



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Instituto de Ciencias

Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores

Posgrado en Dispositivos Semiconductores

**Obtención y caracterización de sensores de vapor orgánico usando silicio  
poroso funcionalizado con ftalocianinas**

Tesis sometida como requisito para obtener el grado de

Maestra en Dispositivos Semiconductores

PRESENTA:

Remedios Belen Suarez Flores Matricula: 224470093

Dirigida por:

Director:

Dr. Godofredo García Salgado

Co-Asesor:

Dr. José Luis Sosa Sánchez

Co-Asesor externo:

Dr. Jesús Capistrán Martínez

©BUAP, marzo de 2026 Todos los derechos reservados

Beca SECIHTI: 224470093

## Agradecimientos

*A Maria Guadalupe Flores Degante, por darme la vida.*

*A mi hermano Victor C. Suarez Flores por creer en mí, aún en momentos cuando yo lo deje de hacer.*

*A mi abuelita Isidra que esté donde esté, nunca me dejará sola.*

*A mi compañero de vida Jorge Labastida Velazquez por siempre darme amor, felicidad y respeto.*

*A mi director el Dr. Godofredo García Salgado, por toda su paciencia y amistad.*

*A mi co-director el Dr. José Luis Sosa Sánchez, por la confianza, conocimientos y por motivarme a seguir mejorando como persona día a día.*

*A mi co-director externo Dr. Jesus Capistran por los consejos para exponer mi trabajo frente a los jurados.*

*Al Posgrado de Dispositivos Semiconductores y al Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por brindarme la oportunidad de continuar mis estudios y las facilidades brindadas.*

*Al SECIHTI por la beca brindada durante el periodo de mis estudios.*

*A todos mis amigos de cuatro patas que siempre me enseñan algo.*

## Contenido

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Agradecimientos .....                                                                     | 2  |
| Introducción .....                                                                        | 10 |
| Justificación.....                                                                        | 11 |
| Objetivos .....                                                                           | 12 |
| General .....                                                                             | 12 |
| Particulares.....                                                                         | 12 |
| Capítulo 1 .....                                                                          | 13 |
| 1.1 Sensores de gases .....                                                               | 13 |
| 1.1.1 Clasificación de sensores .....                                                     | 14 |
| 1.1.2 Sensor de gas.....                                                                  | 16 |
| 1.2 Silicio poroso: fundamentos y propiedades.....                                        | 18 |
| 1.2.1 Fabricación de PSi: anodización electroquímica.....                                 | 19 |
| 1.2.2 Formación y morfología de poros en silicio poroso.....                              | 22 |
| 1.2.3 Funcionalización de superficie del silicio poroso .....                             | 24 |
| 1.2.4 Sensores con silicio poroso .....                                                   | 25 |
| 1.2.5 Mecanismo de detección en sensores de gas en silicio poroso .....                   | 26 |
| 1.3 Ftalocianina como material sensor.....                                                | 28 |
| 1.3.1 Ftalocianina perfluoradas .....                                                     | 31 |
| 1.3.2 Ftalocianinas propuestas para realizar proceso in situ e inmersión.....             | 32 |
| 1.3.3 Técnicas de síntesis de Ftalocianinas .....                                         | 33 |
| Métodos de caracterización de silicio poroso y ftalocianinas .....                        | 35 |
| 1.4 Método de gravimetría .....                                                           | 35 |
| 1.5 Reflectancia especular.....                                                           | 36 |
| Capítulo 2.- Desarrollo experimental .....                                                | 37 |
| 2.1 Gravimetría .....                                                                     | 37 |
| 2.2 Incorporación de ftalocianinas en silicio poroso .....                                | 39 |
| 2.2.1 Incorporación in situ durante el proceso de electrolisis .....                      | 39 |
| 2.2.2 Incorporación mediante inmersión del sustrato en una solución de ftalocianina ..... | 41 |
| 2.3 Caracterización por espectroscopía de reflectancia especular.....                     | 43 |
| 2.4 Sensado de gases .....                                                                | 44 |
| 2.4.1 Calculo de flujo de gases.....                                                      | 44 |
| 2.4.2 Cámara de sensado de gases.....                                                     | 45 |

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Capítulo 3.- Resultados y discusión .....                                                                                      | 46 |
| 3.1 Porcentaje de porosidad, espesor de capa de PSi y velocidad de ataque.....                                                 | 46 |
| 3.2 Absorbancia óptica obtenida por medio de incorporación in situ de MPc .....                                                | 48 |
| 3.3 Absorbancia de muestras por medio de incorporación mediante inmersión del sustrato en una<br>solución de ftalocianina..... | 53 |
| 3.4 Sensado de vapores .....                                                                                                   | 56 |
| 3.4.1 Sensado con vapor de Etanol .....                                                                                        | 57 |
| 3.4.2 Sensado con vapor de Metanol.....                                                                                        | 66 |
| 3.4.3 Sensado con vapor de Acetona.....                                                                                        | 74 |
| Conclusiones .....                                                                                                             | 81 |
| Bibliografía .....                                                                                                             | 83 |

## Índice de figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1.- Esquema de un sensor electroquímico. Se observa la interacción entre el electrodo de contacto y el elemento a analizar, en consecuencia a esto sucede una la reacción química que genera una variación de corriente eléctrica [11].                                     | 14 |
| Fig. 2.- Esquema de un sensor óptico, esencialmente una fuente de luz que interacciona con un elemento previamente seleccionado, provocando una respuesta óptica que posteriormente sufre un tratamiento para ser medible [10].                                                  | 15 |
| Fig. 3.- Ilustración de fenómeno de variación de resistencia eléctrica. En la parte superior se tiene una representación de como la capa de depleción disminuye lo que provoca un aumento en la resistencia [18].                                                                | 18 |
| Fig. 4.- Esquema de celda electrolítica para la generación de PSi (parte superior), sistema completo (parte inferior) donde se observa la fuente que suministra la corriente $I$ y el equipo que de control (PC).                                                                | 20 |
| Fig. 5.- Modelo de reacción para la disolución de silicio cristalino en bulto en una solución acuosa con HF.                                                                                                                                                                     | 21 |
| Fig. 6.- Proceso de formación de poros en Si-c, inciso (a) electropulido donde $J > J_{sp}$ inciso (b y c) formación de poros con corriente $J < J_{sp}$ [20].                                                                                                                   | 23 |
| Fig. 7.- Ejemplos de la variedad morfológica de PSi: incisos a), b) y c) son poros cilíndricos con profundidad media, inciso d) poro cilíndrico con poca profundidad, inciso e y f) poros sin salida, inciso g) poro tipo canaleta, inciso h) e i) poros tipo ramificación [23]. | 24 |
| Fig. 8.- Ilustración de fisisorción (lado izquierdo) en un material, quimisorción (lado derecho) donde se ve como se generan enlaces con la superficie del material [31].                                                                                                        | 27 |
| Fig. 9.- Ilustración de cómo se lleva a cabo el proceso de condensación capilar en un material poroso [32].                                                                                                                                                                      | 28 |
| Fig. 10.- Estructura geométrica molecular de la ftalocianina libre (lado derecho), estructura geométrica molecular de ftalocianina metálica de cobre [35].                                                                                                                       | 29 |
| Fig. 11.- Niveles de energía de las MPcs [36].                                                                                                                                                                                                                                   | 29 |
| Fig. 12.- Espectro de absorbancia de las MPcs en solución [36].                                                                                                                                                                                                                  | 30 |
| Fig. 13.- Estructura geométrica molecular de ftalocianina perfluorada de hierro ( $F_{16}FePc$ ).                                                                                                                                                                                | 31 |
| Fig. 14.- Estructura geométrica molecular de MPcs: NbPc (1), $F_{16}SbPc$ (2), $F_{16}MnPc$ (3) y $F_{16}FePc$ (4) [46].                                                                                                                                                         | 33 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 15.-Esquema de tipos de reflectancia. De lado derecho reflectancia especular, cuando la luz es reflejada en la misma dirección que la luz incidente. Lado izquierdo la luz es reflejada en múltiples direcciones [51] .....                                                                                                                 | 36 |
| Fig. 16.- Fotografía de cubeta ultrasónica (lado izquierdo) utilizada para el proceso de lavado de obleas de silicio. Celda electrolítica (lado derecho) para la elaboración de PSi.....                                                                                                                                                         | 37 |
| Fig. 17.- Fotografía del sistema para el proceso de anodización electroquímica, de izquierda a derecha, celda electroquímica, fuente de corriente y equipo de cómputo.....                                                                                                                                                                       | 38 |
| Fig. 18 .- Apariencia de $F_{16}MnXPc$ antes (lado izquierdo) y después (lado derecho) de introducirlas en la cubeta ultrasónica.....                                                                                                                                                                                                            | 40 |
| Fig. 19.- Fotografía de segundo proceso para la introducción de NbPc en PSi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                | 42 |
| Fig. 20.- Fotografía de segundo proceso para la introducción de NbPc en PSi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                | 43 |
| Fig. 21.- Fotografía de la muestra cubierta por una mascarilla circular antes de ser introducida en el equipo de medición para obtener la reflectancia especular.....                                                                                                                                                                            | 44 |
| Fig. 22.- Esquema de cámara de sensado, 1. Entrada de gas, 2. Conexiones eléctricas, 3. Porta sensor, 4. Medición de temperatura, 5. Sensor, 6. Reactor sellado (cuarzo), 7. Salida de gases. ....                                                                                                                                               | 45 |
| Fig. 23.-Esquema de cámara de sensado, 1. Entrada de gas, 2. Conexiones eléctricas, 3. Porta sensor, 4. Medición de temperatura, 5. Sensor, 6. Reactor sellado (cuarzo), 7. Salida de gases. ... <b>¡Error! Marcador no definido.</b>                                                                                                            |    |
| Fig. 24.-Gráfico que muestra la tasa de ataque del proceso de anodización de Si-c que se está utilizando. ....                                                                                                                                                                                                                                   | 48 |
| Fig. 25.-Absorbancia de la muestra $PSi\_NbPc$ (parte superior), en donde se destacan tres picos de alta intensidad, espectro reportado de la NbPc (parte inferior), donde se observa la banda Q [44].                                                                                                                                           | 49 |
| Fig. 26.-Absorbancia de la muestra $PSi\_F_{16}MnXPc$ , en donde se destacan varios picos de alta intensidad (parte superior), espectro reportado de la MnXPc (parte inferior), donde se observa la banda B y Q [54]. ....                                                                                                                       | 50 |
| Fig. 27.- Espectro de absorbancia de la muestra $PSi\_F_{16}FePc$ , en donde se destacan tres picos de alta intensidad (parte superior), espectro de absorbancia reportado en literatura de la $F_{16}FePc$ (parte inferior), donde se observa que las bandas B y Q tienen menor intensidad que en las muestras del presente proyecto [57]. .... | 51 |
| Fig. 28.-Espectro de absorbancia de la muestra $PSi\_F_{16}SbPc$ , en donde se destacan tres picos de alta intensidad (parte superior), espectro reportado en literatura de SbPc (parte inferior), donde se observan las bandas B y Q [58]. ....                                                                                                 | 52 |
| Fig. 29.-Espectro de absorbancia de muestras $PSi\_NbPc$ , $PSi\_F_{16}MnXPc$ y $PSi\_F_{16}FePc$ , donde se observa que no están presentes las bandas características de la MPc (parte inferior). En la parte                                                                                                                                   |    |

- superior se encuentra la gráfica del PSi sin MPc, se pueden comparar los espectros y encontrar que no se encuentran las bandas B y Q..... 54
- Fig. 30.-Espectro de absorbancia de PSi\_F<sub>16</sub>SbPc, mediante proceso de inmersión (parte superior), y espectro de absorbancia de F<sub>16</sub>SbPc disueltos en solución ya reportados en literatura (parte inferior) [58]. ..... 55
- Fig. 31.-Fotografía del sistema completo de sensado, en donde se observa a) burbujeador, b) cámara de sensado, c) equipo de cómputo, d) multímetro y e) burbujeador. .... 57
- Fig. 32.-Esquema de la estructura del sensor inciso a) vista desde arriba: el color gris claro representa silicio cristalino, gris oscuro PSi, bandas paralelas son los contactos de plata. Inciso b) corte transversa: color gris claro representa silicio cristalino, gris oscuro con morfologías varias es la capa de PSi, rectángulos son los contactos de plata. .... 57
- Fig. 33.-Respuesta del sensor PSi sin MPc (lado izq.). Primero se encuentra la línea base, luego un incremento en la resistencia debido a la absorción del vapor, seguida de una etapa de saturación y, por último, la etapa de desorción. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en los 2411 s con valor de 1.39MΩ/s..... 59
- Fig. 34.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_NbPc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_NbPc y en la parte inferior derecha la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en los 10s con un valor de 1.25MΩ/s, en comparación con el PSi la tasa máxima de cambio es menor (parte superior izquierda), mientras el tiempo de respuesta tiene el mismo valor. .... 60
- Fig. 35.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc (parte inferior izquierda), en la etapa de desorción la resistencia se mantiene 14 MΩ por debajo del valor inicial. Por el otro lado (parte inferior derecha), se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada 4s después de la interacción con el vapor con valor de 0.6MΩ/s. .... 61
- Fig. 36.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_F<sub>16</sub>FePc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_F<sub>16</sub>FePc, en la etapa de desorción la resistencia se mantiene en 15MΩ por debajo del valor inicial. Por el otro lado (parte inferior derecha), se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada 7s después de la interacción con el vapor con un valor de 1.07MΩ/s. .... 63
- Fig. 37.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_F<sub>16</sub>SbPc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_F<sub>16</sub>SbPc en la última etapa la resistencia se mantiene en 7 MΩ por debajo del valor inicial. En la parte inferior derecha se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en los 67 s con valor de 0.58 MΩ/s..... 64
- Fig. 38.-Respuesta del sensor de PSi sin MPc (lado izq.), primero se encuentra la línea base, luego un incremento en la resistencia debido a la absorción del vapor, seguida de una etapa de saturación y por último la etapa de desorción. Por el otro lado se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio, situada en los 786s con valor de 0.15MΩ/s..... 67

- Fig. 39.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_NbPc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_NbPc con un tiempo de saturación mucho menor. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en los 3558s con un valor de  $0.68\text{M}\Omega/\text{s}$ , en comparación con el PSi (parte superior izquierda) la tasa máxima de cambio es menor. .... 68
- Fig. 40.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc en la última etapa la resistencia se mantiene en  $7.5\text{ M}\Omega$  por debajo del valor inicial. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en 244 s con valor de  $2.11\text{ M}\Omega/\text{s}$ . En comparación con el sensor de PSi (parte superior derecha) la tasa de cambio es menor..... 69
- Fig. 41.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_F<sub>16</sub>FePc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda que la resistencia en la etapa de adsorción no tuvo un incremento considerable. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en 2125s con valor de  $0.05\text{M}\Omega/\text{s}$ . .... 71
- Fig. 42.-Respuesta del sensor PSi\_F<sub>16</sub>SbPc (lado izquierdo), donde se ve un comportamiento de sensor resistivo tipo-n frente a metanol. Por el otro lado se observa la velocidad de respuesta, con la tasa mínima de cambio situada en 98s con valor de  $-1.04\text{M}\Omega/\text{s}$ . .... 72
- Fig. 43.-Respuesta del sensor de PSi sin MPc (lado izquierdo), primero se encuentra la línea base, luego un incremento en la resistencia debido a la absorción del vapor, seguida de una etapa de saturación y por último la etapa de desorción. Por el otro lado se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio, situada en los 2109s con valor de  $1.37\text{M}\Omega/\text{s}$ . .... 74
- Fig. 44.-Respuesta del sensor del sensor PSi\_NbPc (lado derecho), donde se ve solo dos fases (adsorción y saturación) de las tres características. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en los 154s al tomar el valor absoluto el resultado es  $1.42\text{M}\Omega/\text{s}$ . .... 76
- Fig. 45.-Respuesta del sensor PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc (lado izq.), donde se ven solo dos etapas (adsorción y saturación) característica de un sensor PSi-n resistivo. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en los 324s, al tomar el valor absoluto el resultado es  $2.77\text{M}\Omega/\text{s}$ . .... 77
- Fig. 46.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_F<sub>16</sub>FePc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_F<sub>16</sub>FePc en la etapa de desorción permanece  $10.2\text{ M}\Omega$  por debajo del valor inicial. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en 1382s con valor de  $5.46\text{M}\Omega/\text{s}$  en comparación con PSi ( $1.37\text{ M}\Omega$ ) el valor el mucho mayor ..... 78
- Fig. 47.-Respuesta del sensor PSi\_F<sub>16</sub>SbPc (lado izq.), se ve un comportamiento de sensor resistivo tipo-n frente a acetona. Por el otro lado se observa la velocidad de respuesta, con la tasa mínima de cambio situada en 333s con valor absoluto de  $1.04\text{M}\Omega/\text{s}$ ..... 79

## Índice de tablas

|                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1.- Cuadro comparativo entre las cuatro MPcs seleccionadas.....                                                                                                        | 32 |
| Tabla 2.-Cuadro comparativo entre los métodos de síntesis para la obtención de MPc.....                                                                                      | 34 |
| Tabla 3.-Resultados encontrados al realizar la anodización electroquímica con un valor de 2.7 horas, con densidad de corriente de 0.9 hasta 127.2 mA/cm <sup>2</sup> A. .... | 39 |
| Tabla 4.-Cantidades agregadas por cada MPcs y concentración molar utilizada en el proceso de anodización.....                                                                | 40 |
| Tabla 6.-Flujo de vapor orgánico introducido en la cámara de sensado de gases. ....                                                                                          | 45 |
| Tabla 7.- Cuadro comparativo entre principales resultados del sensado con etanol. ....                                                                                       | 65 |
| Tabla 8.- Cuadro comparativo entre principales resultados del sensado con metanol. ....                                                                                      | 73 |
| Tabla 9.-Cuadro comparativo entre principales resultados del sensado con acetona.....                                                                                        | 80 |

## Introducción

Hoy en día, el mundo ha avanzado tanto que muchos procesos clave no podrían desarrollarse sin los datos adquiridos por los sensores. Su capacidad para detectar y cuantificar especies químicas en tiempo real los convierte en herramientas indispensables para garantizar la seguridad, optimizar procesos y prevenir riesgos para la salud humana. Estos son componentes esenciales en aplicaciones industriales, médicas y ambientales, ya que permiten detectar, medir y controlar variables críticas como la concentración de gases [1].

Entre la amplia gama de sensores de gas, este trabajo se enfoca en aquellos que detectan solventes orgánicos volátiles (acetona, metanol, etanol), cuya exposición prolongada representa riesgos para la salud humana [2].

Existe gran cantidad de materiales que se han usado con el fin de detectar estos gases, entre los más destacados, el silicio poroso (PSi, por sus siglas en inglés) surge como una opción prometedora debido a su alta área superficial, biocompatibilidad y capacidad de funcionalización [3].

Aunque existen sensores comerciales, muchos presentan limitaciones en su sensibilidad, (detección a altas concentraciones, en partes por millón, ppm), selectividad (respuesta cruzada a humedad u otros gases) y estabilidad (degradación prematura). Por este motivo el PSi, emerge como una solución prometedora, ya que puede combinar su estructura nanométrica ajustable, con la capacidad de integrar moléculas orgánicas sensibles como las ftalocianinas, las cuales mejoran la interacción con gases polares mediante sus centros metálicos [4].

## Justificación

La exposición cotidiana a vapores de solventes orgánicos volátiles (VOCs) en entornos de laboratorio e industria representa un riesgo químico latente. Compuestos como la acetona, el metanol o el etanol, debido a su alta volatilidad, se dispersan fácilmente en el ambiente, pudiendo causar desde irritaciones hasta afecciones crónicas en el personal expuesto. Si bien existen tecnologías para su detección, la necesidad de dispositivos más rápidos, sensibles y selectivos sigue siendo un desafío vigente en la seguridad y el monitoreo ambiental. [5].

En este contexto, el silicio poroso (PSi) ha emergido como un material prometedor para sensores de gases debido a su elevada área superficial; aunando a esto para desarrollar un dispositivo con las características necesarias para la detección de dichos vapores, se utilizan estrategias de funcionalización que potencian su capacidad de detección[6].

El aporte científico de este trabajo radica en la sinergia propuesta entre la estructura porosa del PSi y la funcionalización con ftalocianinas metálicas. Investigaciones recientes sugieren que las ftalocianinas no solo mejora su estabilidad química, sino que incrementa significativamente la afinidad y sensibilidad hacia VOCs mediante interacciones específicas [7], [8].

El aporte fundamental de esta tesis es, por tanto, explorar y validar experimentalmente esta configuración híbrida, buscando superar las prestaciones de los sensores convencionales basados únicamente en PSi. Al mejorar la respuesta del dispositivo se pretende ofrecer una solución tecnológica avanzada y de mayor eficacia para la monitorización de VOCs, contribuyendo así a la prevención de riesgos laborales en entornos científicos e industriales [9].

## Objetivos

### General

Desarrollar y caracterizar un sensor de silicio poroso funcionalizado con ftalocianina metálica, demostrando su eficacia en la detección de vapores de acetona, metanol y etanol.

### Particulares

1. Caracterizar mediante gravimetría el silicio poroso para obtener las curvas de porcentaje de porosidad contra densidad de corriente y velocidad de ataque contra densidad de corriente.
2. Obtener PSi con 60% de porosidad mediante el uso del resultado de la caracterización gravimétrica y comprobar el resultado de porosidad y grosor propuestos.
3. Seleccionar una serie de ftalocianinas metálicas, especialmente aquellas solubles en alcohol, para realizar procesos in situ e inmersión.
4. Caracterizar mediante reflectancia especular los resultados obtenidos para determinar la presencia de la ftalocianina en la capa de silicio poroso.
5. Realizar pruebas de sensado en una cámara construida para tal fin.
6. Obtener el resultado del sensado para vapores orgánicos como acetona, etanol y metanol.
7. Caracterizar la respuesta del sensor de silicio poroso con y sin ftalocianinas.
8. Análisis de resultados y conclusiones

# Capítulo 1

## 1.1 Sensores de gases

En 1978 se inició el desarrollo de la tecnología de sensores de gas con tres tipos de sensores principales: basados en semiconductores, electrolitos sólidos y materiales cerámicos. Desde entonces, el desarrollo de sensores de gas ha ido en aumento y se han utilizado cada vez más en diferentes áreas. Por ejemplo, en la industria alimenticia se utilizan sensores para determinar la frescura en carnes y verduras, así como para verificar la maduración de los frutos. En el caso de la ganadería se consigue establecer el tiempo de celo de las vacas. En el sector salud, se utiliza sensores para la detección de diferentes enfermedades y padecimientos. Por su parte, la industria petrolera emplea sensores para la detección de fugas en tuberías, detección de explosiones y gases tóxicos, y alerta de incendios [6].

Fundamentalmente “un sensor es un dispositivo que recibe un estímulo de un entorno seleccionado y responde con una señal eléctrica”. El propósito de un sensor es responder a algún tipo de propiedad física, química o biológica de entrada (estímulo) y convertirla en una señal eléctrica que sea compatible con los circuitos electrónicos. Entonces se puede decir que un sensor es un traductor que convierte magnitudes no eléctricas (como temperatura, presión o concentración de gases) en señales eléctricas (voltaje, corriente eléctrica o carga). Cuando decimos "eléctrico", nos referimos a una señal que puede canalizarse, amplificarse y modificarse mediante dispositivos electrónicos [10].

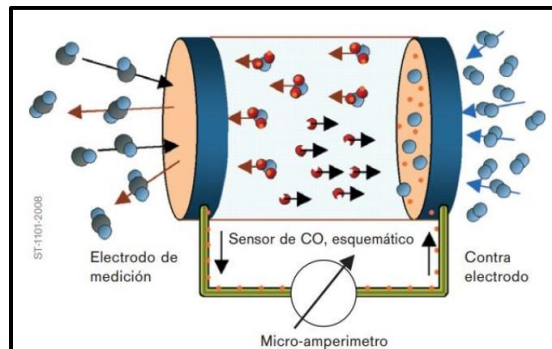
Para su clasificación se pueden utilizar varios enfoques. Por ejemplo, si se tiene en cuenta los mecanismos de transducción, podemos distinguir tres categorías básicas: sensores electroquímicos, sensores ópticos y sensores eléctricos [5].

