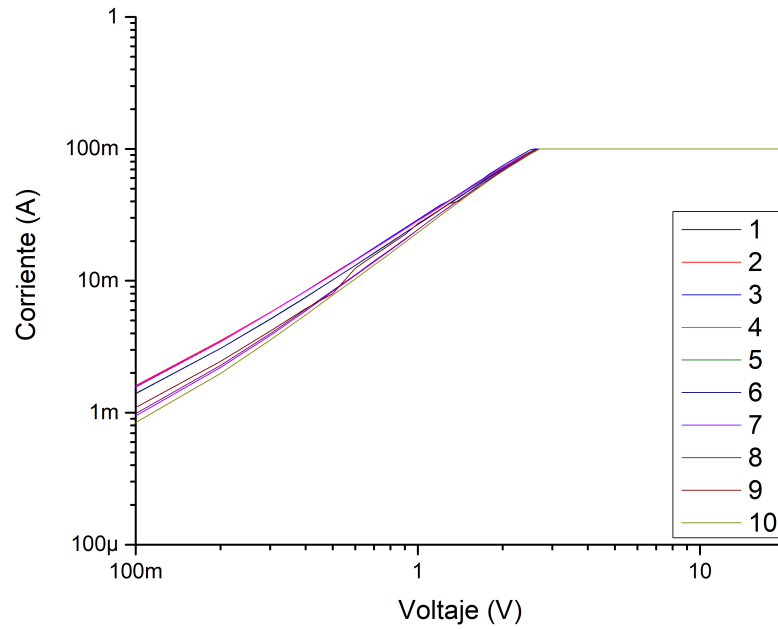


Figura B.8. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra MD4.

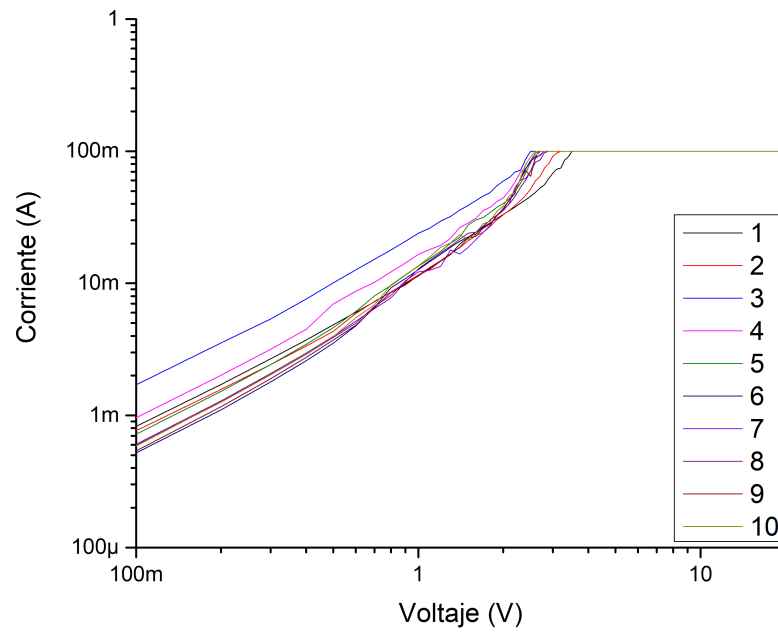


Figura B.9. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de ida para la muestra MD6.

B.2 Gráficas del barrido de vuelta

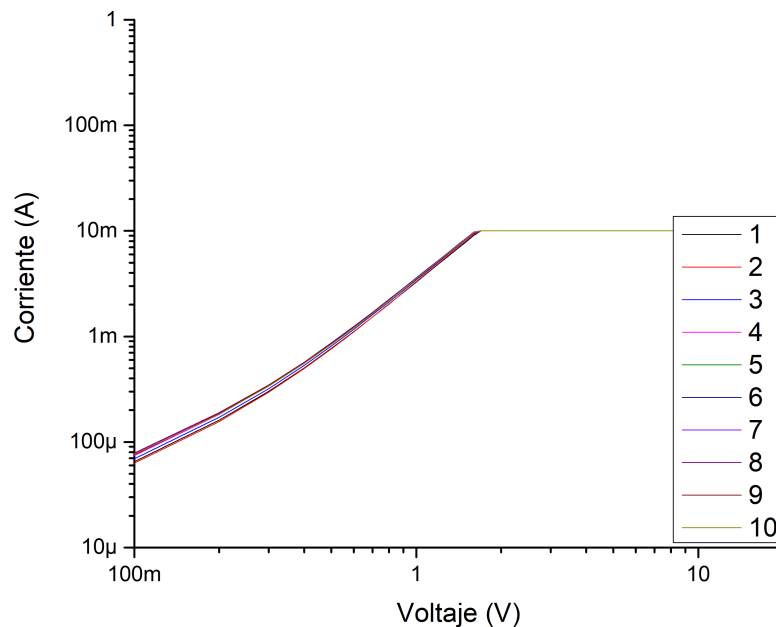


Figura B.10. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra M9 (muestra sin polímeros conductores).