### 1.1.1 Clasificación de sensores

#### Sensores electroquímicos

En 1985, MJ Leck propuso una celda electroquímica para detectar gases en un sistema de dispersión de gases pesados, que proporciona una señal directamente proporcional a la presión parcial del gas en la atmósfera. Actualmente, existen varios tipos de sensores electroquímicos disponibles, como sensores amperométricos, potenciométricos, fotoelectroquímicos y electroquimioluminiscentes.

En la Fig. 1 se puede observar un esquema de un sensor electroquímico, donde se muestra el comportamiento de una celda compuesta por una combinación de dos o tres electrodos (generalmente de metales o carbono), que se denominan electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contraelectrodo (o electrodo auxiliar), con un conductor iónico entre ellos. Estos electrodos son los responsables de proporcionar la superficie donde se produce la reacción de oxidación/reducción. La conducción iónica de una solución electrolítica en contacto con los electrodos se acopla con la conducción eléctrica de cada electrodo, formando un circuito completo para la corriente eléctrica.



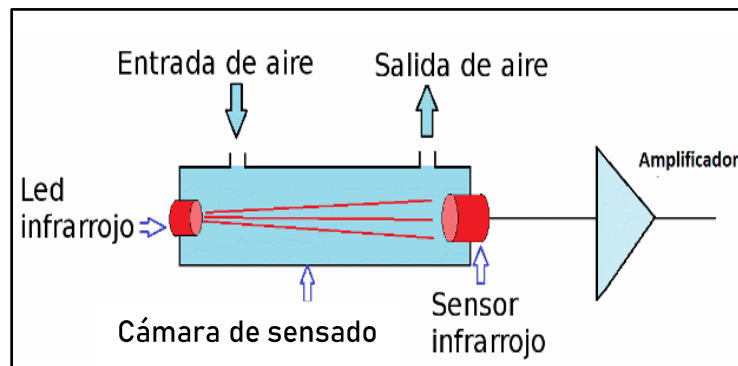
*Fig. 1.- Esquema de un sensor electroquímico. Se observa la interacción entre el electrodo de contacto y el elemento a analizar; en consecuencia a esto sucede una la reacción química que genera una variación de corriente eléctrica [11].*

Al medir la corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, esta celda electroquímica puede utilizarse como sensor. Las reacciones que se generan en este proceso son interpretadas por medio de señales digitales generadas por potencimetría, conductimetría, amperimetría, voltamperometría o impedanciometría [11].

## Sensores ópticos

Los sensores ópticos detectan cambios en la luz visible u otras ondas electromagnéticas durante las interacciones con sustancias químicas. Los métodos ópticos que emplean estos sensores controlan la absorción óptica, las emisiones y la dispersión de una especie en una longitud de onda definida [12].

Por lo general, los dispositivos de sensores ópticos constan de los siguientes componentes: una fuente de luz, un selector de longitud de onda, un elemento de reconocimiento para la identificación e interacción con el objetivo, un elemento transductor que convierte el reconocimiento en una señal detectable y, por último, una unidad detectora que localiza y convierte el cambio de las propiedades ópticas del sensor en una lectura. En la Fig. 2 se puede observar un esquema de su funcionamiento [10].



*Fig. 2.- Esquema de un sensor óptico, esencialmente una fuente de luz que interacciona con un elemento previamente seleccionado, provocando una respuesta óptica que posteriormente sufre un tratamiento para ser medible [10].*

Existen varios principios de detección para la determinación óptica, las técnicas más utilizadas en sensores ópticos son la absorción óptica, la fluorescencia y la quimioluminiscencia.

## Sensores eléctricos

Los sensores eléctricos son dispositivos que transforman un estímulo físico en una señal eléctrica cuantificable, como voltaje, corriente, resistencia, capacitancia, etc. Su funcionamiento se basa en la interacción entre un material sensible y el parámetro a medir, lo cual induce un cambio en las propiedades eléctricas del sistema [13]. Entre los muchos tipos de sensores que se pueden nombrar (inductivos termoeléctricos, fotovoltaicos, Hall, magnetorresistivos) se definen los siguientes, pues el sensor que se realizó en el presente proyecto es de tipo resistivo.

1. Sensores resistivos: Miden cambios en la resistencia de un material al exponerse a estímulos como gases, humedad o tensión mecánica [14].
2. Sensores capacitivos: Detectan variaciones en la capacitancia, las cuales están relacionadas con cambios en la permitividad dieléctrica del material [15].

### 1.1.2 Sensor de gas

De manera general, los sensores de gas son dispositivos diseñados para detectar y cuantificar la presencia de especies gaseosas en el ambiente, desde contaminantes hasta sustancias explosivas. Estos operan mediante tres mecanismos fundamentales de transducción: químico, óptico y electrónico.

Para detectar gases, los sensores miden una propiedad como la resistividad, la fuerza electromotriz (FEM), o la capacitancia de un dispositivo en función de la concentración del gas. Su principio de funcionamiento tomando en cuenta un medio dieléctrico, se puede expresar en dos tipos de enfoques principales: el primero se centra en el cambio en la concentración de las moléculas de gas objetivo, que interactúan con el medio dieléctrico, modificando así el valor de la capacitancia. En el segundo enfoque, se refiere al cambio del espesor del medio dieléctrico cuando entra en contacto con el gas objetivo, modificando así su capacitancia. En ambos métodos, el cambio de espesor y la permitividad de la capa sensible generan una respuesta rápida y reproducible [15].

Los materiales de detección empleados en sensores electrónicos suelen ser semiconductores (como óxidos metálicos) y polímeros conductores, estructurados en formas multidimensionales. Los avances tecnológicos en el diseño flexible y la funcionalización de estos materiales han permitido desarrollar sensores de gas con una alta sensibilidad, capaces de detectar concentraciones del analito objetivo a niveles de partes por millón [13].

## Sensor de gas resistivo

Se define como un tipo específico de sensor electrónico cuya señal de salida es un cambio en la resistencia eléctrica del material activo al interactuar con el gas. Cuando un material presenta resistencia eléctrica, significa que el elemento se opone al flujo de corriente eléctrica a través de él. La resistencia de cada material depende de su volumen, composición y estructura, y en el caso de un sensor resistivo, también depende de la concentración del material objetivo a sensar en ese momento.

Su funcionamiento se basa en dos principios fundamentales:

1. Adsorción del gas: Las moléculas del gas objetivo interactúan con la superficie del sensor, adhiriéndose a ella.
2. Modulación de portadores de carga: Ocurren cambios en la concentración y movilidad de electrones o huecos cuando el material interactúa con las moléculas gaseosas.

El componente central de un sensor de gas resistivo es una película metálica u óxido metálico, un polímero conductor o nanomaterial poroso como el PSi. Este material está diseñado para reaccionar selectivamente con ciertos gases. Cuando las moléculas del gas objetivo se adsorben en la superficie del material activo, se generan procesos de transferencia de carga que modifican su resistividad. Este cambio puede ser medido y, luego, interpretado por un sistema electrónico para determinar la concentración del gas en el ambiente [16].

La variación en la resistencia eléctrica del sensor depende de la naturaleza del material (tipo-n o tipo-p) y de la naturaleza del gas detectado. En materiales de tipo-n (como  $\text{SnO}_2$  Fig. 3 inciso (a)), inicialmente existe una capa de depleción debido a la adsorción de iones de oxígeno en la superficie. Al exponerse a un gas reductor, el material gana electrones, lo que reduce el ancho de la capa de depleción, y por lo tanto, disminuye la resistencia eléctrica del sensor [17].

En materiales tipo-p (como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Fig. 3 inciso (c)), inicialmente, existe una capa de acumulación de huecos en la superficie. Al exponerse a un gas reductor (Fig. 3 inciso (d)), el ancho de esta capa disminuye, lo que aumenta la resistencia eléctrica del sensor. Para una aplicación práctica, se puede trazar una curva de calibración que relacione la resistencia eléctrica medida con la concentración del gas, permitiendo así una detección precisa [18].

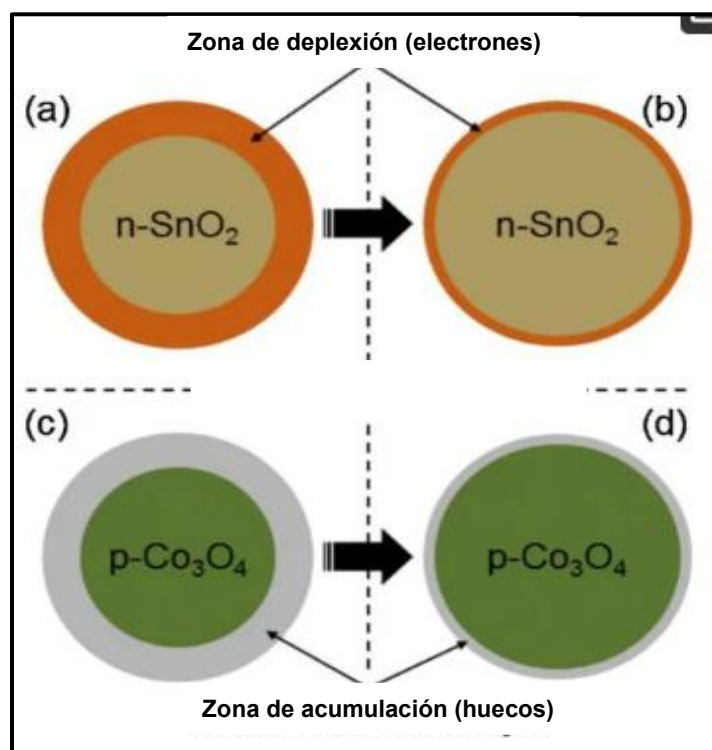


Fig. 3.- Ilustración de fenómeno de variación de resistencia eléctrica. En la parte superior se tiene una representación de como la capa de depleción disminuye lo que provoca un aumento en la resistencia [18].

## 1.2 Silicio poroso: fundamentos y propiedades

El silicio poroso (PSi) es un material nanoestructurado derivado del silicio cristalino (Si-c). Fue descubierto accidentalmente por Arthur Uhlir en 1956, como una variante del electropulido de Si-c que se define como, un proceso electroquímico que se utiliza para eliminar una capa superficial del material al sumergirlo en una solución electrolítica y aplicar una corriente eléctrica controlada, logrando una superficie lisa, brillante y libre de defectos. Luego, fue estudiado por Turner en 1958, quien encuentra que el PSi es formado electroquímicamente por una densidad de corriente crítica, la cual incrementa con la concentración de ácido fluorhídrico (HF) y la temperatura, observando una capa gruesa y de apariencia cristalina. En 1966, Memming y Schwandt reportaron la obtención de capas oscuras debido al redepósito proveniente del difluoruro de silicio (SiF<sub>2</sub>), un subproducto del proceso de formación del PSi.

El interés en el PSi y, en particular, en sus propiedades nanoestructuradas, se intensificó en 1990 cuando Ulrich Gosele identificó efectos del confinamiento cuántico en el espectro de absorción del material. Leigh Canham demostró fotoluminiscencia de este material a temperatura ambiente en la región visible del espectro electromagnético. Además, Vincent

en 1994 demostró que su índice de refracción del PSi podría ser sintonizado fácilmente durante su fabricación, lo que abrió nuevas posibilidades tecnológicas [19].

La arquitectura única del PSi le confiere propiedades excepcionales, que lo hacen ideal para aplicaciones en sensado de gases, electrónica y biomedicina. Entre sus características más relevantes destacan: su elevada superficie específica (gran reactividad), la posibilidad de modelar sus propiedades ópticas a través de la nanoestructura, su biocompatibilidad, tamaño de poro controlable, la capacidad de modular su índice de refracción, que se puede variar continuamente a lo largo de un intervalo de 1.1 – 3.5 modificando la porosidad o estado de oxidación del material, siendo este menor que el del Si-c en bulto [19].

### 1.2.1 Fabricación de PSi: anodización electroquímica

El PSi se obtiene generalmente mediante anodización electroquímica de obleas de silicio cristalino (Si-c) en soluciones acuosas u orgánicas que contienen ácido fluorhídrico (HF) y un agente surfactante. Este surfactante, generalmente es un solvente como por ejemplo agua, etanol, dimetilformamida (DMF) o dimetilsulfóxido (DMSO), que ayuda a la penetración del HF dentro de los poros debido al carácter hidrofóbico del silicio. Además, sirve para evacuar las burbujas de H<sub>2</sub> (hidrógeno) que se liberan en el proceso de anodizado. Existen otras formas de obtener PSi, como el ataque químico de las obleas en soluciones de ácido fluorhídrico más ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) en fase vapor y ataque químico con solventes orgánicos, bajo iluminación, o también puede prepararse en vía seca mediante el ataque por plasma RIE, (del inglés Reactive Ion Etching) en condiciones de vacío.

Hablando del tipo de semiconductores este se determina por el tipo de portadores mayoritarios, que se controlan mediante el tipo de impurezas. El material donde los huecos son portadores mayoritarios se denomina tipo-p, y se consigue mediante impurezas aceptoras como en el caso de obleas dopadas con boro. Si los portadores mayoritarios son electrones el material es tipo-n. Esto se consigue mediante impurezas donadoras como en el caso de obleas dopadas con fósforo. Los niveles de dopaje definen la resistividad eléctrica de las obleas de silicio, en un intervalo que oscila entre unos pocos ohm-cm ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) hasta varios miles de ohm-cm, la resistividad influye en el proceso de anodización directamente en la densidad de corriente efectiva y en la morfología del poro: resistividades bajas (alta concentración de dopantes) tiende a producir poros más pequeños y densos, mientras que resistividades altas generan poros de mayor diámetro y menos densidad. [20].

En el proceso de anodización electroquímica, se aplica una corriente eléctrica ( $I_a$ ) a una oblea de silicio dopada dentro de una celda electrolítica. En cuanto a la corriente ( $I_a$ ) su valor determina la porosidad del material (la porosidad se define como la fracción volumétrica de aire en el material) y debe ser menor que la corriente de umbral ya que superado este valor

el proceso se convierte en simple electropulido. Tal corriente suele estar en el intervalo  $I_a = 5.0\text{--}150\text{ mA}$ , su valor preciso depende de la resistividad de la muestra y del área por atacar. La concentración de HF en el electrolito también suele modificarse dependiendo de las características del material requerido. Se ha observado que en el intervalo de porosidad para el PSi, tiene mayor efecto al cambio de concentración de HF que las variaciones en la corriente ( $I_a$ ) [19].

La anodización electroquímica, también llamada grabado electroquímico, ha sido el método más común para la fabricación del PSi durante los últimos 60 años. Durante este tiempo, se han utilizado tres configuraciones de celdas electroquímicas para la formación del PSi: celda lateral, celda simple o vertical y celda doble [21].

En la Fig. 4 se puede observar el esquema de una celda vertical típica de crecimiento, donde se muestra el arreglo experimental utilizado para el proceso. Para lograr la anodización, se hace pasar una corriente ( $I_a$ ) por el filamento de tungsteno que se sumerge en la mezcla de HF, donde la oblea de silicio actúa como ánodo, el filamento de tungsteno como cátodo y en la base hay un contacto de acero inoxidable. Después la oblea se sella de modo que solo su cara frontal quede expuesta al electrolito. Con esta configuración se proporciona control simultáneo sobre la porosidad y el espesor de la película del PSi. Además, la iluminación, necesaria para las obleas de silicio, se puede realizar fácilmente en esta celda [21].

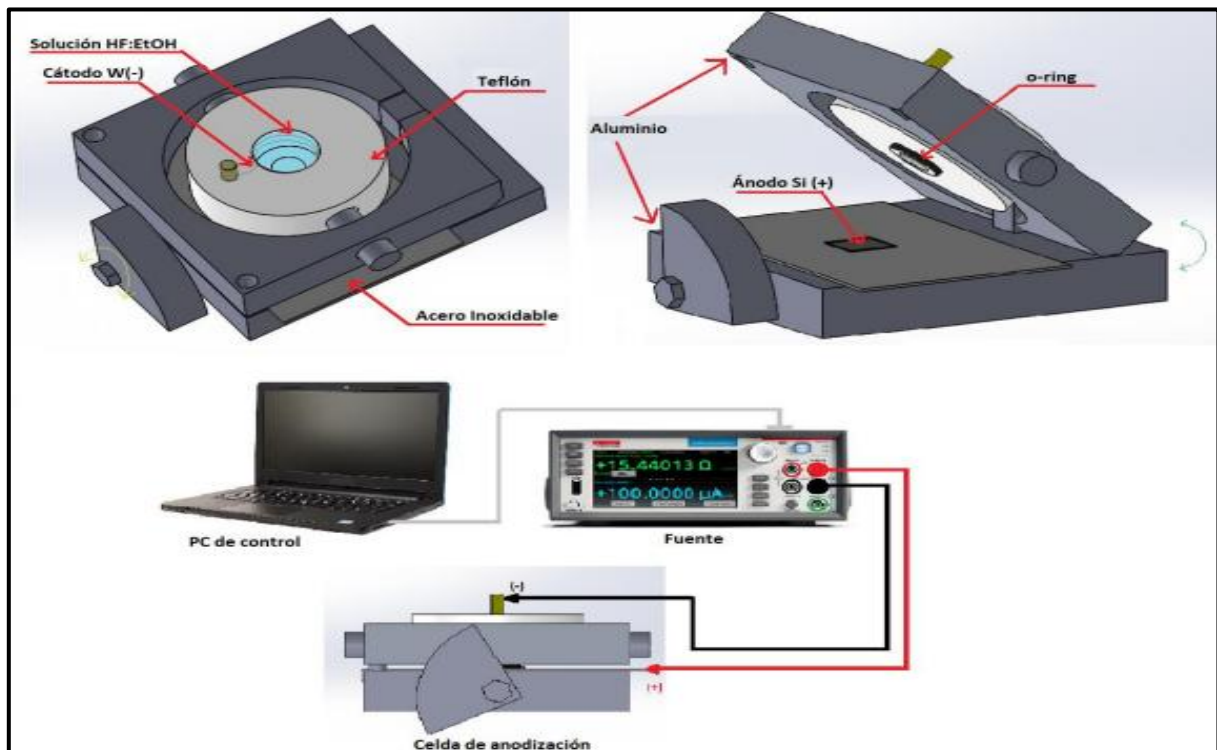


Fig. 4.- Esquema de celda electrolítica para la generación de PSi (parte superior), sistema completo (parte inferior) donde se observa la fuente que suministra la corriente  $I$  y el equipo que de control (PC).

El mecanismo para la anodización electroquímica se puede describir de la siguiente manera: en una oblea de silicio tipo-p (Fig. 5 a y b), durante la anodización en HF, los huecos fluyen hacia la interfaz Si/electrolito al ser arrastrados por el campo eléctrico aplicado, que polariza la unión semiconductor-electrolito, creando una acumulación de carga positiva, es decir, huecos en la superficie del silicio en donde se facilita la ruptura de los enlaces Si-Si, quedando los átomos de silicio de la superficie pasivados mediante enlaces con hidrógeno.

Esto provoca que se inicie una respuesta de disolución en la oblea (Fig. 5 a y b), en los siguientes pasos durante la reacción se llevan a cabo diversas sustituciones del tipo Si-H a Si-OH (Fig. 5 c) después iones de flúor se unen a los átomos de silicio (Fig. 5 d). El paso final ocurre en la solución cuando los complejos de silicio están más hidrolizados y da lugar a la producción de hidrógeno molecular.

En el caso de obleas de silicio tipo-n, para generar los huecos necesarios para la reacción de disolución, se debe suministrar energía externa típicamente mediante iluminación (fotoexcitación). Los fotones con energía mayor a la banda prohibida del Si generan pares electrón hueco. Los huecos generados son entonces impulsados hacia la interfaz Si/electrolito, esto por el campo eléctrico aplicado, lo que da lugar nuevamente al proceso descrito para la oblea tipo-p (Fig. 5 d y e) [22].

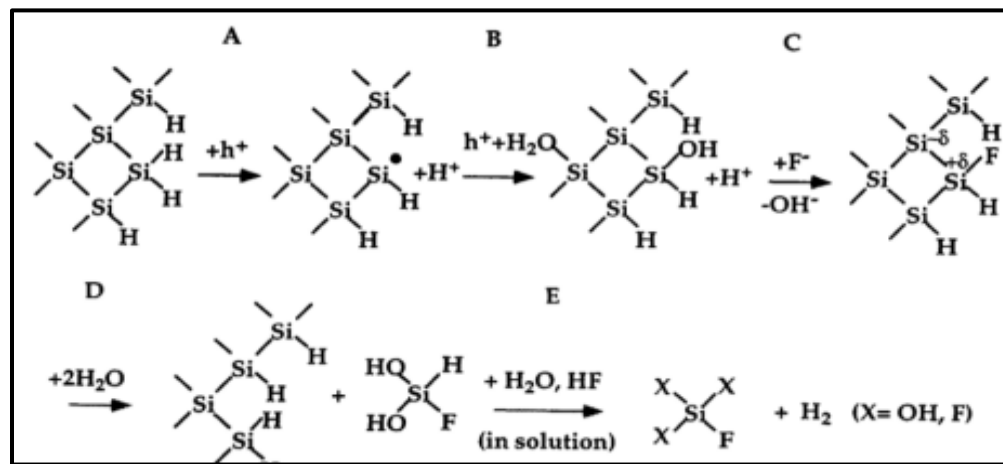
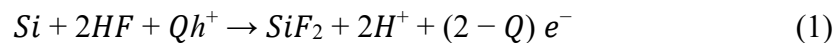


Fig. 5.- Modelo de reacción para la disolución de silicio cristalino en bulto en una solución acuosa con HF.

De acuerdo con Turner, Memming y Schwandt, al utilizar un electrolito con ácido fluorhídrico y etanol, se llevan a cabo las siguientes reacciones de disolución del silicio [22]:



Donde  $h^+$  y  $e^-$  es el intercambio de huecos y electrones respectivamente y Q es el número de cargas intercambiadas durante la reacción.

### 1.2.2 Formación y morfología de poros en silicio poroso

La morfología del PSi está determinada por un delicado balance entre los parámetros de fabricación y las propiedades intrínsecas del material. El proceso de formación de poros puede describirse de la siguiente manera: Los átomos de silicio se disuelven como complejos  $\text{SiF}_6^{2-}$ , los cuales requieren para su formación iones fluorados con carga negativa suministrados por la solución de HF y huecos con carga positiva en la interfase silicio/electrolito. Debido a que los dos tipos de cargas necesarias en la reacción tienen una dinámica diferente, la densidad de corriente en el proceso de anodizado determina cuál es la especie limitante. Para densidades de corrientes ( $J$ ) mayores que la de electropulido ( $J_{sp}$ ), la difusión de iones fluorados a la interfase es más lenta que el transporte de huecos. En cualquier punto que una molécula de HF alcance la superficie de Si existen huecos esperando para la disolución de Si (Fig. 6 a) [20].

En el régimen de densidades de corrientes bajas, debido a la distribución del campo eléctrico en las irregularidades de la superficie, la posibilidad de que los huecos alcancen la superficie es pequeña, por lo tanto la difusión de los iones que contienen flúor es mayor que la velocidad de transporte de huecos dando lugar a que una mayor cantidad de iones alcancen las zonas profundas de las irregularidades, donde están concentrados los huecos y la disolución favorezca la iniciación de poros (Fig. 6 b- c) [20].

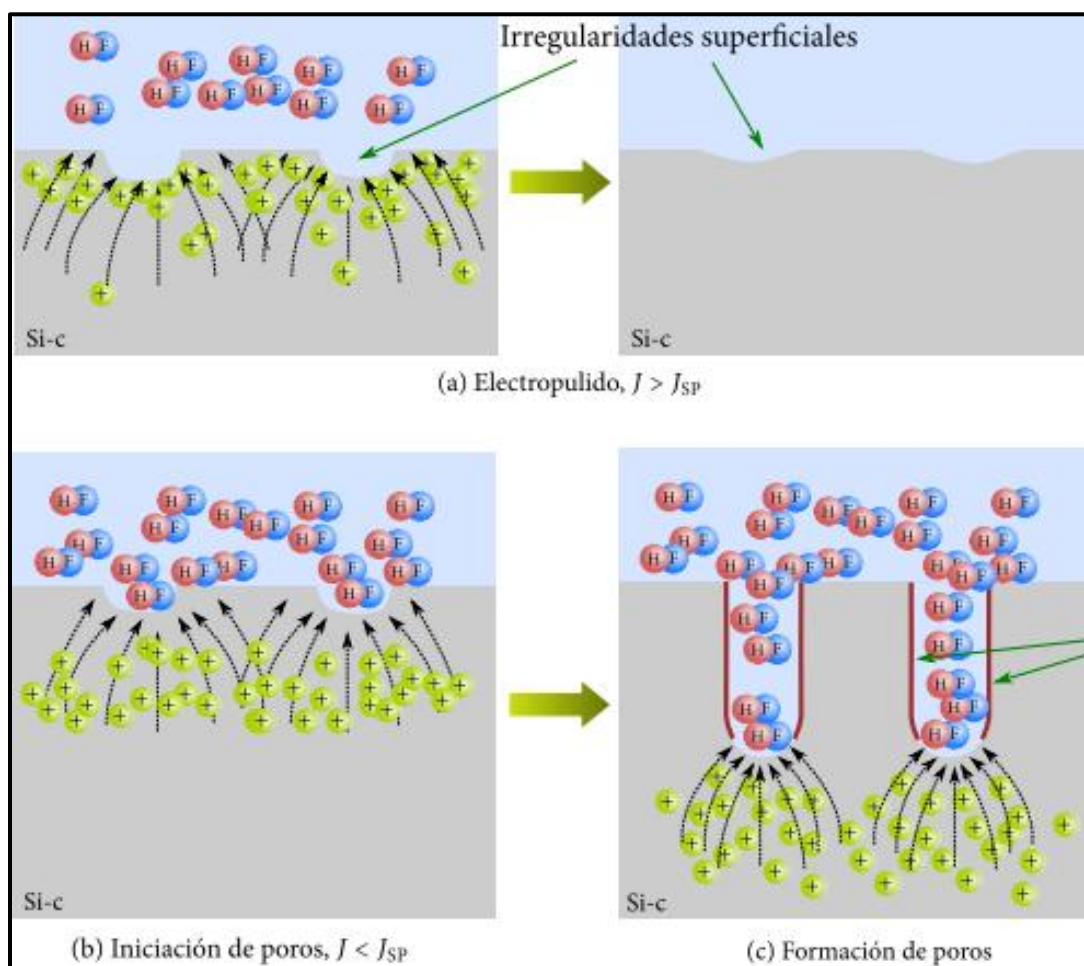


Fig. 6.- Proceso de formación de poros en Si-c, inciso (a) electropulido donde  $J > J_{sp}$  inciso (b y c) formación de poros con corriente  $J < J_{sp}$  [20].

Una clasificación básica de los poros en Si se refiere al diámetro de poro, la estructura nanoporosa se encuentra en tamaños menores o iguales a 2 nm, mesoporosa tamaños entre 2 nm y 50 nm y macroporos para tamaños mayores a 50 nm [23].

La morfología se utiliza como identificador colectivo para propiedades como la forma (lisa, ramificada, facetada, etc.), la orientación y la interacción de los poros, que son independientes de la geometría. Los parámetros clave para obtener este tipo de morfologías son el tipo de electrolito (acuoso, orgánico), la concentración de HF, el tipo y nivel de dopaje del Si y, en algunos casos, el estado de iluminación (iluminación posterior o iluminación frontal) [23].

En la Fig. 7 se observan diferentes morfologías de PSi. Por ejemplo, se pueden identificar macroporos con diferentes profundidades (incisos a, b, c y d) y crecimiento de cavidades no uniforme (inciso a y c). Por otro lado, existen morfologías más complejas como las mostradas en los incisos (g) e (i), donde se presenta ramificaciones o canales tipo zanja dentro de la cavidad.

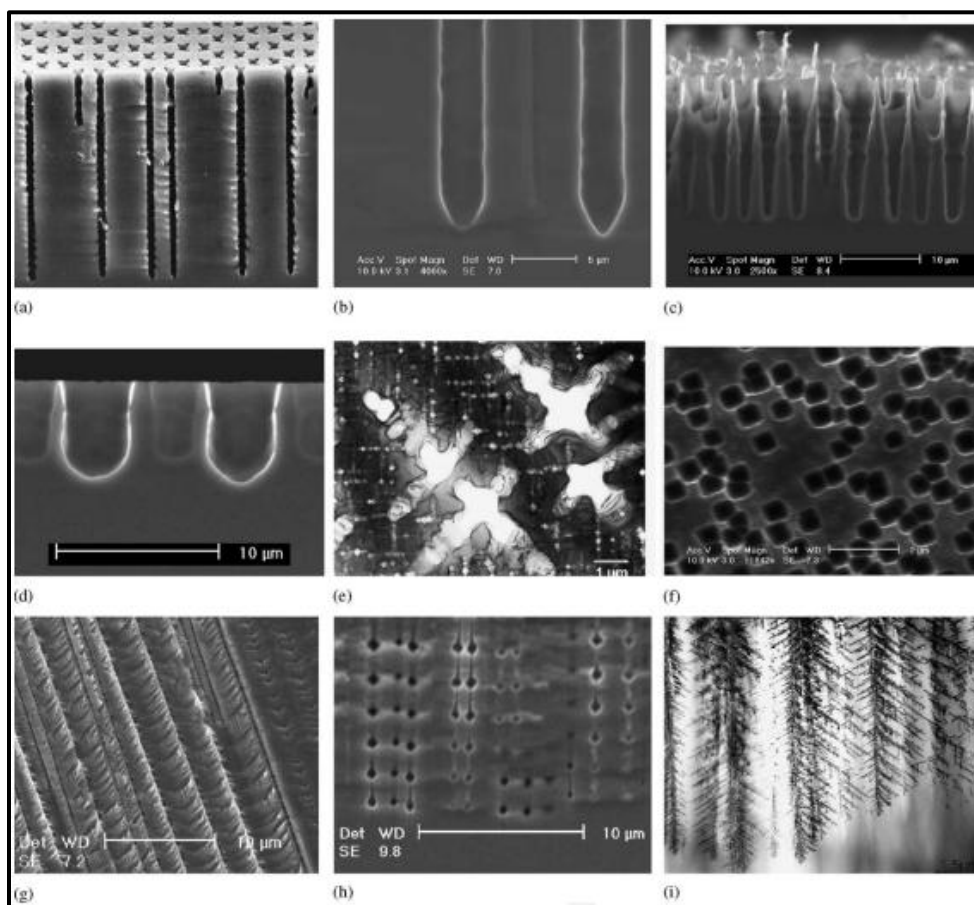


Fig. 7.- Ejemplos de la variedad morfológica de PSi: incisos a), b) y c) son poros cilíndricos con profundidad media, inciso d) poro cilíndrico con poca profundidad, inciso e y f) poros sin salida, inciso g) poro tipo canaleta, inciso h) e i) poros tipo ramificación [23].

### 1.2.3 Funcionalización de superficie del silicio poroso

La funcionalización de superficies semiconductoras, como en este caso mediante adsorción, ha atraído la atención de muchas investigaciones experimentales debido a sus diversas aplicaciones potenciales, que abarcan desde la pasivación de superficies hasta el injerto de especies químicas o biológicas [24].

La funcionalización superficial del PSi es un proceso clave para optimizar sus propiedades y adaptarlo a aplicaciones específicas, especialmente en el desarrollo de sensores de gas. En este contexto, el objetivo principal es encontrar una técnica que prevenga la inestabilidad a largo plazo, manteniendo la gran superficie específica y mejorando simultáneamente su sensibilidad y selectividad ante diferentes gases [25].

La funcionalización es el proceso de agregar nuevas funciones, características, capacidades o propiedades a la superficie de un material mediante el cambio químico de dicha superficie. Es una técnica fundamental usada en química, biología así como en la nanotecnología. Este proceso puede implicar el enlace de moléculas o nanopartículas a la superficie de un material, ya sea mediante enlaces químicos covalentes o no covalentes, o simplemente a través de adsorción física o autoensamblaje monomolecular [26].

Entre los métodos de funcionalización se destacan los siguientes:

**Electroinjerto:** Se utiliza para la deposición de monocapas de aproximadamente 50 nm de espesor. Por lo regular las capas ensambladas tienen una alta adherencia y son ópticamente transparentes [26].

**Adsorción:** Proceso en el cual las moléculas del gas penetran dentro del sólido. Los resultados de adsorción en óxidos varían según si se trata de macromoléculas o micromoléculas, aunque ambos tienen diversas aplicaciones. Este fenómeno se emplea principalmente para la funcionalización de polímeros y plásticos [26].

**Silanización:** Este proceso forma un enlace covalente estable mediante una reacción química entre un grupo hidroxilo del sustrato y un grupo silano, proveniente de agente químico. Este proceso suele dejar expuestos grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) o hidroxilos ( $\text{OH}$ ). Este método es especialmente efectivo para sustratos basados en óxidos de silicio, ya que facilita la formación de enlaces covalentes. Además, es ampliamente utilizado para la inmovilización de biomoléculas [27].

## 1.2.4 Sensores con silicio poroso

La nanotecnología es la ciencia que estudia materiales a escala nanométrica. Las propiedades de un material en bulto difieren significativamente de las de un material nanoestructurado. Reducir el tamaño de cualquier material provoca cambios significativos en sus propiedades, haciéndolo adecuado para diversas aplicaciones. Los materiales nanoestructurados, como el PSi, ofrecen numerosas ventajas. Este material posee propiedades únicas que se aprecian cuando su estructura se reduce a la nanodimensión, gracias al efecto de confinamiento cuántico [28].

El PSi exhibe poros llenos de aire, una gran área superficial de hasta  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  y presenta características fascinantes tales como: tamaños de poro ajustables, fotoluminiscencia, biocompatibilidad, biodegradabilidad, alta reactividad superficial y propiedades luminiscentes

a temperatura ambiente. Estas propiedades hacen del PSi un material transductor ampliamente utilizado como sensor [29].

Diversas investigaciones han demostrado que las características eléctricas y ópticas del PSi pueden cambiar considerablemente tras la adsorción de moléculas en su superficie o al rellenar los poros. Esto significa que los efectos de la adsorción superficial y la condensación capilar en las capas de PSi pueden utilizarse para el desarrollo de sistemas de sensores eficaces [14].

Los sensores de gas basados en PSi se clasifican según tres criterios:

1. Mecanismos de transducción: óptico, eléctrico, electroquímico.
2. Modificación superficial: funcionalización con moléculas orgánicas, metales, o polímeros.
3. Morfología de la estructura porosa: macroporos, mesoporos y nanoporos.

### 1.2.5 Mecanismo de detección en sensores de gas en silicio poroso

En las últimas dos décadas, se ha demostrado que las formas de PSi son muy eficaces para la fabricación de sensores de gas. Además, presentan un proceso de bajo costo y funcionamiento a temperatura ambiente. La mayor superficie específica del PSi, hasta  $10^7$  ( $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) veces mayor que la de los materiales en bulto, garantiza una interacción más fuerte entre la superficie del material y las moléculas de gas. Esto permite alcanzar alta sensibilidad y un buen límite de detección para un gran número de especies gaseosas [14].

La detección de gases con PSi se basa en la adsorción, un fenómeno superficial en el que las moléculas gaseosas se acumulan en la matriz porosa, modificando sus propiedades eléctricas u ópticas [30].

Este proceso ocurre en tres etapas clave:

La primera etapa se refiere a la difusión molecular, un proceso físico en el que las partículas (átomos, moléculas o iones) se mueven espontáneamente desde regiones de alta concentración hacia regiones de baja concentración debido a su energía térmica. Este fenómeno ocurre hasta alcanzar un equilibrio dinámico donde la concentración se homogeniza en todo el sistema [31].

Una vez alcanzado el equilibrio dinámico, tiene lugar la segunda etapa, en la que puede ocurrir uno de los dos mecanismos de adsorción: fisisorción y quimisorción (Fig. 8). La fisisorción involucra fuerzas de van der Waals débiles (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción), lo que conduce a entalpías de adsorción bajas, generalmente entre 5 y 40

kJ/mol. Además, el proceso de fisisorción es generalmente reversible y exotérmico a bajas temperaturas. Puede ocurrir en múltiples capas del material adsorbente, donde las moléculas fisisorbidas conservan su estructura e identidad química, ya que la energía de interacción es insuficiente para romper sus enlaces químicos.

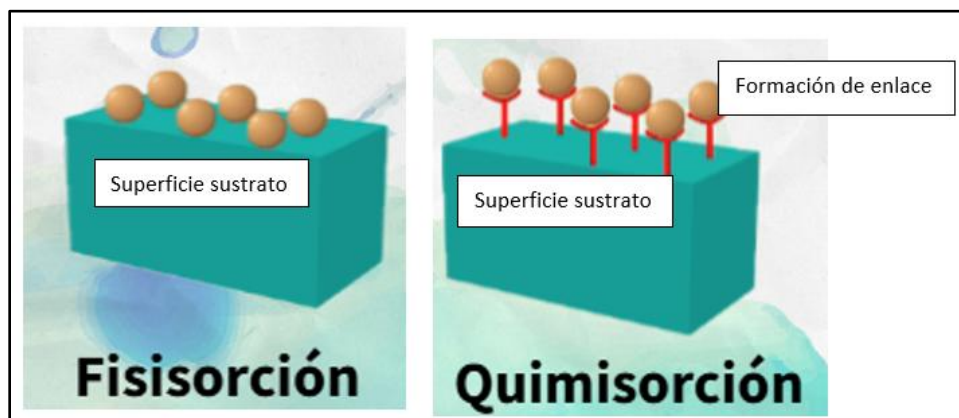


Fig. 8.- Ilustración de fisisorción (lado izquierdo) en un material, quimisorción (lado derecho) donde se ve como se generan enlaces con la superficie del material [31].

Por otro lado, el proceso de quimisorción implica la formación de enlaces químicos fuertes entre el adsorbato y la superficie del sustrato. Las entalpías asociadas a este proceso oscilan entre 40 y 800 kJ/mol. Por otro lado, la quimisorción es selectiva, es decir, depende de la superficie y de la molécula adsorbida. Por ejemplo, el nitrógeno ( $N_2$ ) se quimisorbe a temperatura ambiente sobre superficies como hierro (Fe), tungsteno (W), calcio (Ca) y titanio (Ti), pero no sobre níquel (Ni), zinc (Zn), plata (Ag), cobre (Cu) o plomo (Pb). En este proceso, se produce la ruptura y formación de enlaces químicos, por lo que la molécula quimisorbida puede perder sus enlaces químicos originales, transformándose en una especie química diferente a su fase gaseosa [32].

Por último, se encuentra la etapa de condensación capilar. Este fenómeno se refiere a la transformación de un vapor en líquido dentro de la estructura porosa del material [33]. La condensación microcapilar sucede cuando los vapores se condensan espontáneamente en materiales microporosos y mesoporosos a una temperatura dada. En general, este proceso es efectivo a presiones de vapor relativamente altas. Además, se ha observado que a menor tamaño del poro, menor es la presión parcial a la que puede ocurrir la condensación microcapilar [30].

En la Fig. 9 se observa el proceso condensación capilar en donde las partículas gaseosas ocupan inicialmente los espacios de aire dentro del material poroso. Posteriormente, se produce una transición de fase vapor-líquido (condensación capilar), y por último las partículas prevalecen en estado líquido dentro del material poroso [31].

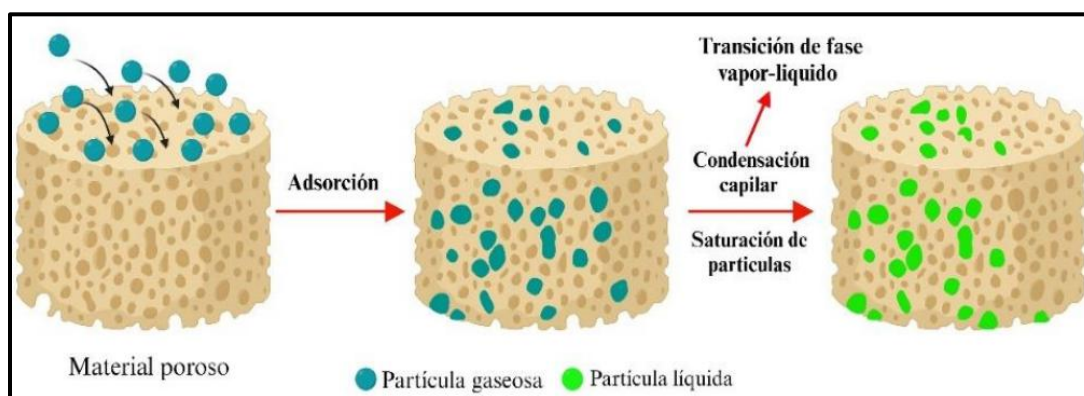


Fig. 9.- Ilustración de cómo se lleva a cabo el proceso de condensación capilar en un material poroso [32].

### 1.3 Ftalocianina como material sensor

La primera síntesis de la ftalocianina libre ( $H_2Pc$ ) ocurrió accidentalmente en 1907, cuando A. Braun y E. Tcherniak calentaron una solución alcohólica de O-cianobenzamida para el estudio de alguna de sus propiedades. Después de enfriar dicha solución, se observó que precipitaba en pequeñas cantidades un compuesto azul [34].

En 1934 Reginal P. Linstead llegó a la conclusión de que el pigmento presentaba una estructura de macrociclos aromáticos planos, que contienen 18 electrones  $\pi$ . Estos materiales están conformados por la unión de cuatro grupos isoindol mediante cuatro átomos de nitrógeno, formando un macrociclo interno de 16 átomos, de los cuales 8 son de carbono y 8 de nitrógeno, alternados por enlaces dobles conjugados, como se puede observar en la Fig. 10 (lado izquierdo) [35].

Debido a que la estructura molecular de las ftalocianinas (Pcs) presenta una cavidad central, estas pueden albergar, alrededor de 70 elementos de la tabla periódica en diferentes estados de oxidación, formando las Metalftalocianinas (MPcs). En la Fig. 10 (lado derecho), se puede observar un ejemplo de la estructura geométrica molecular de la ftalocianina metálica de cobre.

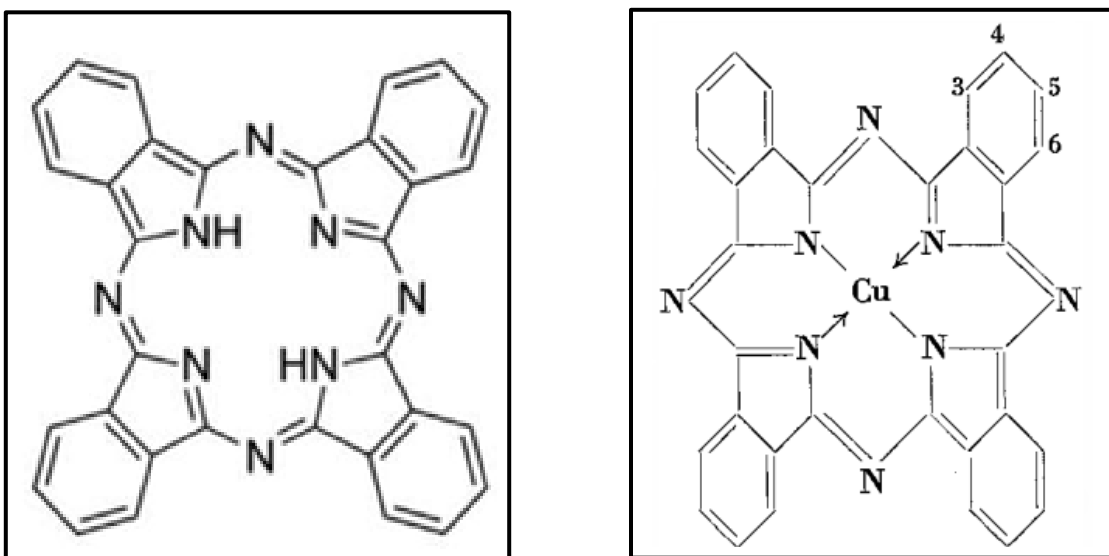


Fig. 10.- Estructura geométrica molecular de la ftalocianina libre (lado derecho), estructura geométrica molecular de ftalocianina metálica de cobre [35].

Estas estructuras metal-orgánicas, que constan de un átomo metálico central y cuatro anillos aromáticos de nitrógeno incrustados, se caracterizan por presentar una estructura electrónica estable, conductividad eléctrica y alta electroactividad, lo que las convierte en ligandos ideales para la funcionalización de superficies porosas [36].

En el caso de las MPcs, al introducir un átomo metálico central en el anillo, se produce la combinación de orbitales atómicos del metal (simetría adecuada) con los orbitales moleculares del ligando de la MPc. La Fig. 11 muestra un esquema de los niveles de energía de las MPcs, en el cual se muestra el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular no ocupado más bajo (LUMO) de una MPc [37].

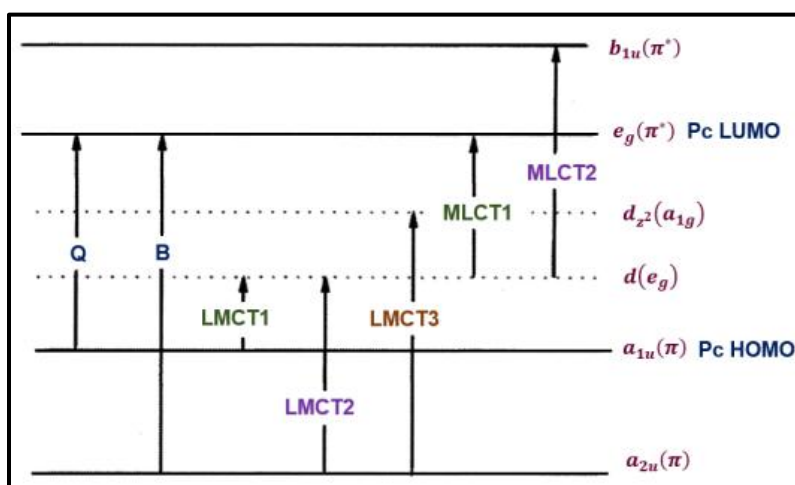


Fig. 11.- Niveles de energía de las MPcs [36].

Las transiciones electrónicas permitidas entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO,  $\pi$ ) y los orbitales moleculares no ocupados más bajos (LUMO,  $\pi^*$ ) dan origen a las dos bandas características de las MPcs, las cuales son: La banda B o Soret situada entre 300 y 400 nm y la banda Q, localizada entre 600 y 700 nm, las cuales se ejemplifican en la Fig. 12 [4].

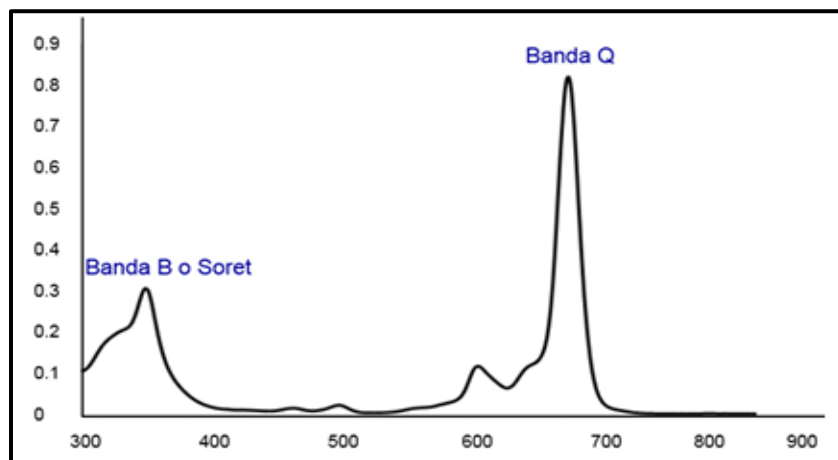


Fig. 12.- Espectro de absorción de las MPcs en solución [36].

En la literatura consultada se ha encontrado que las MPcs son semiconductores metalorgánicos que se han aplicado como sensores de manera exitosa, al presentar tres principales mecanismos de sensado que modifican sus propiedades electrónicas y ópticas:

1. **Interacción con el centro metálico:** Coordinación de gases a través del metal central, modificando su estado de oxidación y densidad electrónica. Por ejemplo, los gases donadores, donan electrones al metal central aumentando la densidad electrónica del anillo macrocíclico, y por lo tanto disminuyen la resistividad del sensor [38].
2. **Modificación del sistema  $\pi$  conjugado:** Los gases interactúan con el anillo macrocíclico de 18 electrones  $\pi$ , alterando su estructura electrónica. Por ejemplo, los gases polares (como la acetona) perturban la nube  $\pi$  mediante interacciones dipolo-dipolo [39].
3. **Efectos estéricos y dieléctricos:** La adsorción induce cambios conformacionales en la molécula de MPc y modifica el entorno dieléctrico local. Por ejemplo, la adsorción de gases como el tolueno distorsiona la planaridad del anillo, afectando el solapamiento  $\pi$ - $\pi$  [40].