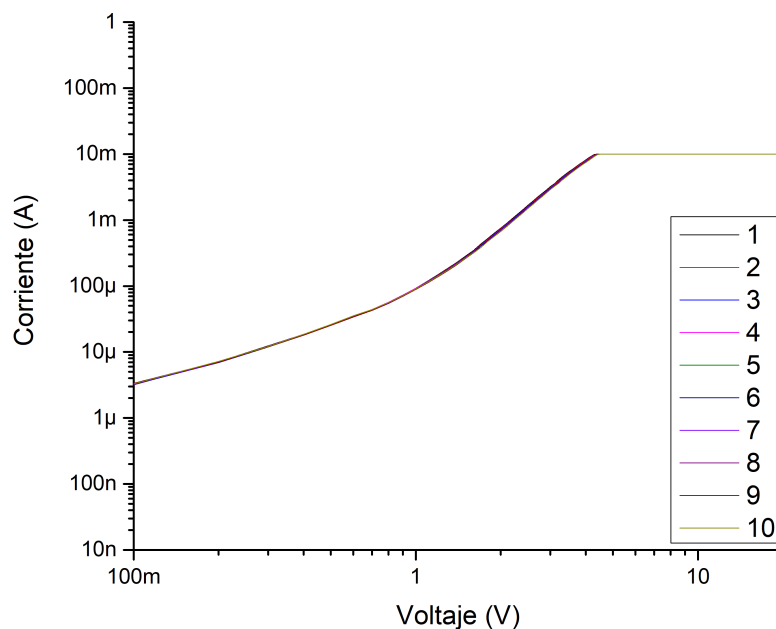


Figura B.11. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra M1.

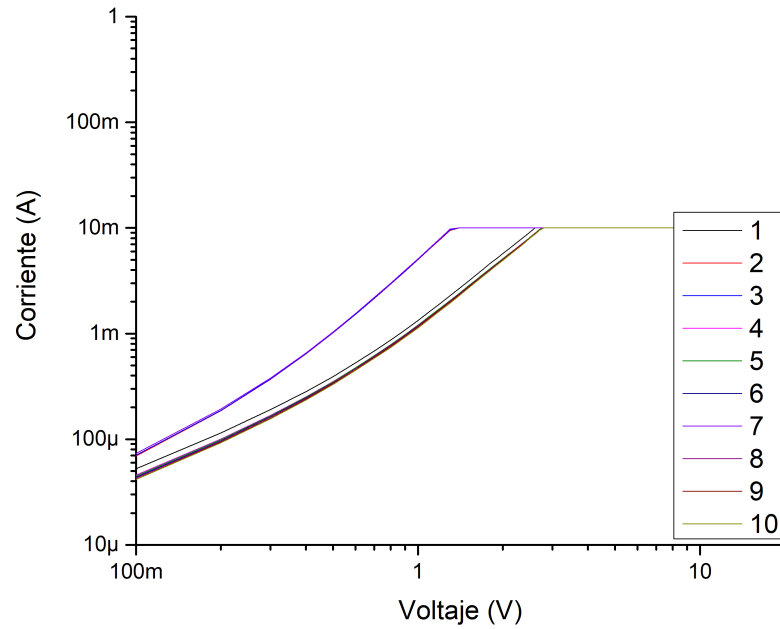


Figura B.12. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra M2.

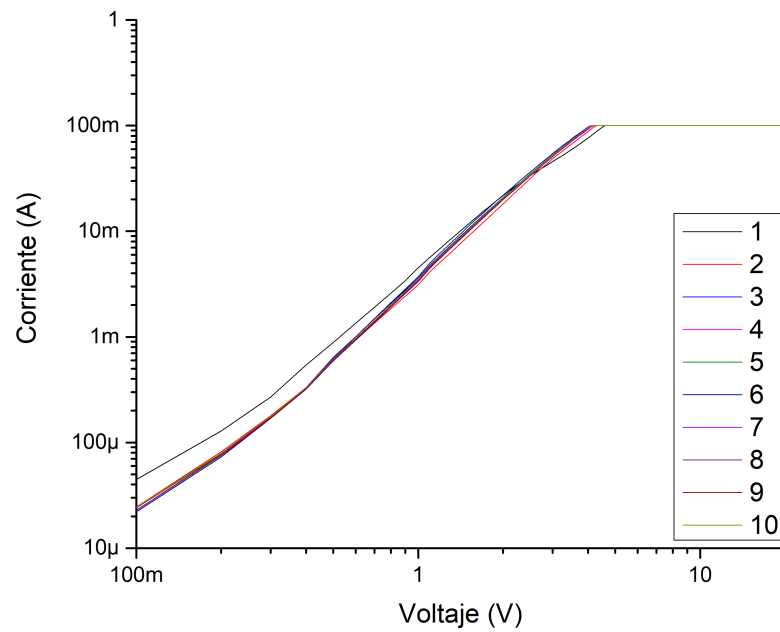


Figura B.13. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra MI1.

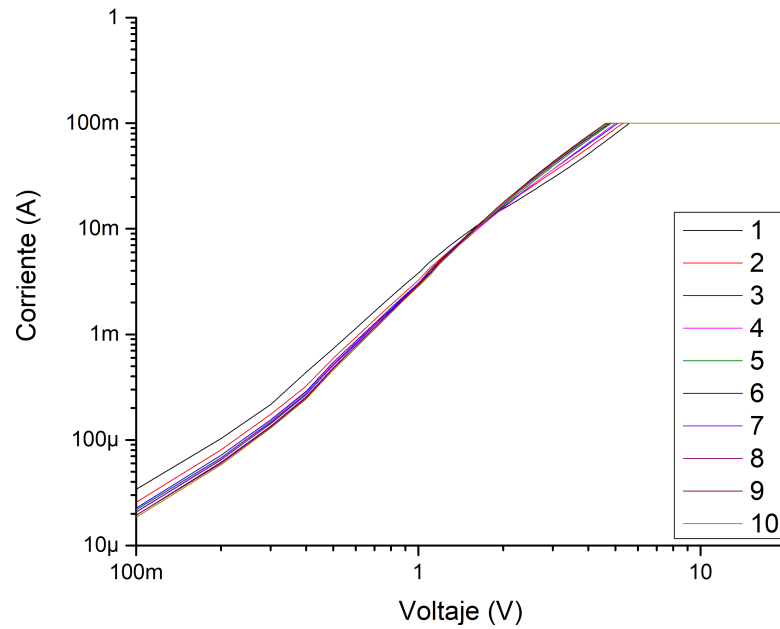


Figura B.14. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra MI3.

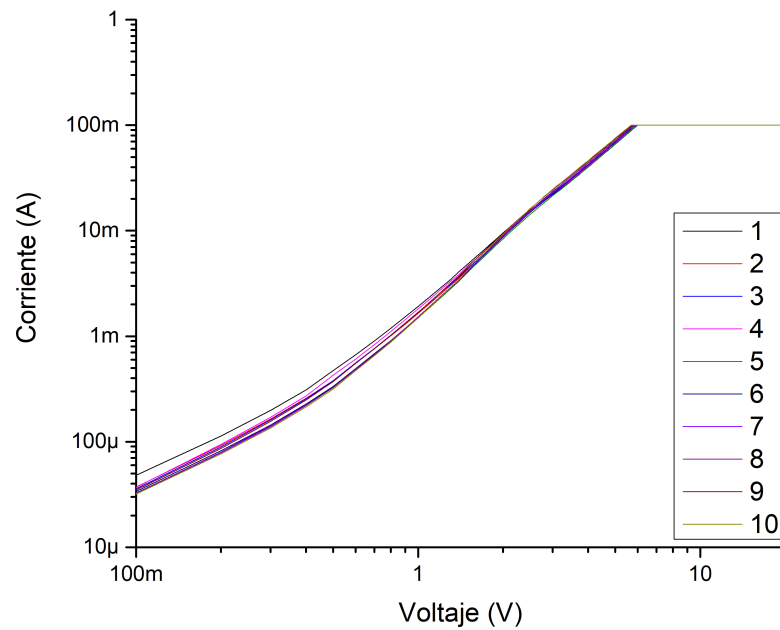


Figura B.15. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra MI5.

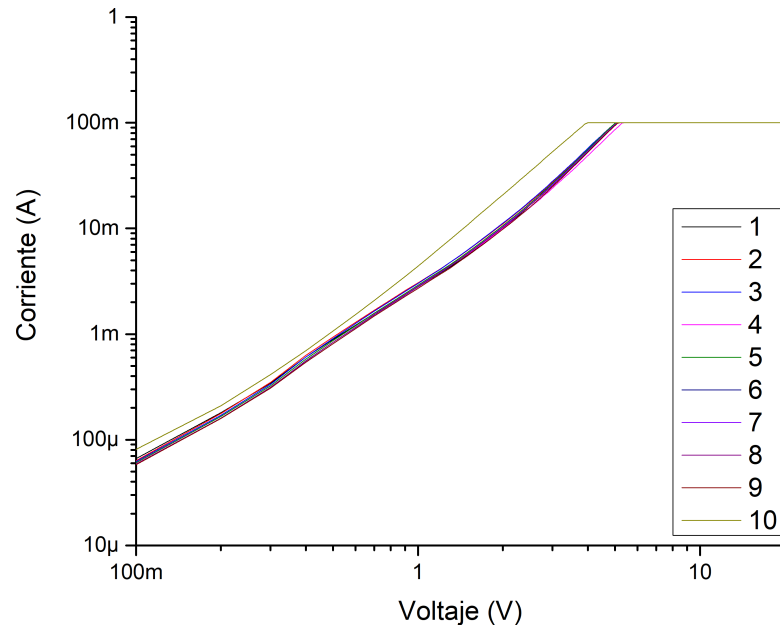


Figura B.16. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra MD2.