### 1.3.1 Ftalocianina perfluoradas

Para mejorar el rendimiento electroquímico, la estabilidad y otros parámetros clave que definen los límites de los sensores basados en Metalftalocianinas (MPcs), se pueden variar los sustituyentes de la periferia con grupos funcionales, como alquinos o grupos flúor.

En el caso de los grupos donadores de electrones, como alquinos o aminas, se observa un aumento en la densidad electrónica en el anillo de la MPc, lo que genera una mayor conductividad eléctrica y por lo tanto favorece la detección de especies ricas en electrones como gases o biomoléculas [36].

Una segunda estrategia para alterar las propiedades de ftalocianinas consiste en incorporar grupos flúor en su estructura. Estos sustituyentes influyen en la sensibilidad hacia los analitos, modificando el potencial redox de las MPc y potenciando interacciones específicas con los analitos. Esto da como resultado una Metalftalocianina perfluorada ( $F_{16}MPc$ ), como se muestra en la Fig. 13.

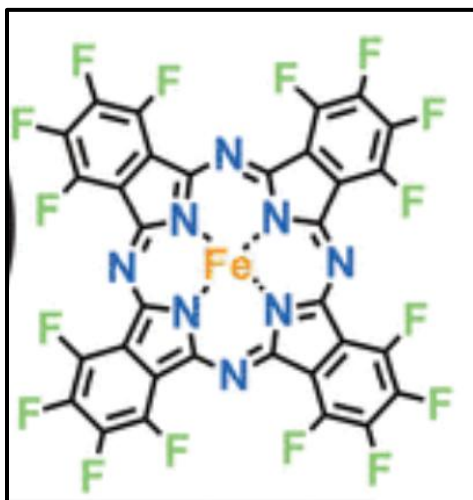


Fig. 13.- Estructura geométrica molecular de ftalocianina perfluorada de hierro ( $F_{16}FePc$ ).

Los sustituyentes de flúor reducen la densidad electrónica del anillo aromático y aumentan el potencial de oxidación de la molécula de MPc. Como resultado, las MPcs fluorosustituidas o perfluoradas como la  $F_{16}Pc$ , exhiben una mayor respuesta a la interacción con gases polares como acetona o etanol. Además, muestran una vida útil 10 veces mayor en comparación con las MPcs no fluoradas en ambientes húmedos (humedad relativa  $>70\%$ ), gracias a su carácter hidrofóbico inducido por los átomos de flúor [41].

### 1.3.2 Ftalocianinas propuestas para realizar proceso in situ e inmersión

En apartados anteriores se abordó que tanto las MPc como las fluorosustituidas o perfluoradas exhiben una mayor respuesta de sensado a los gases. Por este motivo, en los párrafos siguientes se menciona una serie de MPcs, tres perfluoradas (F<sub>16</sub> MnPc, F<sub>16</sub>FePc y F<sub>16</sub>SbPc) y una no fluorosustituida de niobio (NbPc). La elección de estas se basó en un análisis de propiedades fisicoquímicas clave, como el radio iónico, el estado de oxidación, la solubilidad en etanol y los mecanismos de interacción con gases. En la Tabla 1 se puede observar una compilación de dichas propiedades [38], [42], [43] .

Tabla 1.- Cuadro comparativo entre las cuatro MPcs seleccionadas.

| Ftalocianina         | Metal<br>(grupo) | Radio<br>iónico (Å) | Estado de<br>oxidación | Solubilidad<br>en etanol<br>(mg/ml) | Mecanismo de<br>interacción con gases                 |
|----------------------|------------------|---------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| F <sub>16</sub> MnPc | Mn(II)           | 0.83                | +2/+3                  | 8.5±0.3                             | Coordinación con<br>grupos carbonilo<br>(acetona)     |
| F <sub>16</sub> FePc | Fe(II)           | 0.78                | +2/+3                  | 7.2±0.4                             | Formación de<br>complejos redox-<br>activos           |
| F <sub>16</sub> SbPc | Sb(III)          | 0.76                | +3/+5                  | 5.8±0.2                             | No encontrado                                         |
| NbPc                 | Nb(IV)           | 0.74                | +4/+5                  | 3.1 ± 0.5                           | Afinidad por<br>alcoholes cortos<br>(metanol, etanol) |

En cuanto a su estructura molecular, en la Fig. 14-1 se puede observar la NbPc, en donde el Nb actúa como átomo central [44]. La principal razón para optar por esta MPc es la poca información reportada en publicaciones científicas, tanto en sus características generales, como en su aplicación como dispositivo de detección de vapores [45]. Esto significa, que este proyecto investiga una nueva aplicación para la NbPc.

En cuanto a las MPcs perfluoradas su estructura presenta un macroanillo con 16 átomos de flúor, ver Fig. 14-2, 3 y 4 [46].

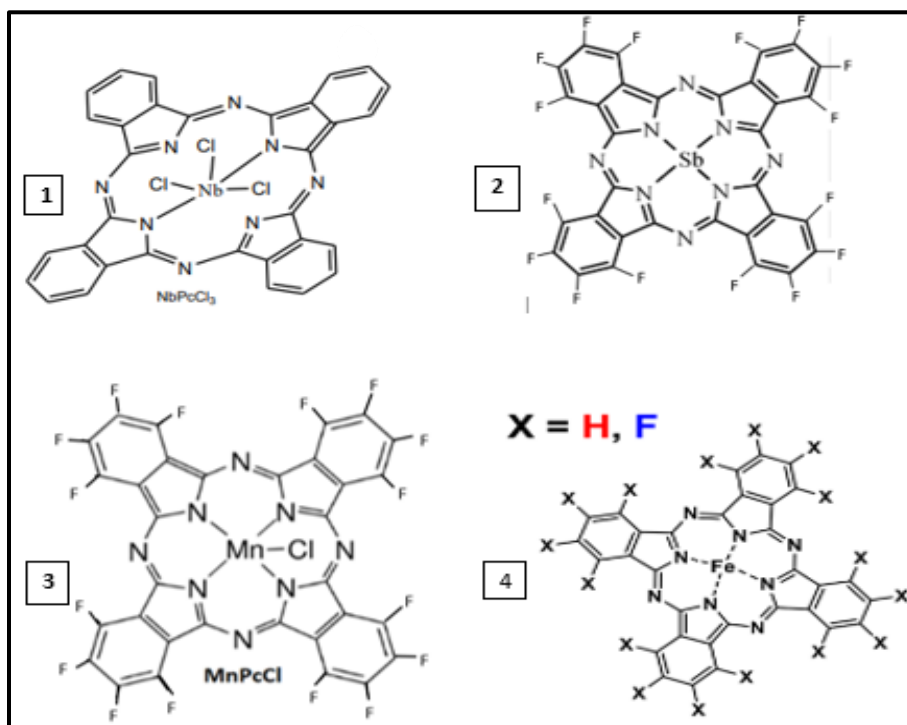


Fig. 14.-Estructura geométrica molecular de MPcs: NbPc (1),  $F_{16}$ SbPc (2),  $F_{16}$ MnPc (3) y  $F_{16}$ FePc (4) [46].

Entre las razones por las que se seleccionaron estas tres  $F_{16}$ MPcs de entre la amplia gama, se encontró que, según la literatura, la introducción de sustituyentes flúor en los macroanillos de las MPc provoca un aumento en la movilidad de los portadores de carga. Además, los sustituyentes de flúor reducen la densidad electrónica del anillo aromático y aumentan el potencial de oxidación de la molécula de MPc.

Como resultado, las  $F_{16}$ MPcs presentan una mayor respuesta del sensor a gases en presencia de gases reductores y compuestos orgánicos volátiles, tales como dióxido de carbono, acetona, diclorometano y etanol, incluso en condiciones de alta humedad [41].

Por último, es importante resaltar que se tiene acceso a todas las MPcs seleccionadas para este proyecto gracias al laboratorio de síntesis de semiconductores orgánicos al que pertenece el Dr. José Luis Sosa Sánchez, quien ha realizado su síntesis en trabajos de investigación previos. El material obtenido es de alta calidad, con una pureza reportada mayor al 95%, lo cual es de vital importancia para garantizar la eficiencia del proceso.

### 1.3.3 Técnicas de síntesis de Ftalocianinas

Las MPc se sintetizan utilizando varias metodologías según el precursor y las condiciones empleadas durante la reacción. Algunos de los métodos más comunes son el método de microondas, el método de síntesis sin disolventes, el método de paso a paso o síntesis de

plantilla, y método de Lindsey o síntesis convencional. En la Tabla. 2 se muestra un comparativo de estos métodos [47], [48]. El proceso de síntesis implica la selección de precursores adecuados (ftalonitrilo, ftalimida, ácido ftálico, etc.) y sales metálicas. El proceso convencional para la síntesis de MPc incluye calentar la mezcla de fuente metálica, molécula precursora o suplementos de ftalonitrilo. Después del reflujo, el MPc resultante normalmente se aísla mediante filtración y purificación [48].

El método de microondas es una técnica eficiente y rápida para preparar MPc. La aplicación de microondas acelera la cinética de reacción, reduciendo el tiempo total de reacción y proporcionando una transferencia de calor rápida y uniforme a la mezcla de reacción. El producto obtenido se aísla y purifica, a menudo con un rendimiento mayor que los métodos sintéticos convencionales.

*Tabla 2.-Cuadro comparativo entre los métodos de síntesis para la obtención de MPc.*

| Parámetro          | Lindsey o síntesis convencional | Microondas                | Síntesis sin disolvente       | Síntesis de plantilla              |
|--------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Precursor          | Ftalonitrilo, anhídrido ftálico | Ftalonitrilo o derivados  | Benzonitrilos, maleonitrilo   | Ftalonitrilo, anhídrido            |
| Condiciones        | 100-200°C, disolvente           | Microondas (100-200°C)    | Rutas alternativas (enzimas)  | Metal como plantilla (en solución) |
| Tiempo de reacción | Horas                           | 5-30 minutos              | Variable (depende de la ruta) | Horas (depende del metal)          |
| Ventajas           | Bien establecido                | Rápido, ahorro energético | Evita precursores, bajo costo | Alta eficiencia                    |
| Desventajas        | Tiempos largos                  | Equipo especializado      | Bajos rendimientos            | Dependencia del metal              |
| Aplicaciones       | Catalizadores, pigmentos        | Electrónica orgánica      | Estudios mecanísticos         | Materiales funcionales             |

En cuanto a la síntesis por medio de plantilla, este enfoque utiliza necesariamente una molécula plantilla para dirigir la formación del complejo MPc. La molécula plantilla guía el ensamblaje de las unidades de Pc alrededor del átomo metálico, lo que conduce a la formación del complejo deseado. Esta síntesis es un enfoque más controlado y modular que

implica la adición de cada vez más ligandos uno tras otro, manteniendo al mismo tiempo un control preciso sobre la estructura y las propiedades del MPc [36].

Las ftalocianinas pueden ser obtenidas por reacciones clásicas de hormaje partiendo de diversos materiales precursores, tales como ftalonitrilo, ocianobenzamida, 1,3-diiminoisoindolina, ftalimida, ácido ftálico, etc., generalmente en disolventes no acuosos de alto punto de ebullición y a temperaturas elevadas entre 140 a 250 °C, o electroquímicamente a partir de ftalonitrilo [35].

## Métodos de caracterización de silicio poroso y ftalocianinas

Existen diversos métodos de caracterización del PSi y Pcs dependiendo de las propiedades a observar. Para el análisis de propiedades estructurales, se emplean técnicas que abarcan desde la gravimetría en el caso del PSi hasta la microscopía para las Pcs [49].

### 1.4 Método de gravimetría

La porosidad y el espesor son las propiedades clave que afectan las características ópticas, mecánicas, térmicas, químicas y eléctricas del PSi. Para medir estas propiedades en este trabajo de investigación, se eligió el método de gravimetría, debido a su rentabilidad y simplicidad. Para llevar a cabo este proceso, se utilizan las soluciones acuosas de hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de sodio (NaOH) como soluciones de corrosión tradicionales para eliminar la capa porosa de silicio y determinar la porosidad y el espesor mediante mediciones gravimétricas.

Para determinar la porosidad de PSi mediante el método gravimétrico se sigue el siguiente procedimiento: primero se pesa el sustrato de Si antes de la anodización ( $m_1$ ), después de la anodización ( $m_2$ ) y posterior a la eliminación total de la capa de PSi ( $m_3$ ), mediante disolución en solución de NaOH o KOH. La porosidad se calcula a partir de la ecuación (1), en el que la relación de las diferencias de masa es equivalente a la relación de los volúmenes [50].

$$P (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \cdot 100$$

En esta ecuación, el término ( $m_1 - m_2$ ) representa la masa del material que se ha eliminado para crear los poros y ( $m_1 - m_3$ ) representa la masa de la capa porosa restante. Además, a partir de estas mediciones, también es posible determinar el espesor ( $W$ ) de la capa de acuerdo con la ecuación (2):

$$W = \frac{m_1 - m_3}{S \cdot d}$$

En donde  $d$  es el valor de la densidad del silicio en bulto (2.33 g/cm) y  $S$  (1.57 cm<sup>2</sup>) es el área expuesta al ataque electroquímico [22]. Por otro lado, también es necesario calcular la

velocidad de ataque es decir la velocidad de formación de poros en el Si-c, esto se logra con la ecuación (3), donde el término  $(m_1 - m_2)$  representa la masa del material que se ha eliminado para crear los poros y el “tiempo de anodización”, es el periodo (en horas) que se deja la muestra en la celda electrolítica.

$$\text{velocidad de ataque} = \frac{m_1 - m_2}{\text{tiempo de anodización}}$$

## 1.5 Reflectancia especular

La reflectancia es una propiedad óptica fundamental que permite caracterizar materiales midiendo cómo interactúan con la luz. Existen dos tipos principales de reflectancia:

**Reflectancia especular:** Es una técnica óptica basada en la medición de la intensidad de la luz reflejada por un material en el ángulo especular (igual al ángulo de incidencia pero en dirección opuesta). Esta técnica permite extraer información sobre las propiedades ópticas, superficiales y estructurales del material [51].

**Reflectancia difusa:** Es una técnica que se basa en la medición de la luz dispersada en varias direcciones debido a la rugosidad o heterogeneidades internas (como superficies rugosas o materiales porosos) [51]. La Fig. 15 muestra una imagen ilustrativa de ambos tipos de reflectancia.

En la presente investigación se opta por la reflectancia especular, ya que la superficie del material es de carácter especular.

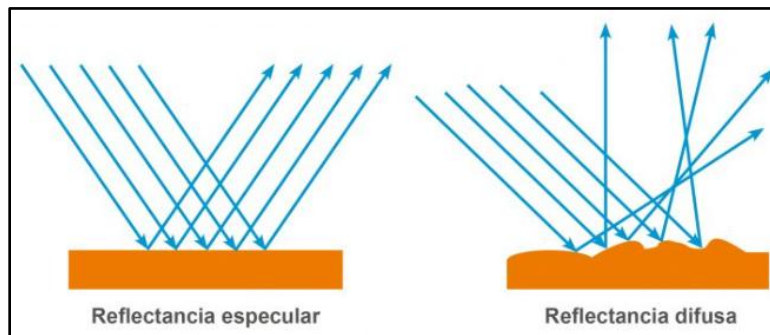


Fig. 15.-Esquema de tipos de reflectancia. De lado derecho reflectancia especular, cuando la luz es reflejada en la misma dirección que la luz incidente. Lado izquierdo la luz es reflejada en múltiples direcciones [51]

## Capítulo 2.- Desarrollo experimental

### 2.1 Gravimetría

Previo al proceso de gravimetría, se realizó una limpieza de la oblea de silicio cristalino (Si-c) tipo-p, dopado con boro. La resistividad de las obleas utilizadas es de  $0.01\text{-}0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$  y orientación cristalina (100).

La limpieza de la oblea se realizó de la siguiente manera: en un vaso de precipitado con 20 ml de acetona, introduciendo el vaso con la oblea de Si-c en una cubeta ultrasónica Kaimashi (Fig. 16 lado izquierdo) durante un periodo de 20 min a temperatura de  $25\ ^\circ\text{C}$ . Este proceso se repitió con xileno y finalmente con metanol, con el objetivo de remover el material orgánico que pudiera afectar la uniformidad del PSi.



Fig. 16.- Fotografía de cubeta ultrasónica (lado izquierdo) utilizada para el proceso de lavado de obleas de silicio. Celda electrolítica (lado derecho) para la elaboración de PSi.

Una vez limpias las muestras, para proceder con la gravimetría, es necesario pesarlas antes y después del proceso de anodización electroquímica y al retirar la capa porosa, con el fin de determinar la porosidad del PSi en función de la densidad de corriente aplicada durante la anodización. Esto permite establecer una correlación entre estos parámetros.

Para comenzar el proceso de anodización electroquímica, el primer paso es familiarizarse con la celda electrolítica de teflón (Fig. 16, lado derecho). Esta celda cuenta con un ánodo (contacto con el Si-c mediante una placa de acero inoxidable) y un cátodo (alambre de tungsteno en la parte superior). Para el depósito del electrolito, se cuenta con una estructura tubular de teflón que, en su base, está en contacto directo con el Si-c mediante un anillo de sellado (o-ring).

En cuanto a la fuente de poder (Keithley 2460), con una capacidad de  $0\text{-}50\ \text{A}$  y  $0\text{-}200\ \text{V}$ . Para el elemento de control se usó una computadora con el software (LabVIEW) Una vez que se concluyó con esta etapa, la oblea se colocó con la superficie pulida hacia arriba sobre el ánodo, asegurando un contacto eléctrico uniforme. El sistema completo se puede apreciar en la Fig. 17.



*Fig. 17.- Fotografía del sistema para el proceso de anodización electroquímica, de izquierda a derecha, celda electroquímica, fuente de corriente y equipo de cómputo*

Para comprobar que no existieran fugas en la celda electrolítica, se colocó un poco de etanol y se dejó en reposo durante un periodo de 5 a 10 min. Al confirmar que la oblea se mantuvo en una posición correcta y que no hubo fugas de etanol, se retiró la oblea y se colocó el electrolito en proporciones volumétricas de 1:1 (v/v) de HF al 50% y etanol absoluto (99.9%), utilizando un volumen total de 6 ml (3 ml de HF y 3 ml de EtOH) por muestra.

Posteriormente, durante un único periodo de 2.7 horas por muestra, se aplicó una variación en la densidad de corriente desde  $10.9 \text{ mA/cm}^2$  para la primera muestra, hasta los  $127.2 \text{ mA/cm}^2$  para la última muestra. Los valores de variación de densidad de corriente aplicados a cada una de las 10 muestras se detallan en la Tabla 3.

Tras finalizar la anodización, se desconectó la celda electrolítica de la fuente de corriente y se retiró la mezcla de HF y etanol. Al abrir la celda electrolítica, se retiró la muestra e inmediatamente se enjuagó con etanol para detener la reacción y eliminar residuos de HF. Posteriormente, la muestra se coloca en un recipiente sellado para que se seque a temperatura ambiente y también para evitar contaminantes externos.

Una vez que el PSi se encuentra completamente seco, se pesa nuevamente. Después se procede a remover la capa porosa utilizando una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) en porción volumétrica de 1:1 (v/v) de KOH al 50% y agua (99.9%). El volumen utilizado fue de 40 ml (20 ml de KOH y 20 ml de agua) por cada muestra y el periodo de inmersión de cada muestra fue de aproximadamente 3 minutos.

Con el objetivo de desarrollar las ecuaciones 1, 2 y 3 del apartado “1.16 Método de gravimetría”, se pesó el PSi sin la capa porosa.

Para la generación de una base de datos más detallada, estos datos fueron sometidos a un tratamiento de regresión polinomial en el software Excel, con la finalidad de detectar el tiempo de anodización y la densidad de corriente requerida para una determinada porosidad,

que en este caso es de 60% que en estudios previos a demostrado ser adecuada para el sensado de vapores.

*Tabla 3.-Resultados encontrados al realizar la anodización electroquímica con un valor de 2.7 horas, con densidad de corriente de 0.9 hasta 127.2 mA/cm<sup>2</sup>A.*

| <b>J (mA/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>Porosidad %</b> | <b>Espesor (μm)</b> | <b>Velocidad de ataque (nm/s)</b> |
|------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------------|
| 0.9                          | 36.8               | 5.05                | 1.8                               |
| 9.1                          | 43.5               | 34.6                | 12.8                              |
| 18.1                         | 49.1               | 56.2                | 20.8                              |
| 27.2                         | 52.8               | 76.8                | 28.5                              |
| 36.3                         | 57.5               | 92.6                | 34.3                              |
| 54.5                         | 65.2               | 119.4               | 44.2                              |
| 72.7                         | 72.2               | 141.7               | 52.4                              |
| 90.9                         | 76.2               | 165.5               | 60.9                              |
| 109.1                        | 82.3               | 189.2               | 70.1                              |
| 127.2                        | 84.6               | 201.1               | 74.5                              |

## 2.2 Incorporación de ftalocianinas en silicio poroso

### 2.2.1 Incorporación in situ durante el proceso de electrolisis

El silicio poroso (PSi) se obtuvo mediante anodización electroquímica a partir de obleas de silicio cristalino (Si-c) tipo-p, dopado con boro. En todos los casos, el proceso de anodizado se realizó controlando la densidad de corriente (41.70 mA/ cm<sup>2</sup>) sobre la superficie pulida de las obleas de Si-c. Para el caso de la capa fabricada de PSi, el electrolito utilizado se preparó con una proporción volumétrica de 1:1 de ácido fluorhídrico (HF concentrado al 50 %) y etanol absoluto (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). La resistividad de las obleas utilizadas es de 0.01-0.02 Ω·cm y orientación cristalina (100).

Para introducir las MPcs en el PSi, se intentaron dos procedimientos. El primero consiste en colocar la MPcs durante el proceso de electrólisis (in situ), mientras que el segundo, consiste en sumergir el material poroso en una solución de MPcs con etanol, para observar si la MPc se introduce por difusión [52].

La razón por la cual se eligió el enfoque de incorporación in situ es porque permite una distribución homogénea de las MPcs dentro de la matriz porosa durante la formación del PSi, aprovechando el flujo del electrolito para una impregnación más eficiente.

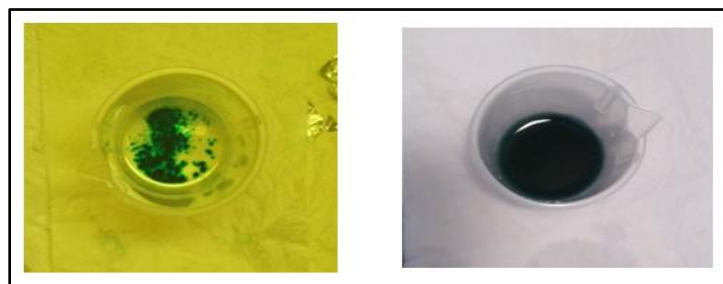
Para ambos procesos se utilizaron cuatro MPcs solubles en alcohol, con la finalidad de que la interacción con el etanol ayude a la introducción de las MPcs en el material poroso.

Las cuatro MPcs utilizadas fueron:  $F_{16}MnXPc$ ,  $F_{16}SbPc$ ,  $F_{16}FePc$  y  $NbPc$ . El primer paso para la introducción en el proceso de electrolisis fue efectuar lo descrito en el apartado de obtención de silicio poroso: 1) realizar correcta conexión del sistema, 2) acomodar el Si-c en la celda electrolítica y, 3) verificar fugas de electrolito, justo en este punto, al colocar la solución de HF y etanol, se le agrega entre 8.7 y 8.9 mg de MPcs. En la Tabla 4 se muestran las cantidades de masa agregadas de cada ftalocianina junto a al valor de concentración molar.