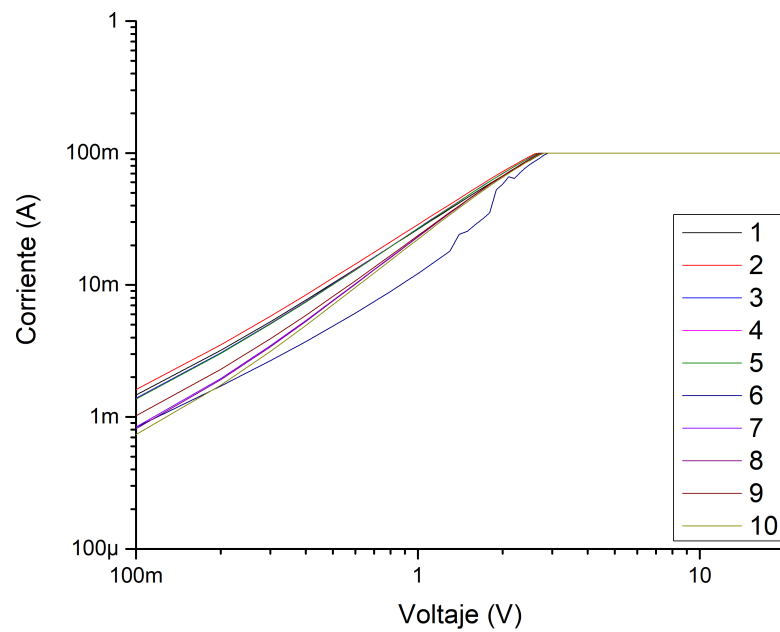


Figura B.17. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra MD4.

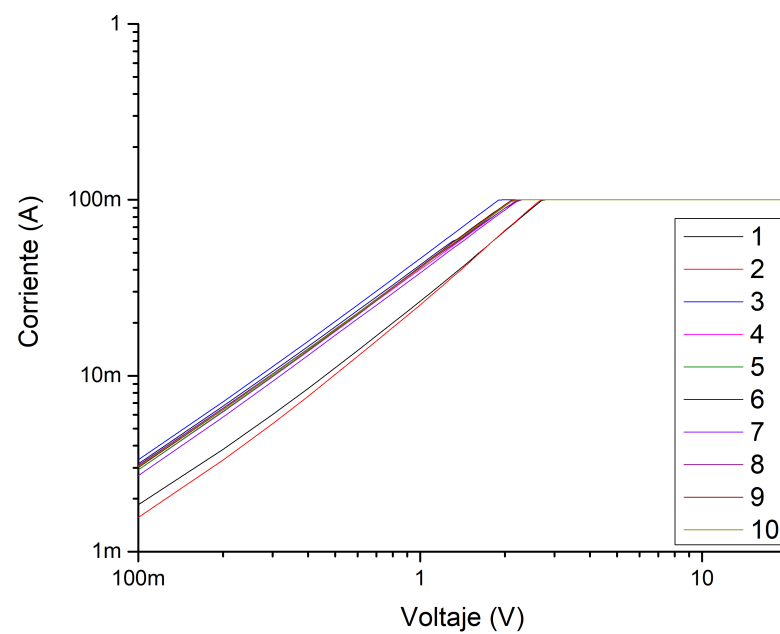


Figura B.18. Curva I-V a escala logarítmica del barrido de vuelta para la muestra MD6.

Apéndice C

Código de MATLAB del modelo teórico propuesto

Se muestran los códigos para modelar los circuitos propuestos en la sección 4.6. Primero, se muestra el código para la muestra M1 y posteriormente, el código para las muestras restantes de este trabajo.

C.1 Código de MATLAB para M1

```
1 %BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA
2
3 %FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRONICA
4
5 %TESIS
6
7 %"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS DEL MEDIO EFECTIVO SILICIO
   POROSO/POLIMERO PARA SU POSIBLE APLICACION A SUPERCAPACITORES"
8
9 %PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIADO EN ELECTRONICA
10
11 %PRESENTA
12 %Jose Alberto Vazquez Gonzalez
13
14 %ASESORAS
15 %Dra. Dulce Natalia Castillo Lopez (Interno)
16 %Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa (Externo)
17
18 %-----
19
20 %Modelo electrico para el medio efectivo
21
22 % Rango de frecuencia
```

APÉNDICE C. CÓDIGO DE MATLAB DEL MODELO TEÓRICO PROPUESTO
C.1. CÓDIGO DE MATLAB PARA M1

```
23 f1 = 1000000: -30 : 66; % Alta frecuencia
24 f2 = 66 : -2 : 1; % Baja frecuencia
25
26 %Valores de cada componente
27
28 R1 = 12;
29 R2 = 2.1*10^3;
30 C1 = 50*10^-9;
31
32 %Velocidad angular
33 w1=2*pi*f1; % Alta frecuencia
34 w2=2*pi*f2; % Baja frecuencia
35
36 %Impedancia de cada elemento
37 ZR1 = R1;
38 ZR2 = R2;
39
40 ZC1_H = 1./(1i.*w1.*C1); %Impedancia del capacitor 1 a alta
    frecuencia
41 ZC1_L = 1./(1i.*w2.*C1); %Impedancia del capacitor 1 a baja
    frecuencia
42
43 %Impedancia del paralelo
44 P1_H = (ZC1_H.*ZR2)./(ZR2+ZC1_H); %Alta frecuencia
45 P1_L = (ZC1_L.*ZR2)./(ZR2+ZC1_L); %Baja frecuencia
46
47 %Impedancia total
48 Zt_H = ZR1+P1_H; %Alta frecuencia
49 Zt_L = ZR1+P1_L; %Baja frecuencia
50
51 %Parte real e imaginaria de la impedancia total a alta frecuencia
52 real_Zt_H = real(Zt_H);
53 imag_Zt_H= -imag(Zt_H);
54
55 %Parte real e imaginaria de la impedancia total a baja frecuencia
56 real_Zt_L= real(Zt_L);
57 imag_Zt_L= -imag(Zt_L);
58
59 %Grafica
60 grid on
61 hold off
62 plot(real_Zt_H, imag_Zt_H, real_Zt_L, imag_Zt_L);
63 ylabel('-Im(Z)')
64 xlabel('Re(Z)')
65 title('Modelo matematico')
66
67 %Codigo para exportar los valores en excel para su comparacion.
68
69 Tabla_1 = table('real_Zt_H','imag_Zt_H');
70 Tabla_2 = table('real_Zt_L','imag_Zt_L');
```

```
71 writetable(Tabla_1,'Altafrecuencia.xlsx','Sheet',1);  
72 writetable(Tabla_2,'Bajafrecuencia.xlsx','Sheet',1);
```

C.2 Código de MATLAB para las muestras restantes

```
1 %BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA  
2  
3 %FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRONICA  
4  
5 %TESIS  
6 %"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS DEL MEDIO EFECTIVO SILICIO  
   POROSO/POLIMERO PARA SU POSIBLE APLICACION A SUPERCAPACITORES"  
7  
8 %PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIADO EN ELECTRONICA  
9  
10 %PRESENTA  
11 %Jose Alberto Vazquez Gonzalez  
12  
13 %ASESORAS  
14 %Dra. Dulce Natalia Castillo Lopez (Interno)  
15 %Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa (Externo)  
16  
17 %-----  
18  
19 %Modelo electrico para el medio efectivo  
20  
21 % Rango de frecuencia  
22 f1 = 1000000: -30 : 66; % Alta frecuencia  
23 f2 = 66 : -2 : 1; % Baja frecuencia  
24  
25 %Valores de cada componente  
26  
27 R1 = 12;  
28 R2 = 2.1*10^3;  
29 C1 = 50*10^-9;  
30 R3 = 3.1*10^2;  
31 C2 = 2*10^-9;  
32 R4 = 2.1*10^3;  
33 C3 = 8*10^-9;  
34  
35 %Velocidad angular  
36 w1=2*pi*f1; % Alta frecuencia  
37 w2=2*pi*f2; % Baja frecuencia  
38  
39 %Impedancia de cada elemento  
40 ZR1 = R1;  
41 ZR2 = R2;
```

APÉNDICE C. CÓDIGO DE MATLAB DEL MODELO TEÓRICO PROPUESTO
C.2. CÓDIGO DE MATLAB PARA LAS MUESTRAS RESTANTES

```
42 ZR3 = R3;
43 ZR4 = R4;
44
45 ZC1_H = 1./(1i.*w1.*C1); %Impedancia del capacitor 1 a alta
    frecuencia
46 ZC1_L = 1./(1i.*w2.*C1); %Impedancia del capacitor 1 a baja
    frecuencia
47 ZC2_H = 1./(1i.*w1.*C2); %Impedancia del capacitor 2 a alta
    frecuencia
48 ZC2_L = 1./(1i.*w2.*C2); %Impedancia del capacitor 2 a baja
    frecuencia
49 ZC3_H = 1./(1i.*w1.*C3); %Impedancia del capacitor 3 a alta
    frecuencia
50 ZC3_L = 1./(1i.*w2.*C3); %Impedancia del capacitor 3 a baja
    frecuencia
51
52 %Impedancia del primer paralelo
53 P1_H = (ZC1_H.*ZR2)./(ZR2+ZC1_H); %Alta frecuencia
54 P1_L = (ZC1_L.*ZR2)./(ZR2+ZC1_L); %Baja frecuencia
55
56 %Impedancia del segundo paralelo
57 P2_H = (ZC2_H.*ZR3)./(ZR3+ZC2_H); %Alta frecuencia
58 P2_L = (ZC2_L.*ZR3)./(ZR3+ZC2_L); %Baja frecuencia
59
60 %Impedancia del tercer paralelo
61 P3_H = (ZC3_H.*ZR4)./(ZR4+ZC3_H); %Alta frecuencia
62 P3_L = (ZC3_L.*ZR4)./(ZR4+ZC3_L); %Baja frecuencia
63
64 %Impedancia total
65 Zt_H = ZR1+P1_H+P2_H+P3_H; %Alta frecuencia
66 Zt_L = ZR1+P1_L+P2_L+P3_L; %Baja frecuencia
67
68 %Parte real e imaginaria de la impedancia total a alta frecuencia
69 real_Zt_H = real(Zt_H);
70 imag_Zt_H= -imag(Zt_H);
71
72 %Parte real e imaginaria de la impedancia total a baja frecuencia
73 real_Zt_L= real(Zt_L);
74 imag_Zt_L= -imag(Zt_L);
75
76 %Grafica
77 grid on
78 hold off
79 plot(real_Zt_H, imag_Zt_H, real_Zt_L, imag_Zt_L);
80 ylabel('-Im(Z)')
81 xlabel('Re(Z)')
82 title('Modelo matematico')
83
84
85 %Codigo para exportar los valores en excel para su comparacion.
```

APÉNDICE C. CÓDIGO DE MATLAB DEL MODELO TEÓRICO PROPUESTO
C.2. CÓDIGO DE MATLAB PARA LAS MUESTRAS RESTANTES

```
86  
87 Tabla_1 = table('real_Zt_H','imag_Zt_H');  
88 Tabla_2 = table('real_Zt_L','imag_Zt_L');  
89 writetable(Tabla_1,'Altafrecuencia.xlsx','Sheet',1);  
90 writetable(Tabla_2,'Bajafrecuencia.xlsx','Sheet',1);
```

Apéndice D

Comparación entre el modelo y lo experimental

Se muestran las ocho gráficas comparativas entre el modelo teórico y los resultados experimentales de la espectroscopia de impedancia electroquímica de la sección 4.6. Las gráficas se presentan manteniendo el orden de la sección donde se analizaron los resultados experimentales: primero se presentan las muestras con concentraciones iniciales, M1 y M2; por último, las muestras con distintas concentraciones MI1, MI3 y MI5, así como MD2, MD4 y MD6.