*Tabla 4.-Cantidades agregadas por cada MPcs y concentración molar utilizada en el proceso de anodización.*

| <b>Ftalocianina</b> | <b>Miligramos agregados<br/>(mg)</b> | <b>Concentración molar (M)<br/><math>\times 10^{-8}</math></b> |
|---------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $F_{16}MnXPc$       | 8.8                                  | 8.05                                                           |
| $F_{16}SbPc$        | 8.7                                  | 7.4                                                            |
| $F_{16}FePc$        | 8.8                                  | 8.05                                                           |
| $NbPc$              | 8.9                                  | 11.17                                                          |

Para acelerar y asegurar una dispersión homogénea de las MPcs, la solución se colocó en una cubeta ultrasónica durante 20 min a una temperatura constante de 27 °C. En la Fig. 18 se observa la apariencia del electrolito antes y después de pasar por la cubeta ultrasónica. Se puede ver que el tratamiento ultrasónico ayudó a que las MPcs se disolvieran en el electrolito de HF y etanol.



*Fig. 18 .- Apariencia de  $F_{16}MnXPc$  antes (lado izquierdo) y después (lado derecho) de introducirlas en la cubeta ultrasónica.*

Al finalizar el proceso de dispersión, el electrolito se vierte en la celda electrolítica y se comienza con el proceso de elaboración del PSi.

### 2.2.2 Incorporación mediante inmersión del sustrato en una solución de ftalocianina

En la incorporación de MPcs en el PSi por inmersión es necesario tomar en cuenta dos factores importantes: primero, la eficiencia del proceso ultrasónico para dispersar y solubilizar las MPcs, y segundo, el tiempo de inmersión necesario para lograr una difusión óptima dentro de la matriz porosa [53].

Según literatura consultada, el objetivo del proceso ultrasónico es homogeneizar la solución de MPcs en etanol para evitar aglomerados que obstruyan los poros del PSi y acelerar la solubilización, especialmente para MPcs con baja afinidad por el solvente [53].

Un par de parámetros críticos para este proceso son el tiempo (según literatura entre 15 y 20 min), que logra un balance entre una dispersión completa y evita su posible descomposición térmica. Por otro lado, se encuentra la temperatura, la cual se controla a 27 °C para evitar la evaporación de etanol o la desnaturalización de las MPcs [54]

El tiempo de inmersión depende de la cinética de difusión de la MPc, donde el tiempo requerido depende del tamaño del poro, tamaño de la molécula de MPc y la viscosidad del solvente (etanol,  $\eta=1.2$  cP). Basados en estudios previos, se encontró que en matrices porosas la saturación suele alcanzarse en un intervalo de 48 a 96 horas [55].

Por los motivos antes mencionados, la incorporación mediante inmersión del sustrato en una solución de MPc sigue el siguiente proceso:

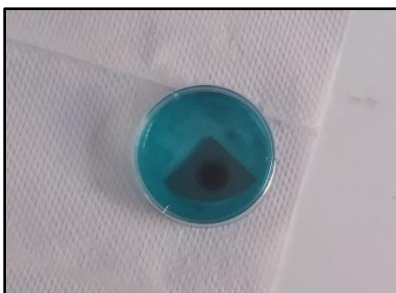
Primero, se realizó el proceso para la obtención del PSi que se describió en el primer apartado del presente capítulo. Una vez obtenido el PSi, se sumerge en 40 ml de etanol con la MPc. La Tabla 5 muestra la cantidad agregada de cada ftalocianina al electrolito junto con su respectiva concentración molar.

*Tabla 5.-Cantidades agregadas por cada MPc y concentración molar, para el proceso de inmersión mediante una solución de ftalocianina y etanol.*

| <b>Ftalocianina</b>   | <b>Miligramos agregados (mg)</b> | <b>Concentración molar (M) x10<sup>-8</sup></b> |
|-----------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------|
| F <sub>16</sub> MnXPc | 9.0                              | 4.12                                            |
| F <sub>16</sub> SbPc  | 8.6                              | 3.65                                            |
| F <sub>16</sub> FePc  | 8.7                              | 3.98                                            |
| NbPc                  | 8.7                              | 5.72                                            |

Antes de introducir el PSi en la solución de MPc con etanol, esta solución se somete a un tratamiento ultrasónico durante 20 min. a una temperatura constante de 27 °C. Para facilitar la difusión de la MPc dentro de la estructura porosa del PSi, la muestra se deja reposar en la

solución durante 4 días a temperatura ambiente. En la Fig. 19 se muestra la oblea de silicio con la capa de PSi inmersa en la solución de ftalocianina.



*Fig. 19.- Fotografía de segundo proceso para la introducción de NbPc en PSi.*

## 2.3 Caracterización por espectroscopía de reflectancia especular

Una vez concluidos los dos métodos para la incorporación de MPc en el PSi, se realizó la caracterización por espectroscopía de reflectancia especular.

En un inicio por la naturaleza del material se realizó caracterización por reflectancia difusa, pero los resultados no arrojaron las bandas características de absorción de las MPcs, además de esto, se observó que la muestra tiene una superficie ligeramente especular.

Por estos motivos se eligió la caracterización por reflectancia especular, en posteriores apartados se muestran los resultados positivos al seleccionar esta técnica.

En este proceso se utilizó un espectrofotómetro por transformada de FOURIER (BRUKER EQUINOX 55) en un intervalo de medición de 370 a 2500 nm. Este equipo se puede observar en la Fig. 20.

A partir de los resultados de reflectancia especular, se calculó la absorbancia usando la relación  $A = \log(1/R)$ , donde  $R$  representa la reflectancia y  $A$  la absorbancia.



*Fig. 20.- Fotografía de segundo proceso para la introducción de NbPc en PSi.*

Para manipular las muestras y realizar las mediciones de reflectancia, no es necesario un tratamiento previo. Solo se requiere una mascarilla con un diámetro exterior de 2 cm (indicada por una flecha roja) que cubre la superficie de la muestra, permitiendo que la luz monocromática del equipo incida únicamente sobre la superficie del PSi (diámetro interior de 4 mm). En la Fig. 21 se ve cómo la muestra (localizada con una flecha azul) está cubierta por la mascarilla antes de ser introducida en el equipo de medición.



Fig. 21.- Fotografía de la muestra cubierta por una mascarilla circular antes de ser introducida en el equipo de medición para obtener la reflectancia especular.

## 2.4 Sensado de gases

### 2.4.1 Calculo de flujo de gases

Para iniciar con el sensado de gases, es de suma importancia tener en cuenta que el flujo de vapor orgánico hacia el reactor depende de la presión y flujo del gas portador, que en este caso es nitrógeno. Para comparar la respuesta de un sensor a diferentes vapores orgánicos en las mismas condiciones de flujo, se utilizó la ecuación (5) para determinar el flujo requerido del gas portador ( $F_{N_2}$ ) [56]:

$$F_{vap} = \frac{F_{N_2} \cdot P_{vap}}{P_{tot} - P_{vap}} \quad (5)$$

Donde:  $F_{N_2}$  = flujo de nitrógeno

$P_{vap}$  = presión de vapor a temperatura ambiente

$P_{tot}$  = presión total en la cámara de sensado de gases

$F_{vap}$  = flujo de vapor orgánico

A partir de esta ecuación, se encuentra que  $F_{N_2}$  toma valores de 20.1, 43.0 y 100.2 cm<sup>3</sup>/min respectivamente para que al sustituirlo en la ecuación 5 cada vapor orgánico tenga el mismo flujo volumétrico (8.13 cm<sup>3</sup>/min). Los valores de presión de vapor a 25 °C, para cada vapor orgánico se obtuvieron de la base de datos del manual del ingeniero químico John H. Perry [55]. En la Tabla 6, se muestran los valores de presión de vapor ( $P_{vap}$ ), flujo de vapor orgánico ( $F_{vap}$ ), y flujo de gas portador ( $F_{N_2}$ ) para cada vapor orgánico que será utilizado con el sensor de gas.

Tabla 5.-Flujo de vapor orgánico introducido en la cámara de sensado de gases.

| Vapor orgánico | Presión de vapor a 25°C (mmHg) | Flujo de vapor orgánico (cm <sup>3</sup> /min) | Flujo de gas portador requerido (cm <sup>3</sup> /min) |
|----------------|--------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Acetona        | 219.63                         | 8.12                                           | 20.1                                                   |
| Etanol         | 57.18                          | 8.13                                           | 43.0                                                   |
| Metanol        | 120.93                         | 8.13                                           | 100.2                                                  |

Una vez que se tenga valor de flujo de nitrógeno (gas portador) para cada vapor orgánico, se puede comenzar a trabajar con la cámara de sensado de gases.

## 2.4.2 Cámara de sensado de gases

Para el sensado de gases se utilizó una cámara con cables conectados a terminales, que están ubicados en una de las paredes de la cámara para proporcionar contacto eléctrico externo, ver Fig. 22 Se utilizó un multímetro digital Protek 506 conectado a una computadora personal para medir la corriente eléctrica, el voltaje que se utilizó para la medición es el valor con el que trabaja el multímetro (1.6 V) para medir resistencia en el orden de MΩ, pues ese es el rango en el que varía la resistencia de los sensores desarrollados en este proyecto.

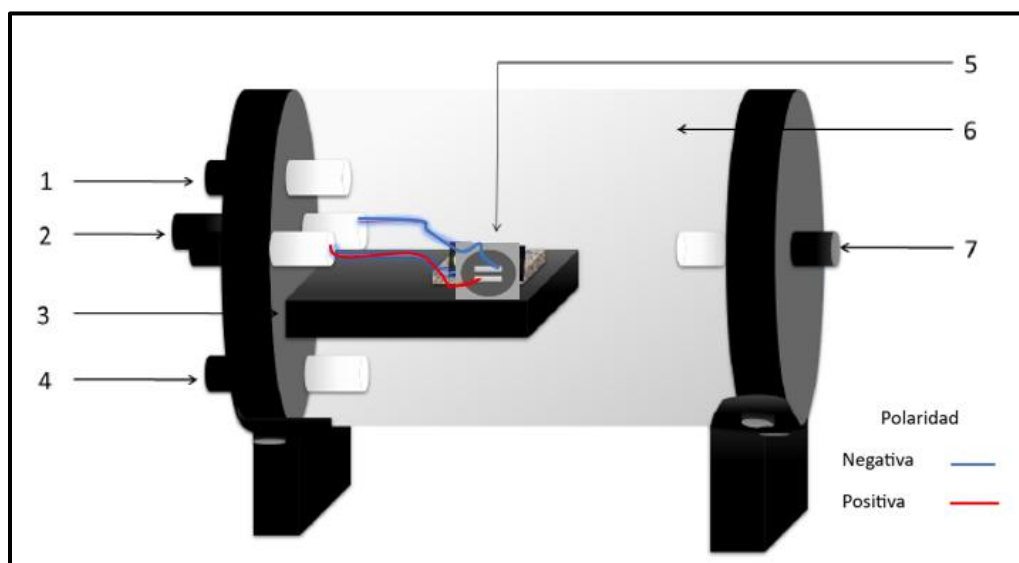
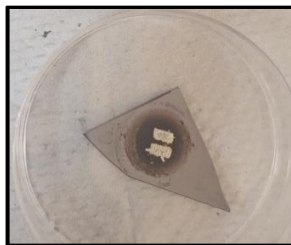


Fig. 22.- Esquema de cámara de sensado, 1. Entrada de gas, 2. Conexiones eléctricas, 3. Porta sensor, 4. Medición de temperatura, 5. Sensor, 6. Reactor sellado (cuarzo), 7. Salida de gases.

La cámara es hermética y opera a presión atmosférica. Además, todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Se utilizó un flujo de nitrógeno para limpiar la atmósfera de la cámara y como gas portador. El nitrógeno puede fluir directamente a la cámara o a través de un burbujeador lleno con uno de los tres vapores orgánicos con los que se va a trabajar. De esta manera, las moléculas de vapor orgánico se transportan hacia la cámara de sensado. Durante el burbujeo, el vapor orgánico se mantiene a una temperatura controlada en un baño Thermo Electron Neslab TRE7.

En cuanto a los contactos eléctricos que se colocaron en el PSi, se utilizó pintura de plata. Para colocarlos de manera uniforme en todos los sensores, se utilizó una mascarilla de plástico con dos ranuras de 3 mm de largo por 2 mm de ancho, con una separación entre ellas de un milímetro. La Fig. 23 muestra la apariencia física de los contactos en los sensores de gas de PSi.



*Fig. 23.-Fotografía que muestra la apariencia física de los contactos de plata depositados en el sensor de PSi.*

## Capítulo 3.- Resultados y discusión

### 3.1 Porcentaje de porosidad, espesor de capa de PSi y velocidad de ataque

Una vez concluido el proceso de gravimetría, se desarrolló una base de datos que permitió obtener los dos parámetros fundamentales: densidad de corriente requerida y tiempo de anodización, necesarios para reproducir capas de PSi.

En la Fig. 24, la gráfica muestra la relación entre el porcentaje de porosidad y la densidad de corriente eléctrica utilizada durante el proceso de anodización de Si-c (2.7 horas). En la gráfica, el porcentaje de porosidad (%) varía desde 37 % hasta 85 %, mientras que la densidad de corriente eléctrica presenta un valor inicial de 0.9 mA/cm<sup>2</sup> y un valor máximo de 127.2 mA/cm<sup>2</sup>. Esto quiere decir que, a medida que la densidad de corriente eléctrica en el proceso aumenta, la porosidad del material también aumenta de forma significativa.

Inicialmente, la porosidad aumenta de manera pronunciada con el incremento de la densidad de corriente, ya que esta favorece una disolución más agresiva del material. Sin embargo, a partir de aproximadamente  $100 \text{ mA/cm}^2$ , se observa una tendencia a la saturación, lo cual podría deberse a que corrientes excesivas provocan la formación de capas porosas más delgadas y menos uniformes, o incluso sería una señal del inicio del proceso de electropulido [23].

A partir de estos resultados, se identifica que, para alcanzar un 60% de porosidad, la densidad de corriente necesaria es de  $41.70 \text{ mA/cm}^2$ .

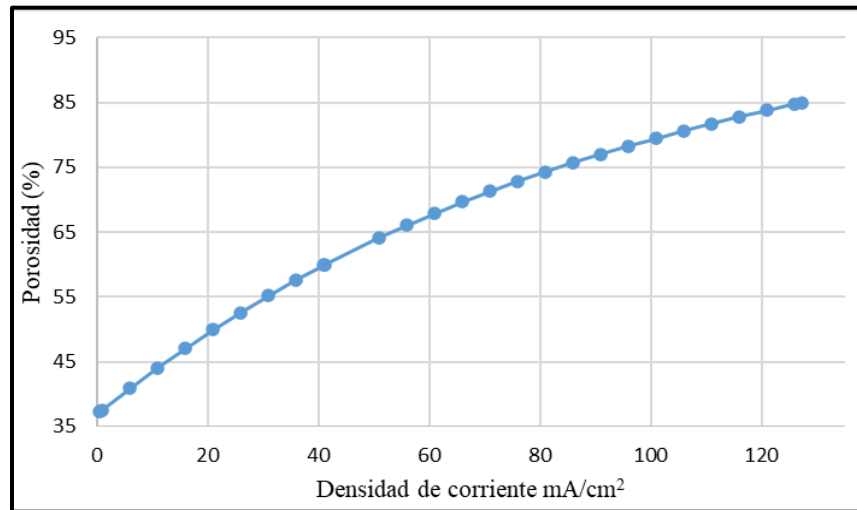


Fig. 24.-Gráfico de porcentaje de porosidad, donde se observa que la densidad de corriente requerida para una porosidad de 60% es de  $41.70 \text{ mA/cm}^2$

Otro resultado que la gravimetría arrojó fue la velocidad de ataque, que se observa en la Fig. 25. Esta grafica muestra la velocidad de ataque (eje “y” con unidades de  $\text{nm/s}$ ) en función de la densidad de corriente (eje “x” con unidades de  $\text{mA/cm}^2$ ) para el proceso de anodización de Si-c. Por otra parte, esta gráfica también revela la cinética del proceso de corrosión del silicio, por lo cual, se puede observar que la velocidad a la que el material es removido aumenta de forma proporcional con la densidad de corriente aplicada. Esta relación directa era de esperarse, pues una mayor densidad de corriente implica un mayor flujo de cargas en la interfaz silicio-electrolito, lo cual intensifica las reacciones electroquímicas de disolución del sustrato [56].

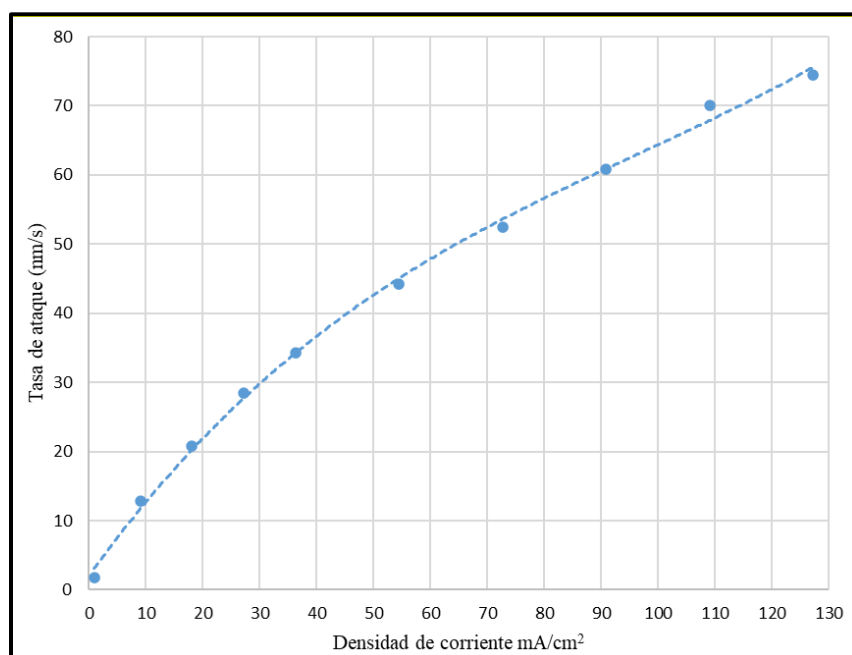


Fig. 25.-Gráfico que muestra la tasa de ataque del proceso de anodización de Si-c que se está utilizando.

Al inicio del gráfico se puede observar un comportamiento casi lineal en densidades de corrientes bajas (0.9 a 45 mA/cm<sup>2</sup>), lo que confirma que el proceso es controlado principalmente por la transferencia de carga. Para densidades de corriente más elevadas (aproximadamente desde 50 mA/cm<sup>2</sup>), la curva comienza a aplanarse, mostrando un cambio de pendiente en la curva. [22].

Una vez que se encontró el valor de densidad de corriente (41.70 mA/cm<sup>2</sup>) para alcanzar la porosidad deseada (Fig.24), se despeja el tiempo de anodizado de la ecuación 3 y se obtiene que el proceso debe durar 0.74 horas (2667 s) para lograr un 60% de porosidad en el PSi. Tomando estos dos parámetros, densidad de corriente y tiempo de anodizado es posible reproducir la obtención del PSi con la porosidad deseada.

### 3.2 Absorbancia óptica obtenida por medio de incorporación in situ de MPc

Una vez realizadas las muestras de PSi MPc por medio de incorporación in situ durante el proceso de electrolisis, es necesario determinar si existe la presencia de la MPc en la muestra. Para esto, se llevó a cabo la caracterización de reflectancia especular, a partir del cual se calculó la absorbancia del material. Para la muestra de PSi con NbPc (PSi\_NbPc), la Fig. 26 (parte superior) muestra el resultado del estudio de absorbancia, donde el eje “y” representa la absorbancia óptica con unidades arbitrarias (u.a.), y en el eje “x” se encuentra la longitud de onda  $\lambda$  con unidades en nm.

En la Fig. 25 (parte inferior), se puede observar el espectro de absorción en solución reportado de la ftalocianina de niobio ( $\text{NbPcI}_3$ ) [44]. En este espectro se pueden observar la banda Q localizada entre 600 y 750 nm.

En el caso de nuestro material  $\text{PSi\_NbPc}$ , la banda Soret se sitúa entre los 420 y 550 nm, con una absorbancia máxima de 0.62 en 480 nm, mientras que la banda Q se sitúa en una longitud de onda de 550 y 750 nm, con una absorbancia máxima de 0.91 en 627 nm.

Al comparar estos valores con los ya reportados en literatura (Fig. 25, parte inferior) para la  $\text{NbPc}$  disuelta en una solución, se puede observar que el espectro de absorción presenta bandas anchas, desplazadas hacia la derecha.

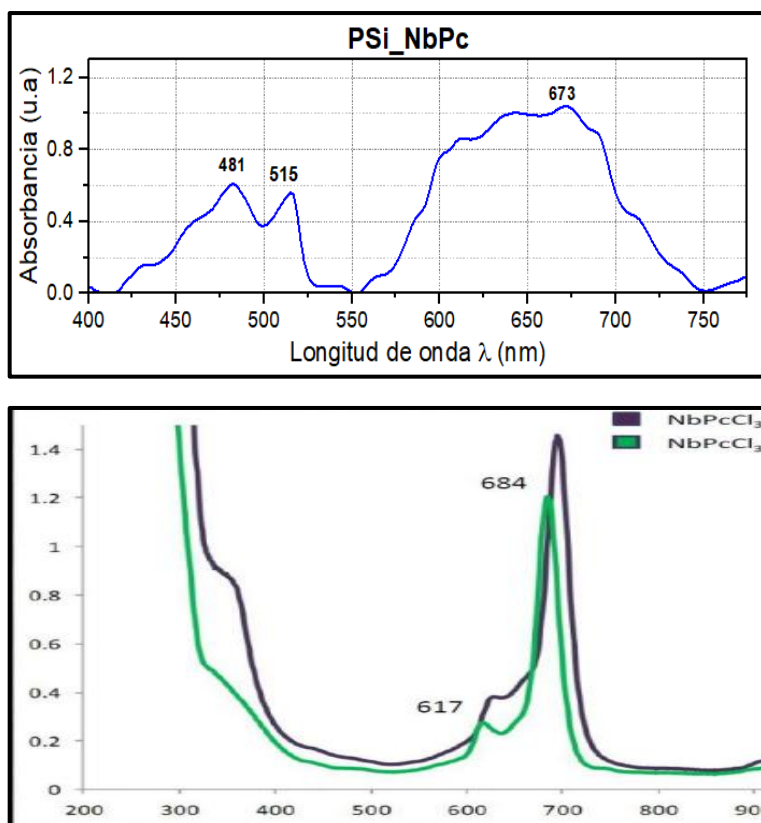


Fig. 26.-Absorbancia de la muestra  $\text{PSi\_NbPc}$  (parte superior), en donde se destacan tres picos de alta intensidad, espectro reportado de la  $\text{NbPc}$  (parte inferior), donde se observa la banda Q [44].

En la Fig. 26 (parte superior), se muestra el espectro de absorbancia del PSi con  $\text{F}_{16}\text{MnXPc}$  ( $\text{PSi\_F}_{16}\text{MnXPc}$ ). En esta gráfica es posible observar que la banda B o Soret está situada entre los 400 y 525 nm y la banda Q se localiza entre 550 y 750 nm. Al comparar estos valores con los ya reportados en literatura (Fig. 26, parte inferior) para la  $\text{MnPc}$  disuelta en una solución, se puede observar que nuestro espectro de absorción del  $\text{PSi\_F}_{16}\text{MnXPc}$  presenta bandas anchas, desplazadas hacia la derecha.

Otro resultado interesante es que se encontraron más picos en donde la referencia ( $\text{MnPc}$  disuelta en solución) solo muestra uno o dos picos de absorción. Por ejemplo, para

PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc la banda B o Soret presenta cinco picos con intensidades que varían desde 0.28 en 412 nm hasta 0.63 en 472 nm[54].