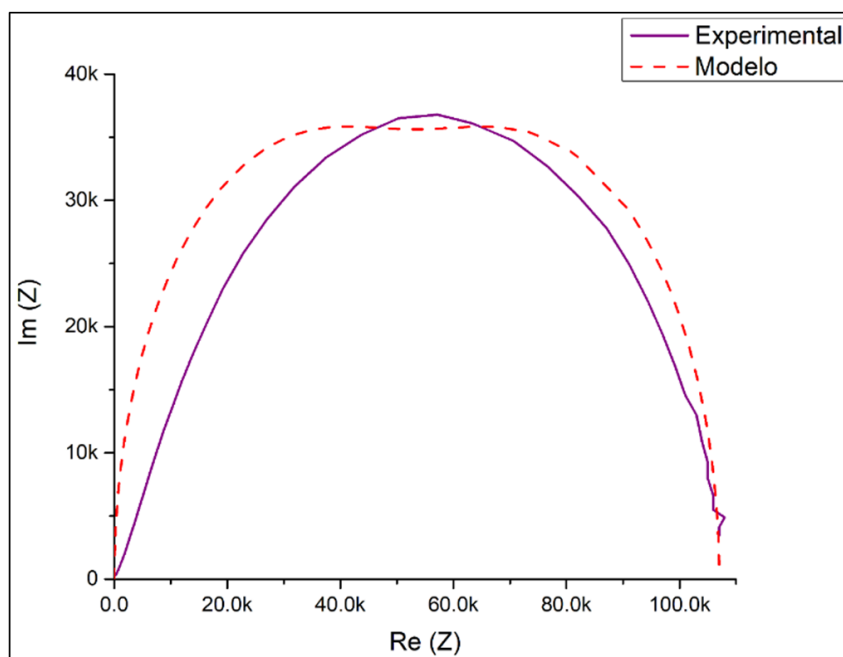


Figura D.1. Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra M1.

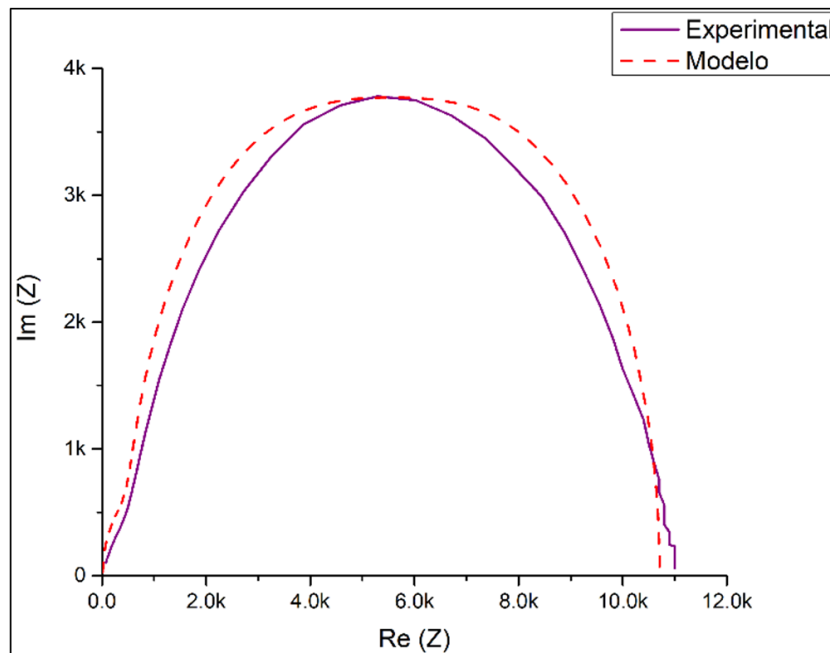


Figura D.2. Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra M2.