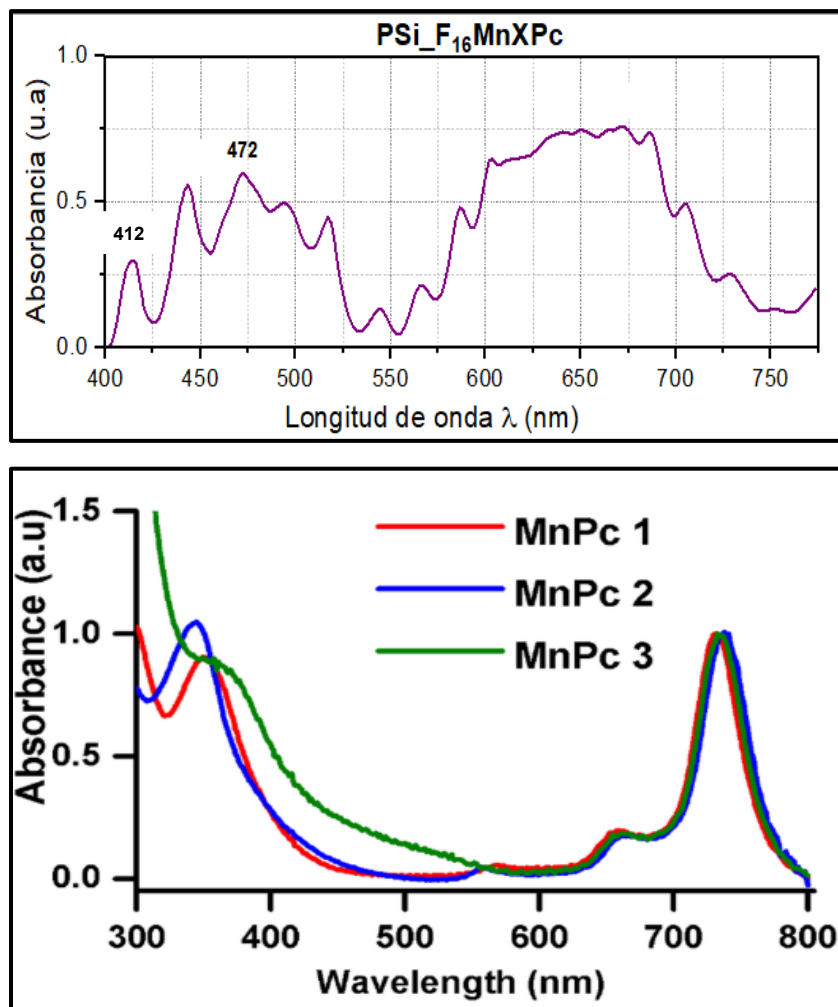


Fig. 27.-Absorbancia de la muestra PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc, en donde se destacan varios picos de alta intensidad (parte superior), espectro reportado de la MnXPc (parte inferior), donde se observa la banda B y Q [54].

En la Fig. 27 (parte superior) se presenta el espectro de absorbancia del PSi con F<sub>16</sub>FePc (PSi\_F<sub>16</sub>FePc). En este espectro, se observa que la banda B o Soret está situada entre los 400 y 540 nm, mientras que la banda Q se localiza entre 550 y 740 nm.

Al comparar nuestros resultados con los resultados ya reportados en literatura, Fig. 27 (parte inferior), donde F<sub>16</sub>FePc se encuentra disuelta en solución, se puede observar que la banda B o Soret de PSi\_F<sub>16</sub>FePc presenta un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores. Además, de este desplazamiento las bandas de nuestro material son más anchas. Otro fenómeno interesante en nuestra muestra es que se observan más picos que conforman ambas

bandas. En particular, las intensidades de estos picos en nuestra muestra varían desde 0.35 en 525 nm hasta 0.7 en 506 nm, valores que son casi el doble en comparación con lo reportado en literatura para la  $\text{FePcF}_{16}$  disuelta en solución [57].

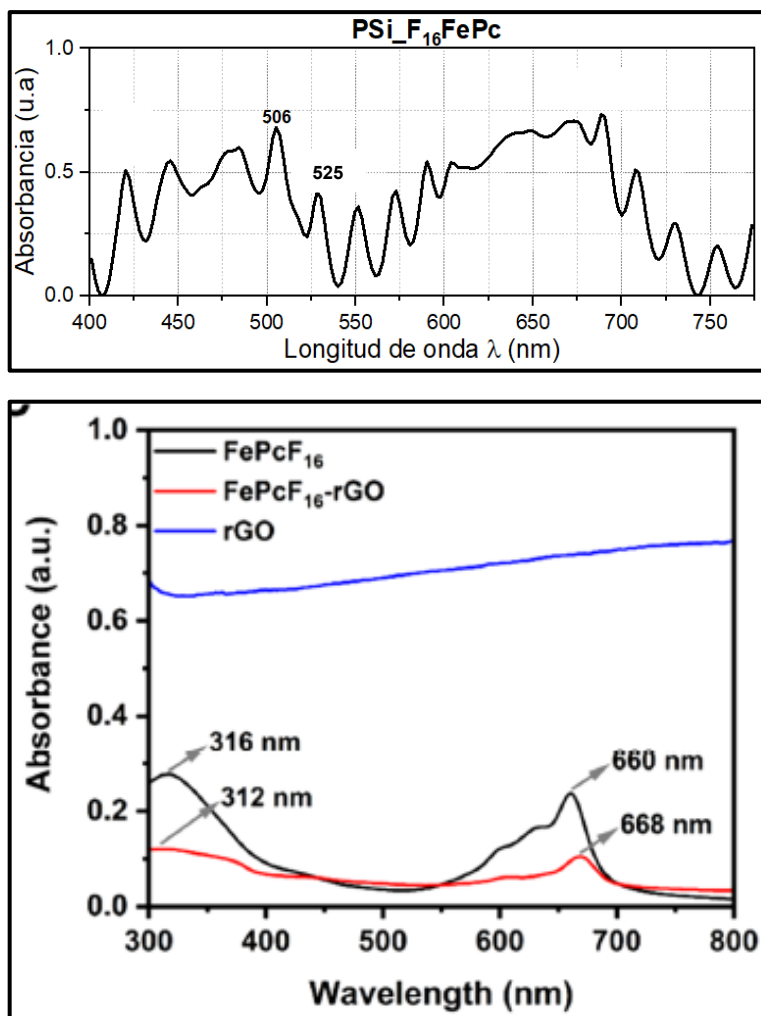


Fig. 28.- Espectro de absorbancia de la muestra  $\text{PSi\_F}_{16}\text{FePc}$ , en donde se destacan tres picos de alta intensidad (parte superior), espectro de absorbancia reportado en literatura de la  $\text{F}_{16}\text{FePc}$  (parte inferior), donde se observa que las bandas B y Q tienen menor intensidad que en las muestras del presente proyecto [57].

La Fig. 28 (parte superior) muestra el espectro de absorbancia del PSi con  $\text{F}_{16}\text{SbPc}$  ( $\text{PSi\_F}_{16}\text{SbPc}$ ). En este espectro, se puede observar que la banda B o Soret está situada entre los 400 y 540 nm, mientras que la banda Q se localiza entre 545 y 760 nm.

Al comparar estos resultados con los ya reportados en literatura Fig. 28 (parte inferior), donde la ftalocianina  $\text{F}_{16}\text{SbPc}$  se encuentra disuelta en una solución, se puede observar que la banda B o Soret, está desplazada hacia la derecha, además de estar más ancha al igual que la banda Q. Otro resultado interesante que se observó fue que en ambas bandas se encontraron más

picos en donde solo hay uno o dos, con intensidades que van desde 0.23 en 414 nm hasta 0.8 en 474 nm [58].

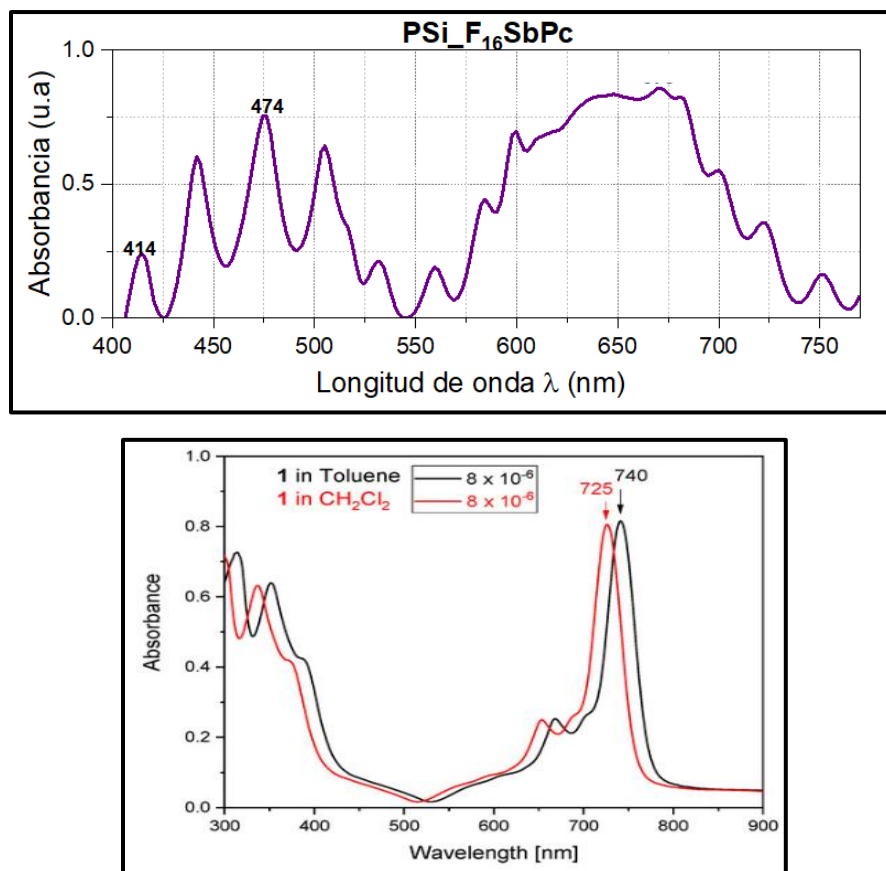


Fig. 29.-Espectro de absorbancia de la muestra  $PSi\_F_{16}SbPc$ , en donde se destacan tres picos de alta intensidad (parte superior), espectro reportado en literatura de  $SbPc$  (parte inferior), donde se observan las bandas B y Q [58].

Es importante resaltar que, en comparación con los resultados ya reportados, donde la MPC se encuentra disuelta en solución, los resultados de este trabajo de investigación revelan un desfase y ensanchamiento de ambas bandas. Se teoriza que este suceso se debe al efecto “Davydov Splitting”, esto sucede particularmente en pigmentos orgánicos o en complejos metálicos como las ftalocianinas o porfirinas que presentan estructuras altamente conjugadas, pues los espectros muestran las siguientes diferencias y características dependiendo si se encuentra en estado sólido o en solución [59]:

Cuando el espectro se realiza en solución:

- Las moléculas están aisladas unas de otras.
- Cada molécula absorbe luz de manera individual.
- Las bandas espectrales son más nítidas y estrechas.

Cuando el espectro se realiza en estado sólido:

- Las moléculas están empaquetadas muy cerca unas de otras.
- Existen interacciones excitónicas entre dipolos de transición.
- Los estados electrónicos se dividen en subniveles energéticos.

En este caso en particular, el espectro se realizó en estado sólido, y como consecuencia en el espectro las transiciones electrónicas se dividen en varios niveles ligeramente diferentes. Esto genera bandas de absorción más anchas o incluso múltiples picos donde antes había solo uno y también puede haber cambios en la intensidad relativa de las bandas, lo que se puede observar de manera clara en los resultados reportados [60].

### 3.3 Absorbancia de muestras por medio de incorporación mediante inmersión del sustrato en una solución de ftalocianina

Una vez que se realizaron las muestras por medio de incorporación mediante el proceso de inmersión del sustrato en una solución de MPc, se necesita saber si se logró infiltrar la MPc en la muestra, para esto se llevó a cabo la caracterización de reflectancia especular.

En la Fig. 29 (parte superior) se muestra el espectro de absorbancia del PSi sin MPc, donde se puede ver que absorbe desde los 465 nm, y a partir de los 512 nm, la absorbancia es casi constante.

La Fig. 29 (parte inferior) presenta los resultados de absorbancia de las muestras PSi\_NbPc, PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc y PSi\_F<sub>16</sub>FePc. En estos espectros, el eje “y” representa la absorbancia con unidades arbitrarias (u.a.), y el eje “x” la longitud de onda ( $\lambda$ ) en nanómetros (nm).

Se puede observar de manera clara que al situarse en la longitud de onda de los 400 nm donde se encuentra la banda B o Soret no se aprecia una banda de absorción clara, solo algunos picos de poca intensidad. Para la banda Q localizada entre 600 y 700 nm, los espectros comienzan a absorber desde 460 nm y a partir de los 480 nm tienen absorbancia casi constante, lo que indica que no se encuentra la banda característica Q de las MPcs, por lo que se puede decir que a las muestras PSi\_NbPc, PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc y PSi\_F<sub>16</sub>FePc no se les incorporo MPcs por medio del proceso de inmersión del sustrato en una solución en ftalocianina.

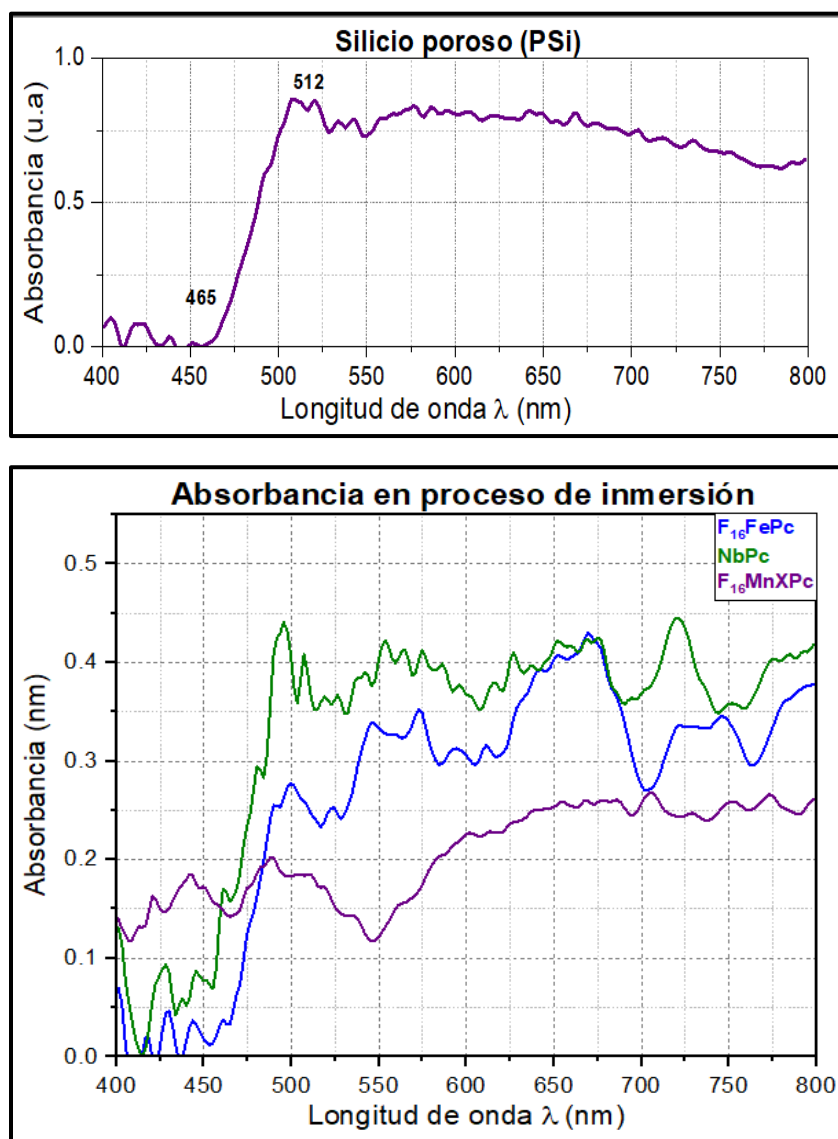


Fig. 30.-Espectro de absorbancia de muestras PSi\_NbPc, PSi\_F16MnXPc y PSi\_F16FePc, donde se observa que no están presentes las bandas características de la MPc (parte inferior). En la parte superior se encuentra la gráfica del PSi sin MPc, se pueden comparar los espectros y encontrar que no se encuentran las bandas B y Q.

Es importante resaltar que al no encontrar la presencia de MPc en las muestras PSi\_NbPc, PSi\_F16MnXPc y PSi\_F16FePc, hay que analizar que en primer lugar, se realizó el proceso de ultrasónico en una solución de etanol y MPc, con el objetivo de homogeneizar y acelerar la solución de MPc en etanol para evitar aglomerados [53].

Para el proceso de ultrasónico se tomaron en cuenta dos parámetros críticos para aumentar la solubilidad: primero el tiempo (20 min.) para tener un balance entre dispersión completa y evitar posible descomposición térmica, y en segundo lugar la temperatura (27 °C) esto para evitar evaporación de etanol o desnaturalización de la MPc [43].

Al tomar en cuenta estos dos valores y sus respectivos efectos en el proceso, se teoriza que no se alcanzó una adecuada solubilidad que permitiera la infiltración o el depósito superficial en el PSi, por este motivo en el espectro de absorbancia no se encuentra la presencia de MPc.

Otro factor que se tomó en cuenta es el tiempo de inmersión, este depende de la cinética de difusión de la MPc donde el tiempo requerido depende del tamaño del poro, tamaño de la molécula de MPc y viscosidad del solvente, en este caso etanol ( $\eta=1.2$  cP) [39]. Basados en estos aspectos el tiempo de inmersión fue de cuatro días, pero hay que tomar en cuenta que aún se desconoce el tamaño de poro del PSi, y si existen aglomeraciones de MPc en la solución de inmersión.

Por estos motivos no se puede conjeturar si el tiempo de inmersión fue el necesario, o se necesita una variación de este parámetro.

En la Fig. 30 (parte superior) se observa el espectro de absorbancia de PSi\_F<sub>16</sub>SbPc obtenida mediante el proceso de inmersión. En este espectro, se puede observar que la banda B o Soret está situada entre los 410 y 540 nm y la banda Q se localiza entre 560 y 750 nm.

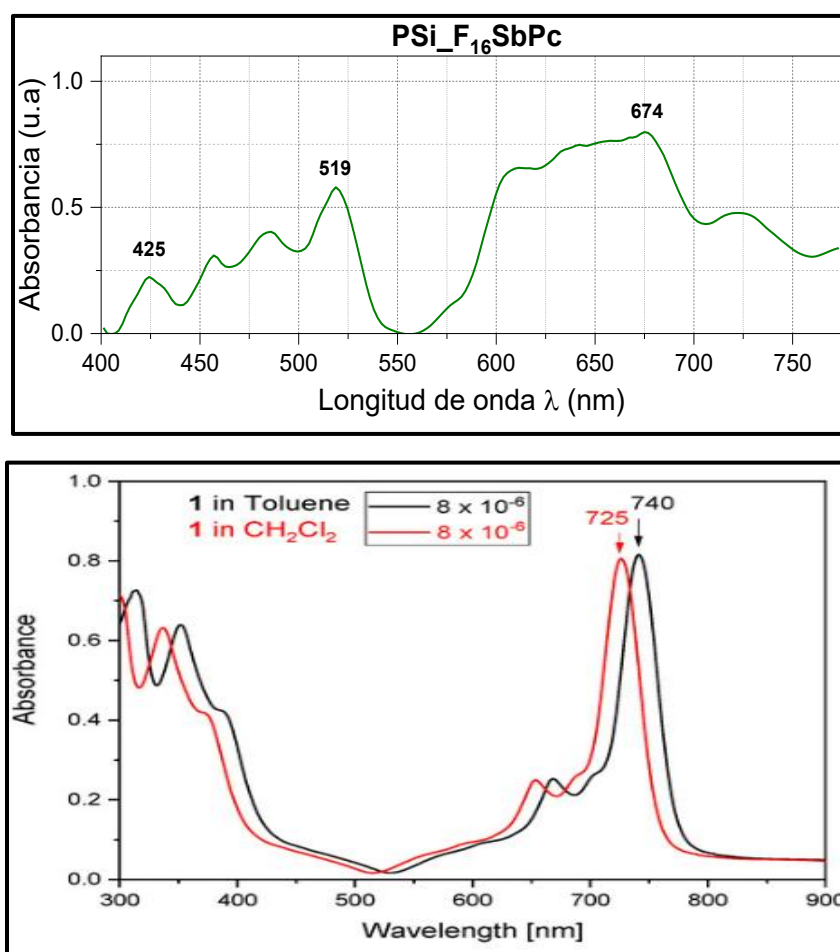


Fig. 31.-Espectro de absorbancia de PSi\_F<sub>16</sub>SbPc, mediante proceso de inmersión (parte superior), y espectro de absorbancia de F<sub>16</sub>SbPc disueltos en solución ya reportados en literatura (parte inferior) [58].

Al comparar los resultados con los ya reportados, Fig.30 (parte inferior) en donde  $F_{16}SbPc$  se encuentra disuelta en una solución, se puede observar que la banda B o Soret, está desplazada hacia la derecha. Además de estar más ancha al igual que la banda Q. Otro resultado interesante que se observó fue que en ambas bandas se encontraron más picos en donde solo hay uno o dos, con intensidades que van desde 0.24 en 425 nm hasta 0.6 en 519 nm [58].

Este fenómeno se debe al efecto “Davydov Splitting”, descrito en el apartado anterior, donde el espectro se realizó en estado sólido, presenta transiciones electrónicas que se dividen en varios niveles ligeramente diferentes, esto genera bandas de absorción más anchas o incluso múltiples picos donde antes había solo uno y puede haber cambios en la intensidad relativa de las bandas, lo que se puede observar de manera clara en los resultados reportados en el presente proyecto [60].

Por último es importante resaltar que en este segundo método la única muestra que presentó resultados positivos fue  $PSi\_F_{16}SbPc$ .

### 3.4 Sensado de vapores

Al establecer que el método de incorporación in situ durante el proceso de electrolisis, fue el más exitoso en las muestras analizadas, se procedió a realizar el sensado de gases en una cámara para tal fin. En la Fig. 31 se observa el sistema completo en donde se realizó el sensado de vapores, se puede apreciar un flujómetro FC-100 inciso a) encerrado en color rosa, la cámara de sensado inciso b) encerrada en color amarillo, un equipo de cómputo inciso c), un multímetro inciso d) y un burbujeador inciso e) encerrado en color azul.

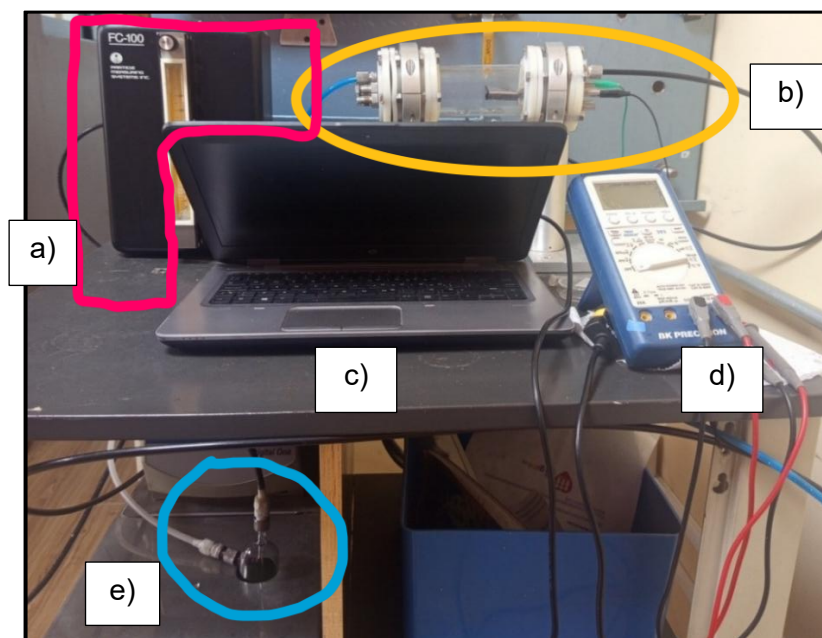


Fig. 32.-Fotografía del sistema completo de sensado, en donde se observa a) burbujeador, b) cámara de sensado, c) equipo de cómputo, d) multímetro y e) burbujeador.

En la Fig. 32 se observa un esquema de la apariencia teórica de la estructura del sensor, se tiene una parte perteneciente al silicio en cristalino en color gris claro, además se encuentra la capa porosa en color gris oscuro, que en este caso es de aproximadamente  $100\ \mu\text{m}$  y por último los contactos de plata representados por dos rectángulos.

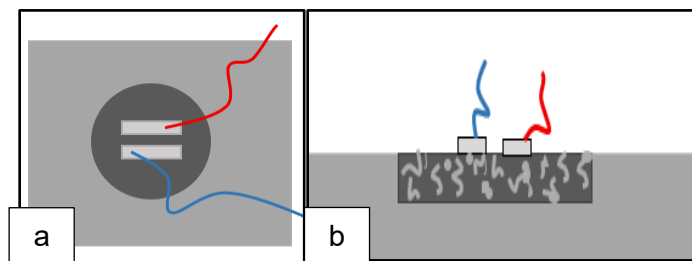


Fig. 33.-Esquema de la estructura del sensor inciso a) vista desde arriba: el color gris claro representa silicio cristalino, gris oscuro PSi, bandas paralelas son los contactos de plata. Inciso b) corte transversal: color gris claro representa silicio cristalino, gris oscuro con morfologías varias es la capa de PSi, rectángulos son los contactos de plata.

### 3.4.1 Sensado con vapor de Etanol

El objetivo de esta sección fue caracterizar la respuesta del sensor de silicio poroso (PSi) funcionalizado con las cuatro MPcs frente al vapor de etanol, comparando su desempeño con el sensor de PSi sin funcionalizar. Los ensayos se realizaron bajo condiciones controladas,

utilizando nitrógeno como gas de arrastre y registrando la variación de la resistencia eléctrica en función del tiempo.

La Fig. 33 parte derecha muestra la respuesta de dicho sensor, donde el eje “y” representa la resistencia con unidades en  $M\Omega$  y en el eje “x” se encuentra el tiempo en segundos (s). Los ejes “y” y “x” tienen las mismas características para todos los gráficos. En la parte izquierda de la Fig. 34 se observa la gráfica de velocidad de respuesta en donde el eje “y” representa la tasa de cambio con unidades en  $M\Omega$  y en el eje “x” se encuentra el tiempo en segundos (s).

Para el sensor de PSi sin MPc, la resistencia comenzó en  $12.5 M\Omega$ . Con el objetivo de ver si el gas de arrastre es decir el nitrógeno, no tenía efectos en el sensor se dejó fluir en la cámara de sensado durante 40 min. (2400 s) una vez que se corroboró esto, se introdujo el vapor de etanol a los 2401 segundos.

En la Fig. 33 se puede observar que en el sensor de PSi sin MPc se encuentran las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de silicio poroso tipo-p: primero se encuentra la línea base en 2390 s, donde solo está presente nitrógeno en la cámara de sensado, después al inyectarse el vapor en 2401 s (señalizado por un triángulo rojo) comienza a incrementarse la resistencia debido a que en el material del sensor los portadores de carga son mayoritariamente huecos.

El fenómeno que sucede en esta segunda etapa es que, al entrar en contacto con el etanol, que es un donador de electrones, este inyecta electrones en la estructura del PSi, lo que conlleva a una disminución de portadores de carga (huecos). Esto implica que, a menor densidad de portadores, menor conductividad eléctrica, por lo tanto, la resistencia del sensor aumenta al entrar en contacto con el etanol.

Después se presenta la etapa de saturación de aproximadamente dos segundos, donde el vapor alcanza su máxima concentración en el PSi. Esta etapa presenta una resistencia máxima de  $27 M\Omega$  en 2428 s, es decir, a los 27 s de la interacción con el vapor. Por último, en la desorción del vapor (señalizado por un círculo verde), que se caracteriza por una disminución de la resistencia hasta llegar a su valor inicial. Esta etapa comienza con  $26.9 M\Omega$  y finaliza un valor de  $11 M\Omega$ .

En cuanto a la velocidad de respuesta, se calculó la tasa máxima instantánea de cambio por medio de la pendiente. Se observa en la Fig. 36 (lado derecho) que, en un inicio, la pendiente tiene valor positivo, lo que indica que la resistencia aumenta, lo cual es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor de PSi. El valor máximo de tasa de cambio es de  $1.39 M\Omega/s$ , en 2411 s (señalizado por un triángulo rojo), es decir, 10 s después de ser inyectado etanol.

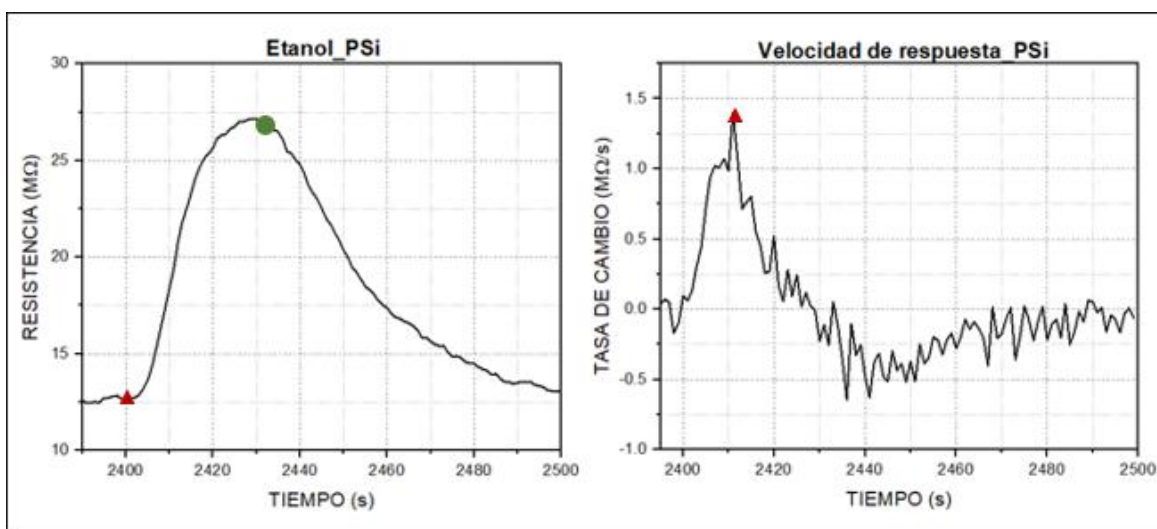


Fig. 34.-Respuesta del sensor PSi sin MPc (lado izq.). Primero se encuentra la línea base, luego un incremento en la resistencia debido a la absorción del vapor, seguida de una etapa de saturación y, por último, la etapa de desorción. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en los 2411s con valor de 1.39MΩ/s.

Una vez completado este análisis, se procedió a realizar el mismo proceso con las cuatro MPc. Para el sensor de PSi\_NbPc, la resistencia comenzó en 18 MΩ; a los 360 segundos se incorporó etanol.

En la Fig. 34 (parte inferior izquierda) se observa la curva de respuesta del sensor de PSi\_NbPc al exponerlo a etanol. De igual manera, se pueden observar las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de PSi tipo-p: primero se encuentra la línea base en 358 s, en donde solo está presente nitrógeno en la cámara de sensado; después al inyectarse el vapor a partir de 360 s (señalizado por un triángulo rojo) comienza a incrementar la resistencia debido a la absorción de este. Luego se presenta la etapa de saturación, iniciando en 400 s, en donde se llegó a una resistencia máxima de 35 MΩ a los 576 s, es decir, a los 216 s de la interacción con el vapor.

Es importante resaltar que en comparación con el sensor de PSi (Fig. 34 parte superior izquierda), en este caso la etapa de saturación tiene una duración mucho mayor de aproximadamente 225 s. Por último, en la etapa de desorción (señalizado por un círculo verde), donde la resistencia comienza a disminuir hasta llegar a su valor inicial, esta se mantiene en un valor de 24 MΩ es decir 6 MΩ por arriba del valor inicial.

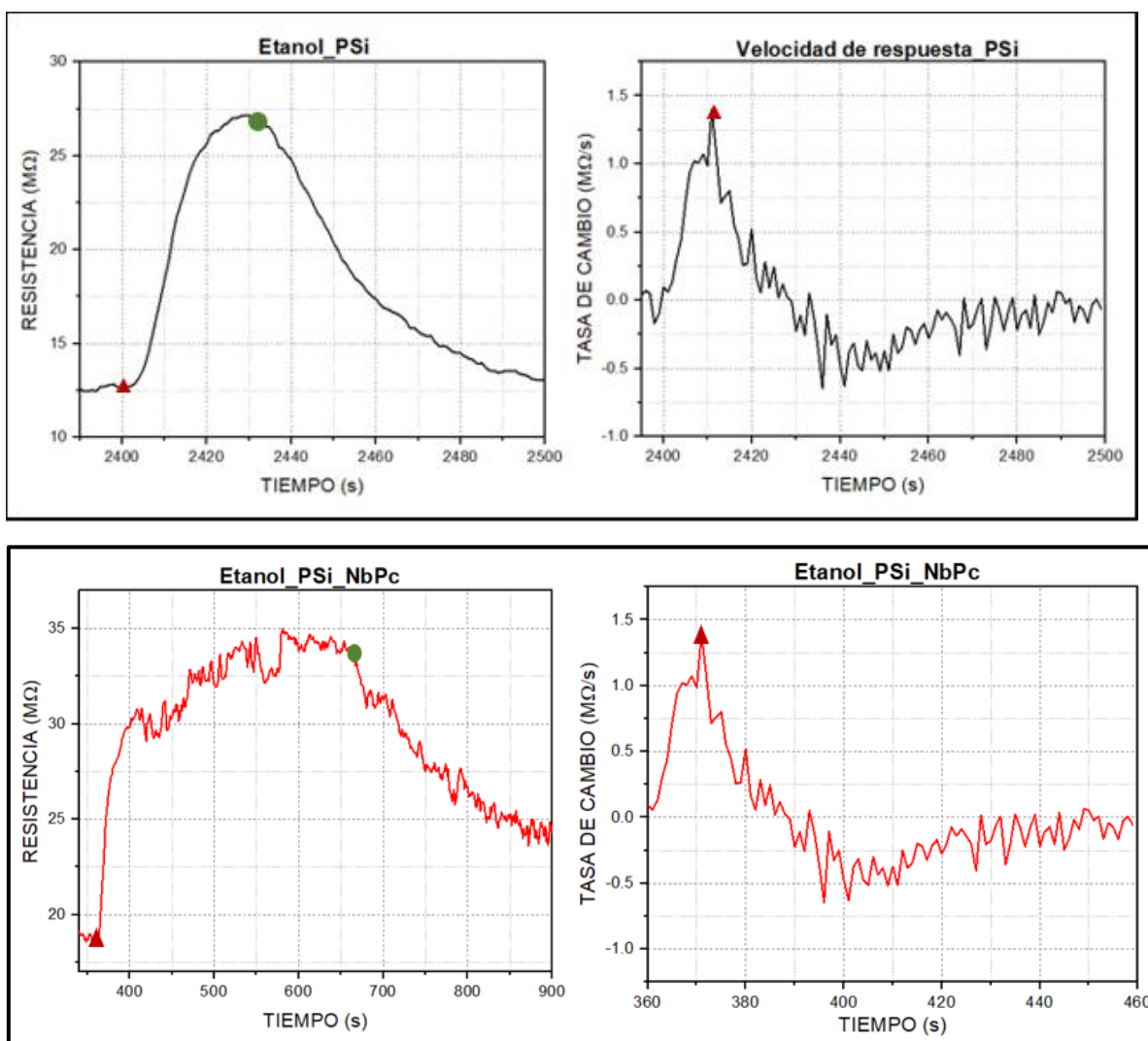


Fig. 35.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_NbPc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_NbPc y en la parte inferior derecha la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en los 10s con un valor de  $1.25 \text{ M}\Omega/\text{s}$ , en comparación con el PSi la tasa máxima de cambio es menor (parte superior izquierda), mientras el tiempo de respuesta tiene el mismo valor:

En cuanto a la velocidad de respuesta, se observa en la Fig. 34 (parte inferior derecha) que, en un inicio, la pendiente tiene valor positivo, lo que indica que la resistencia aumenta, lo que es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor PSi\_NbPc. El valor máximo de tasa de cambio (señalizado por un triángulo rojo) es de  $1.25 \text{ M}\Omega/\text{s}$ , en 370 s, es decir, 10 s de ser inyectado etanol. En comparación con el sensor de PSi (Fig. 35 lado izquierdo, parte superior), la tasa máxima de cambio es menor, mientras que el tiempo de respuesta es igual.

Para el sensor de PSi\_F16MnXPc, la resistencia comenzó en  $26 \text{ M}\Omega$ ; a los 240 segundos se incorporó etanol. En la Fig. 35 (parte inferior izquierda), se observan las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de silicio poroso tipo-p: primero se

encuentra la línea base en 238 s; después, al inyectar el vapor a partir de 240 s (señalizado por un triángulo rojo), comienza a incrementa la resistencia debido a su absorción.

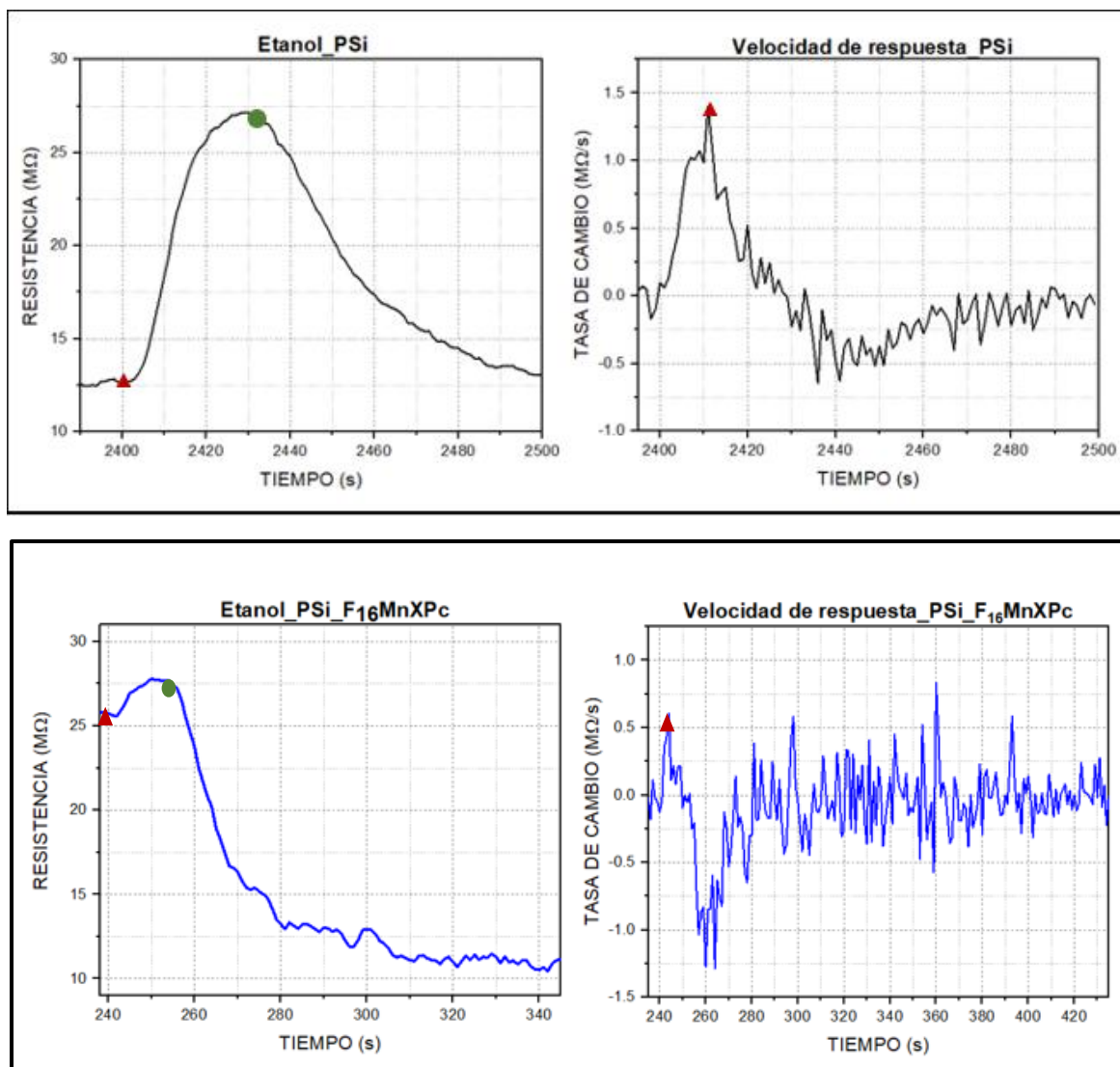


Fig. 36.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_F16MnXPc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_F16MnXPc (parte inferior izquierda), en la etapa de desorción la resistencia se mantiene 14 MΩ por debajo del valor inicial. Por el otro lado (parte inferior derecha), se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada 4s después de la interacción con el vapor con valor de 0.6MΩ/s.

Cuando el vapor alcanza su máxima concentración, empieza la fase de saturación, con una duración de aproximadamente 3 s, en donde se llegó a una resistencia máxima de 27.5 MΩ en 249 s, es decir, a los 15 s de la interacción con el vapor. En la etapa de desorción (señalizado por un círculo verde), que se encuentra a partir de 255 s, es decir, 35 s después de la interacción con el vapor, donde la resistencia comienza a disminuir hasta llegar a su valor inicial, esta se mantiene en un valor de 11 MΩ, es decir, 14 MΩ por debajo del valor inicial, en comparación con el sensor de PSi (Fig. 35 parte superior izquierda), se observa

claramente que la resistencia final de  $\text{PSi\_F}_{16}\text{MnXPc}$  se mantuvo muy por debajo del valor inicial.

En cuanto a la velocidad de respuesta, se observa en la Fig. 35 (parte inferior derecha) que en un inicio la pendiente tiene valor positivo, lo que indica que la resistencia aumenta, lo cual es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor de  $\text{PSi\_F}_{16}\text{MnXPc}$ . El valor máximo de tasa de cambio (señalizado por un triángulo rojo) es  $0.6 \text{ M}\Omega/\text{s}$ , a los 244 s, es decir, 4 s después de ser inyectado etanol. En comparación con el sensor de  $\text{PSi}$  (Fig. 36 parte superior derecha), la tasa de cambio es menor, pero la velocidad de respuesta se presentó 6s antes que en el sensor  $\text{PSi}$  en donde fue a los 10 s.

Para el sensor de  $\text{PSi\_F}_{16}\text{FePc}$ , la resistencia comenzó en  $13 \text{ M}\Omega$ : a los 3140 segundos se incorporó etanol. En la Fig. 36 (parte inferior izquierda), se observan las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de silicio poroso tipo-p: primero se encuentra la línea base en 3138 s; después, al inyectarse el vapor a partir de 3140 s (señalizado por un triángulo rojo), comienza a incrementar la resistencia debido a la absorción de este, seguida de una etapa de saturación de 40 s en donde se llegó a una máxima concentración de vapor en el material. La resistencia máxima en esta etapa es de  $18.8 \text{ M}\Omega$  en 3158 s, es decir a los 18 s de la interacción con el vapor.

Es importante resaltar que, en comparación con el sensor de  $\text{PSi}$  (Fig. 36 parte superior izquierda), en este caso la etapa de saturación tiene una duración mayor, de aproximadamente 40 s.

Por último, la etapa de desorción (señalizado por un círculo verde) tiene lugar 40 segundos después de ser inyectado el vapor, donde la resistencia comienza a disminuir hasta llegar a su valor inicial, esta se mantiene en un valor de mínimo  $11 \text{ M}\Omega$ , es decir,  $15 \text{ M}\Omega$  por debajo del valor inicial.

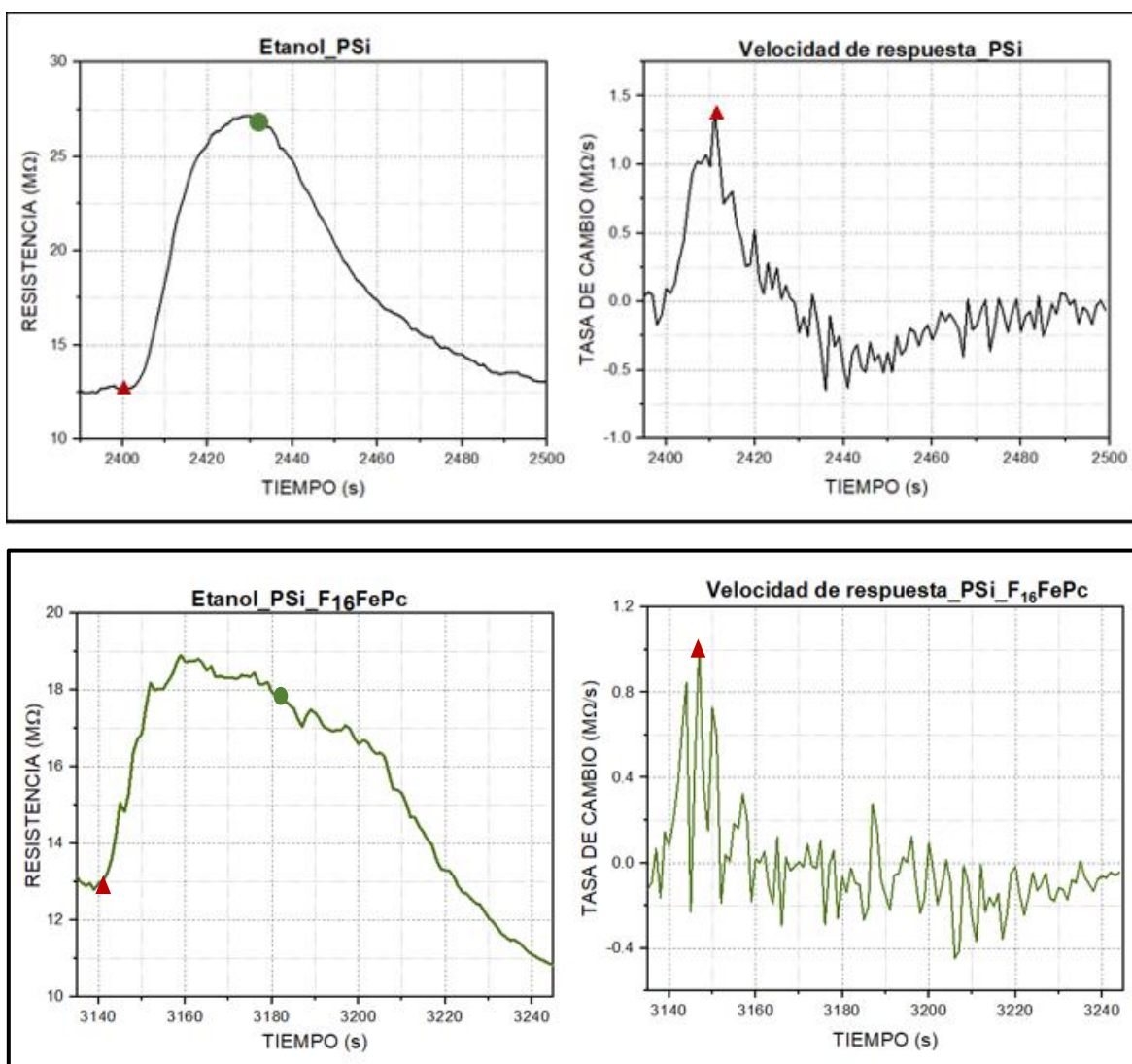


Fig. 37.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_F<sub>16</sub>FePc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_F<sub>16</sub>FePc, en la etapa de desorción la resistencia se mantiene en 15MΩ por debajo del valor inicial. Por el otro lado (parte inferior derecha), se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada 7s después de la interacción con el vapor con un valor de 1.07MΩ/s.

En cuanto a la velocidad de respuesta (señalizado por un triángulo rojo), se observa en la Fig. 36 (parte inferior izquierda) que, en un inicio la pendiente tiene valor positivo, lo que indica que la resistencia aumenta, lo que es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor PSi\_F<sub>16</sub>FePc. El valor máximo de tasa de cambio es de 1.07 MΩ/s en 3147 s, es decir, 7 s después de ser inyectado etanol (señalizado por un triángulo rojo). En comparación con el sensor de PSi (Fig. 36 parte inferior izquierda), la tasa de cambio es menor, pero la velocidad de respuesta se presentó 3 s antes.

Para el sensor de PSi\_F<sub>16</sub>SbPc, la resistencia comenzó en 50 MΩ; a los 61 segundos se incorporó etanol.

En la Fig. 37 (parte inferior izquierda) se observa el comportamiento del sensor donde, primero se encuentra la línea base en 58 s; después al inyectarse el etanol, a partir de 61s (señalizado por un triángulo rojo), comienza a incrementarse la resistencia debido a la absorción de este, seguida de una etapa de saturación desde 85 s hasta 95 s. Por último, en la etapa de desorción (señalizado por un círculo verde), del vapor a partir de 95 s, donde la resistencia comienza a disminuir hasta llegar a su valor inicial, esta se mantiene en un valor mínimo 43 M $\Omega$ , es decir, 7 M $\Omega$  por abajo del valor inicial. En comparación con el sensor de PSi (Fig. 37 parte superior izquierda), se observa de nuevo el fenómeno en que la resistencia final llega a un valor mucho menor que el esperado.