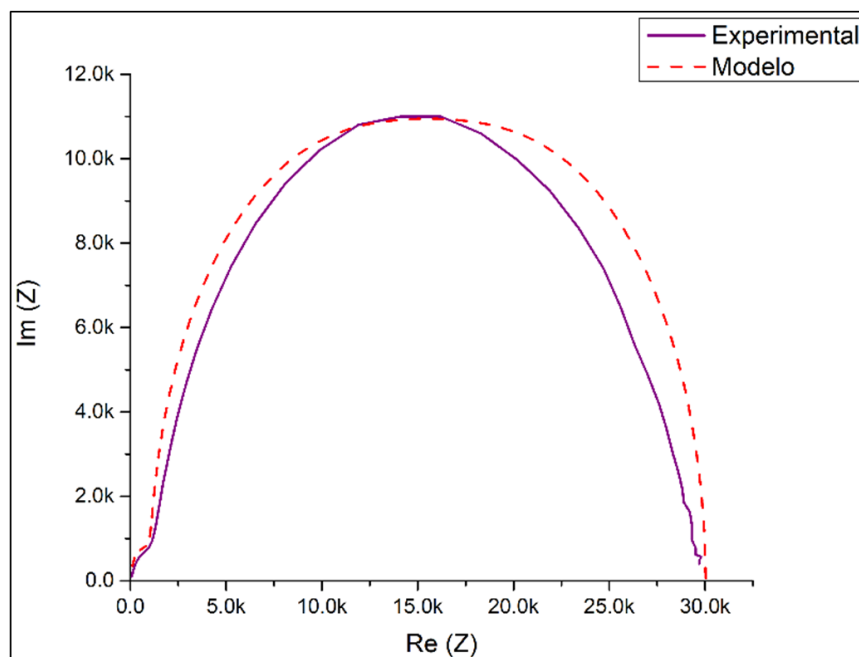


Figura D.3. Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MI1.

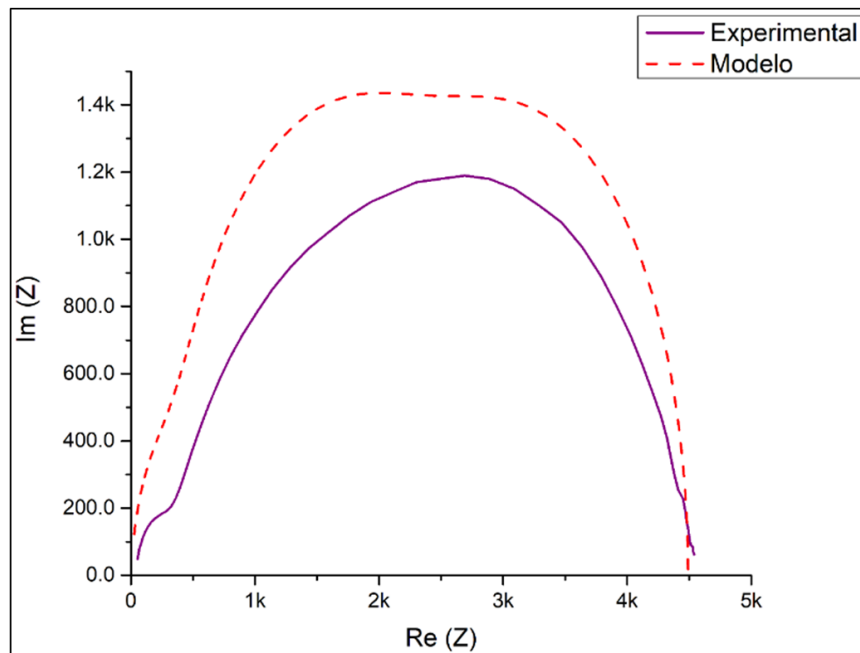


Figura D.4. Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MI3.

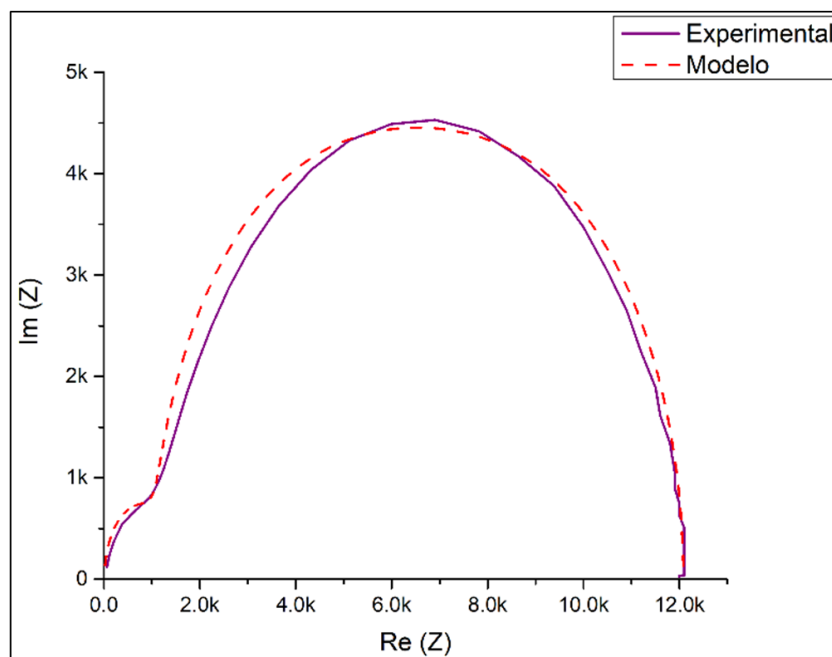


Figura D.5. Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MI5.

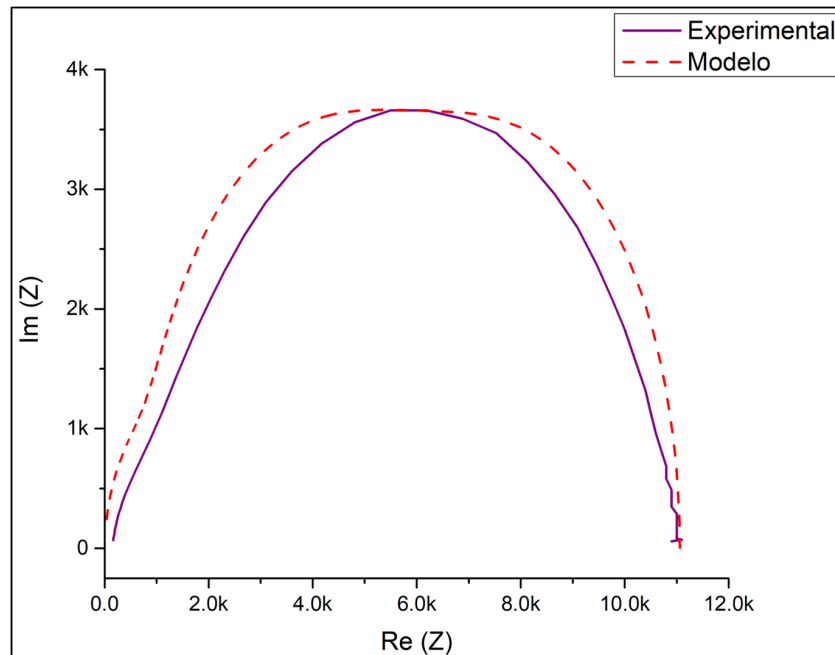


Figura D.6. Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MD2.

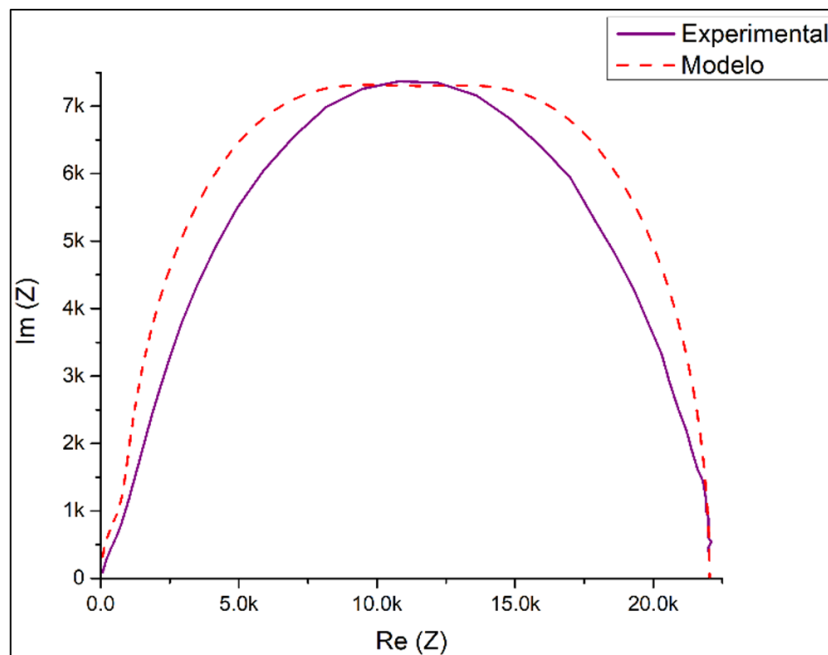


Figura D.7. Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MD4.

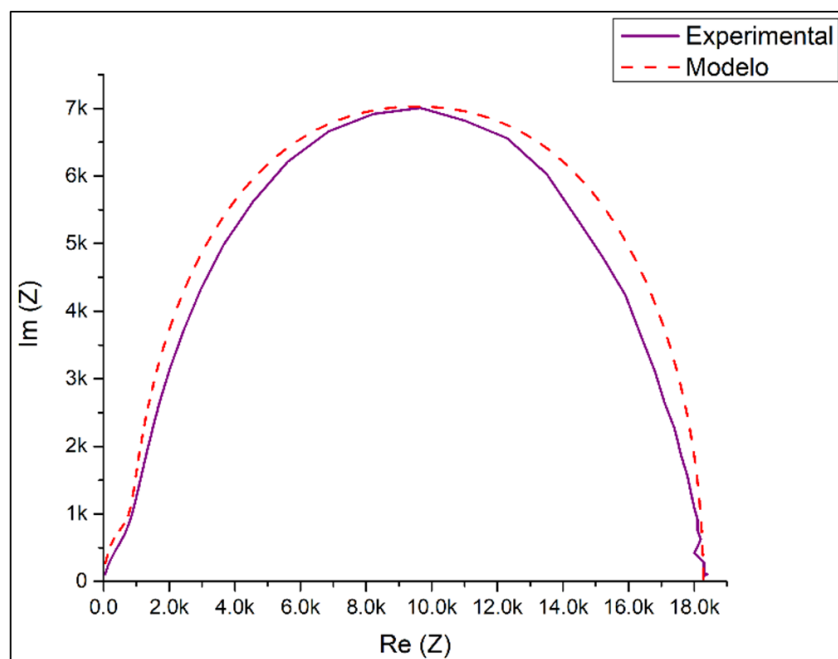


Figura D.8. Gráficas comparativas entre el resultado del modelo teórico y el experimental de la muestra MD6.