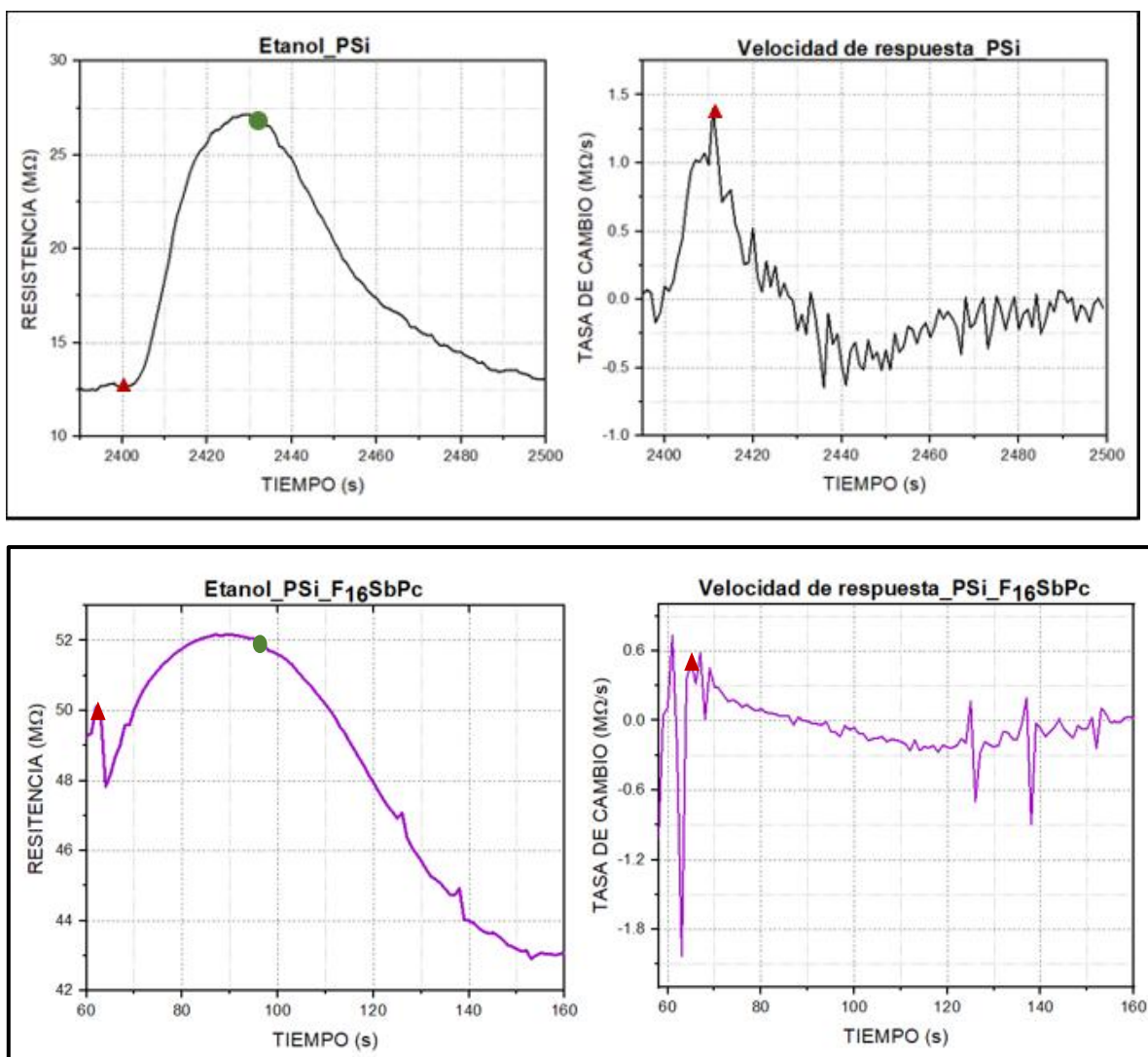


Fig. 38.-Imagen comparativa entre el sensor PSi F<sub>16</sub>SbPc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_F<sub>16</sub>SbPc en la última etapa la resistencia se mantiene en 7 M $\Omega$  por debajo del valor inicial. En la parte inferior derecha se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en los 67 s con valor de 0.58 M $\Omega$ /s.

En cuanto a la velocidad de respuesta, se observa en la Fig. 3 (parte inferior derecha) que, en un inicio, la pendiente tiene valor positivo, lo que indica que la resistencia aumenta, lo cual es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor PSi\_F<sub>16</sub>SbPc, llegando a un valor de máximo de tasa de cambio (señalizado por un triángulo rojo), de 0.58 MΩ/s en 67 s, es decir, 6 s después de ser inyectado etanol. En comparación con el sensor de PSi, la tasa de cambio es menor, pero la velocidad de respuesta se presentó 4 s antes en el sensor PSi\_F<sub>16</sub>SbPc.

En la tabla 7 se encuentra un cuadro comparativo de las principales características de las respuestas al vapor de etanol. Analizando el tiempo de saturación: se puede decir que los sensores de PSi funcionalizados con MPc, presentan un periodo más grande de saturación en comparación con el PSi, esto indica que la molécula de etanol se desorbe de manera más rápida en el sensor de PSi sin funcionalización con MPc.

En cuanto a la tasa máxima de cambio: se observa que este valor, en comparación con el sensor de PSi, es menor para todos los sensores funcionalizadas con MPc, esto se traduce en que estos últimos, son menos sensible al vapor de metanol.

En la velocidad de respuesta, se observó que todos los sensores de PSi funcionalizadas con MPc respondieron de una manera más rápida que el sensor de PSi sin MPc, esto indica que las MPcs facilitaron una difusión más rápida del vapor hacia los sitios activos del sensor, lo que es de vital importancia, pues al tener como objetivo la aplicación para la detección de VOCs, es fundamental detectar el agente objetivo en un menor rango de tiempo [32].

Por último, en todos los sensores de PSi funcionalizados con MPc, se observa que el valor de la resistencia final no se aproxima al valor de la resistencia inicial, lo que indica que el proceso no es en su totalidad reversible.

*Tabla 6.- Cuadro comparativo entre principales resultados del sensado con etanol.*

| Sensor                         | PSi  | PSi_NbPc | PSi_F <sub>16</sub> MnXPc | PSi_F <sub>16</sub> FePc | PSi_F <sub>16</sub> SbPc |
|--------------------------------|------|----------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| T. saturación (s)              | 2    | 225      | 3                         | 40                       | 10                       |
| Tasa máx. de cambio (MΩ/s)     | 1.39 | 1.25     | 0.6                       | 1.07                     | 0.58                     |
| Velocidad de respuesta (s)     | 10   | 10       | 4                         | 7                        | 6                        |
| Valor resistencia inicial (MΩ) | 12.5 | 18.3     | 26                        | 13                       | 50                       |
| Valor resistencia final (MΩ)   | 12.8 | 24       | 11                        | 11                       | 43                       |

### 3.4.2 Sensado con vapor de Metanol

El estudio de la respuesta de los sensores de PSi funcionalizados con MPc se extendió al vapor de metanol, como se estableció en los objetivos particulares.

En primer lugar, se realizó el sensado con el sensor de PSi sin MPc. Con el objetivo de ver si el gas de arrastre es decir el nitrógeno, no tenía efectos en el sensor se dejó fluir en la cámara de sensado durante 13 min. (780 s) una vez que se corroboró esto, se introdujo el vapor de metanol a los 781 segundos.

En la Fig. 38 se puede observar que en la respuesta del sensor de PSi sin MPc se encuentran las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de PSi tipo-p a excepción de un escalón tenue que se presentó en un rango de 800 a 810 s.

Primero se encuentra la línea base en 780 s con una resistencia de  $13.5\text{ M}\Omega$ , se teoriza que no se tiene la misma resistencia inicial que en el caso del apartado anterior, pues al utilizar el mismo sensor para ambos procesos, no se desorben todas las moléculas de vapor de etanol, por este motivo la resistencia inicial es ligeramente mayor.

En el caso de sensor de PSi sin MPc en un inicio solo está presente nitrógeno en la cámara de sensado, después al inyectarse el vapor en 781 s (señalizado por un triángulo rojo) comienza a incrementarse la resistencia pues los portadores de carga son mayoritariamente huecos. Al entrar en contacto con el etanol, que es un donador de electrones, este inyecta electrones en la estructura del PSi, lo que conlleva a una disminución de portadores de carga (huecos). Esto implica que, a menor densidad de portadores, menor conductividad eléctrica, por lo tanto, la resistencia del sensor aumenta al entrar en contacto con el metanol.

Después se presenta la etapa de saturación de aproximadamente 14 segundos, donde el vapor alcanza su máxima concentración en el PSi. Esta etapa presenta una resistencia máxima de  $16.26\text{ M}\Omega$  en un rango de 826 a 840 s. Por último, en la desorción del vapor (señalizado por un círculo verde), esta etapa comienza a partir de 827 s con  $16\text{ M}\Omega$  y finaliza en 900 s con un valor de  $15\text{ M}\Omega$ .

Es importante resaltar que debido a que se presentó un escalón en la curva de respuesta, se registraron dos valores para la tasa de cambio, con base en el objetivo de comparar la respuesta de los sensores, se tomó el primer valor, pues la primera respuesta a la interacción con el vapor es la de interés.

En cuanto a la respuesta, se calculó la tasa máxima de cambio por medio de la pendiente. Se observa en la Fig. 38 (lado derecho) que, en un inicio, la pendiente tiene valor positivo, lo que indica que la resistencia aumenta, lo cual es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor de PSi. El valor máximo de tasa de cambio (señalizado por un triángulo rojo) es de  $0.15\text{ M}\Omega/\text{s}$  en 786 s, es decir, 6 s después de ser inyectado metanol.

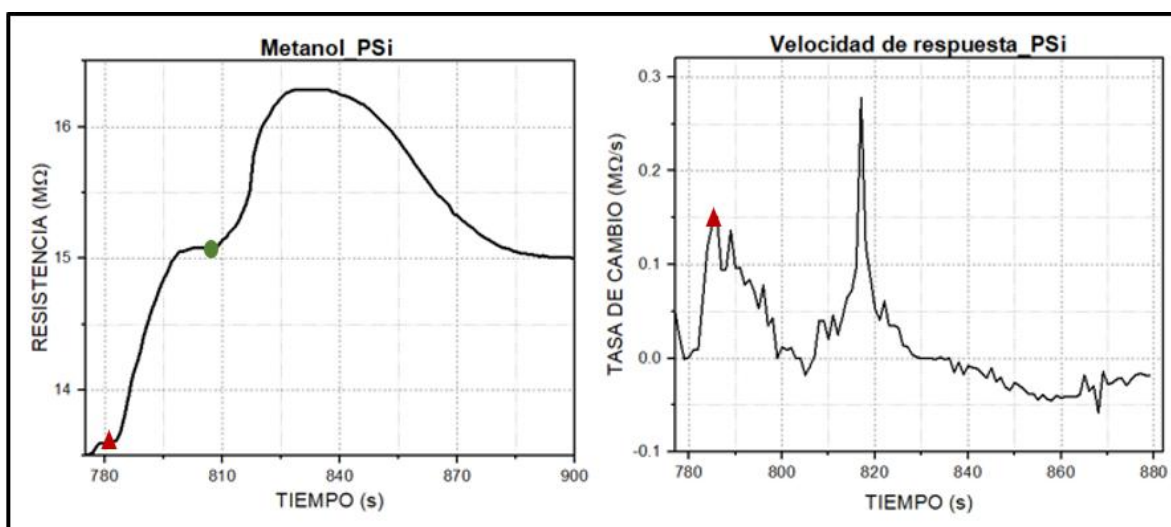


Fig. 39.-Respuesta del sensor de PSi sin MPc (lado izq.), primero se encuentra la línea base, luego un incremento en la resistencia debido a la absorción del vapor; seguida de una etapa de saturación y por último la etapa de desorción. Por el otro lado se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio, situada en los 786s con valor de 0.15MΩ/s.

Para el sensor de PSi\_NbPc, la resistencia comenzó en 38 MΩ; a los 3540 segundos se incorporó metanol.

En la Fig. 39 (parte inferior izquierda) se observa la curva de respuesta del sensor de PSi\_NbPc al exponerla a metanol. De igual manera, se pueden observar las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de PSi tipo-p: primero se encuentra la línea base en 3538 s, en donde solo está presente nitrógeno en la cámara de sensado; después al inyectarse el vapor a partir de 3540 s (señalizado por un triángulo rojo) comienza a incrementar la resistencia debido a la absorción de este. Luego se presenta la etapa de saturación, en 3564 s donde se llegó a una resistencia máxima de 44.5 MΩ.

Es importante resaltar que en comparación con el sensor de PSi (Fig. 40 parte superior izquierda), en este caso la etapa de saturación tiene una duración mucho menor de aproximadamente 1 s. Por último, en la etapa de desorción del vapor a partir de 3565 s, donde la resistencia comienza a disminuir hasta llegar a su valor inicial, esta se mantiene en un valor de 12.5 MΩ es decir 25.5 MΩ por debajo del valor inicial.

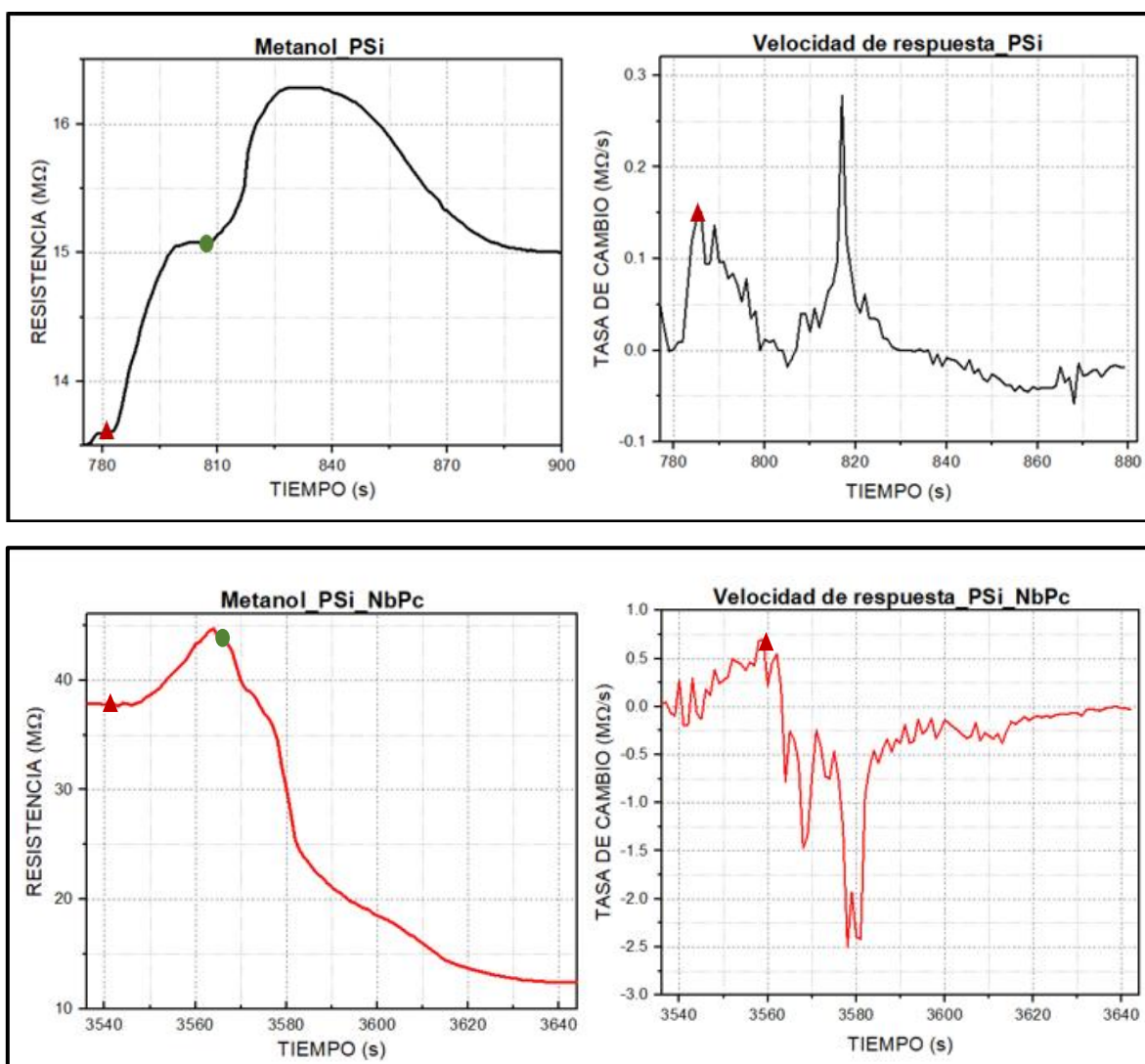


Fig. 40.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_NbPc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_NbPc con un tiempo de saturación mucho menor. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en los 3558s con un valor de 0.68MΩ/s, en comparación con el PSi (parte superior izquierda) la tasa máxima de cambio es menor.

En cuanto a la velocidad de respuesta, se observa en la Fig. 39 (parte inferior lado derecho) que, en un inicio, la pendiente tiene valor positivo, lo que indica que la resistencia aumenta, lo que es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor de PSi\_NbPc. El valor máximo de tasa de cambio es de 0.68 MΩ/s en 3558 s, es decir, 18 s después de ser inyectado metanol (señalizado por un triángulo rojo). En comparación con el sensor de PSi (Fig. 39 parte superior derecha), la tasa máxima de cambio es menor, mientras que el tiempo de respuesta es mayor.

Para el sensor de PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc, la resistencia comenzó en 22.5 MΩ; a los 181 segundos se incorporó metanol. En la Fig. 40 (parte inferior derecha) se observan las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de PSi tipo-p: primero se encuentra la

línea base en 179s; después, al inyectarse el vapor a partir de 181 s (señalizado por un triángulo rojo), comienza a incrementar la resistencia debido a su absorción.

Cuando el vapor alcanza su máxima concentración en el PSi, empieza la fase de saturación, con una duración de aproximadamente 3s, en donde se llegó a una resistencia máxima de 31.3 MΩ en 195 s. Es importante resaltar que en comparación con el sensor de PSi (Fig. 40 parte superior izquierda), en la etapa de desorción, que se encuentra a partir de 196 s, donde la resistencia comienza a disminuir hasta llegar a su valor inicial, esta se mantiene en un valor de 15 MΩ, es decir, 7.5 MΩ por debajo del valor inicial.

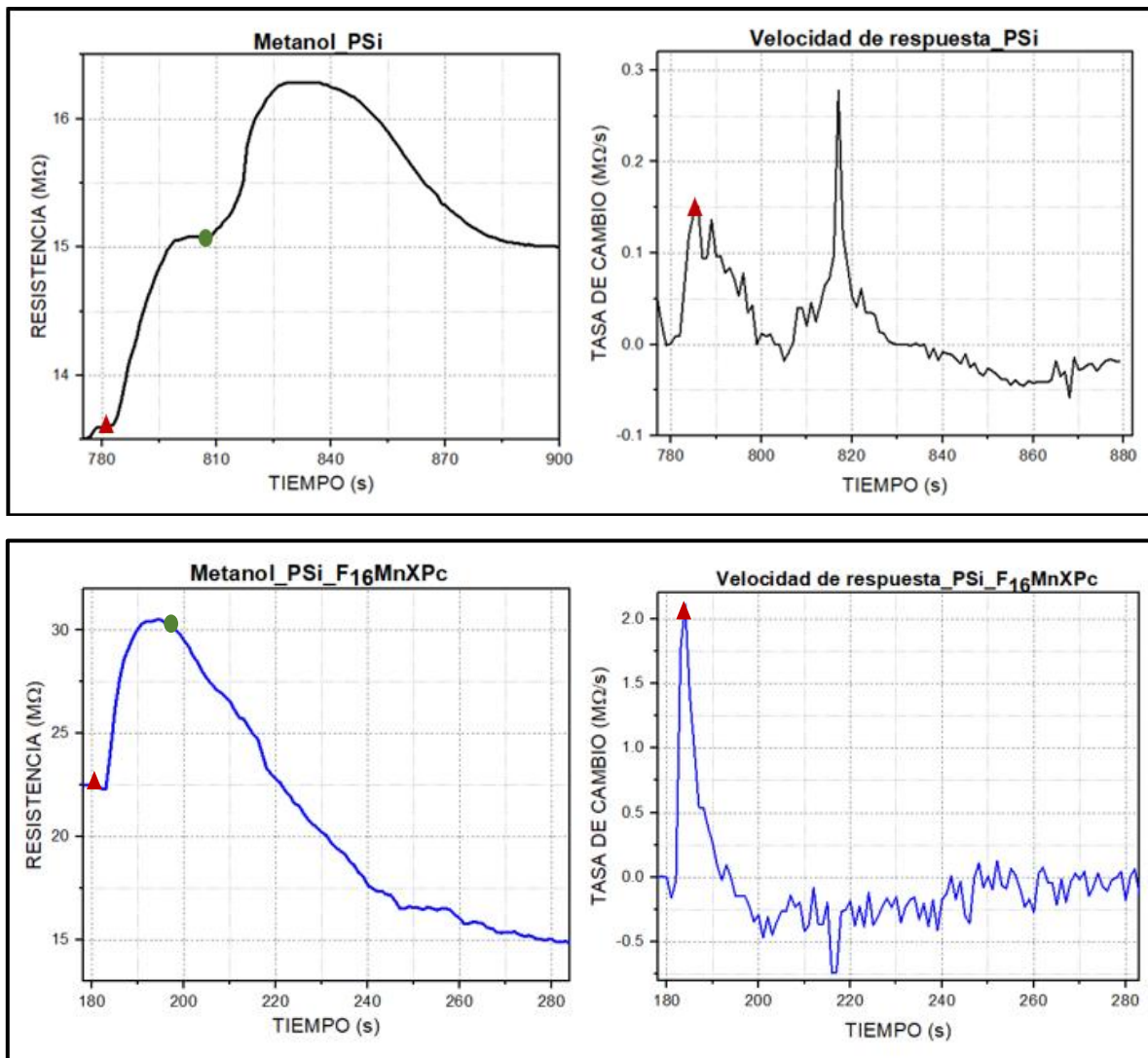


Fig. 41.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_F16MnXPc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_F16MnXPc en la última etapa la resistencia se mantiene en 7.5 MΩ por debajo del valor inicial. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en 244 s con valor de 2.11 MΩ/s. En comparación con el sensor de PSi (parte superior derecha) la tasa de cambio es menor.

En cuanto a la velocidad de respuesta, se observa en la Fig. 40 (parte inferior derecha) que en un inicio la pendiente tiene valor positivo, lo que indica que la resistencia aumenta, lo cual es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor de  $\text{PSi\_F}_{16}\text{MnXPc}$ . El valor máximo de tasa de cambio es  $2.11 \text{ M}\Omega/\text{s}$  en 184 s, es decir, 3 s después de ser inyectado metanol (señalizado por un triángulo rojo). En comparación con el sensor de  $\text{PSi}$  (parte superior izquierda), la tasa de cambio es mayor y la velocidad de respuesta se presentó 3 s antes.

Para el sensor de  $\text{PSi\_F}_{16}\text{FePc}$ , la resistencia comenzó en  $1.48 \text{ M}\Omega$ ; a los 2120 segundos se incorporó metanol.

En la Fig. 41 (parte inferior izquierda) se observan las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo tipo-p: primero se encuentra la línea base en 2118 s; después, al inyectarse el vapor a partir de 2120 s (señalizado por un triángulo rojo), comienza a incrementar la resistencia debido a la absorción de este, seguida de una etapa de saturación de 3s en donde se llegó a una máxima concentración de vapor en el material.

La resistencia máxima en esta etapa es de  $1.61 \text{ M}\Omega$  en 2135 s. Por último, en la etapa de desorción del vapor que inicia en 2136 s, donde la resistencia comienza a disminuir hasta llegar a su valor inicial, esta se mantiene en un valor de mínimo  $0.2 \text{ M}\Omega$ , es decir,  $1.4 \text{ M}\Omega$  por debajo del valor inicial.

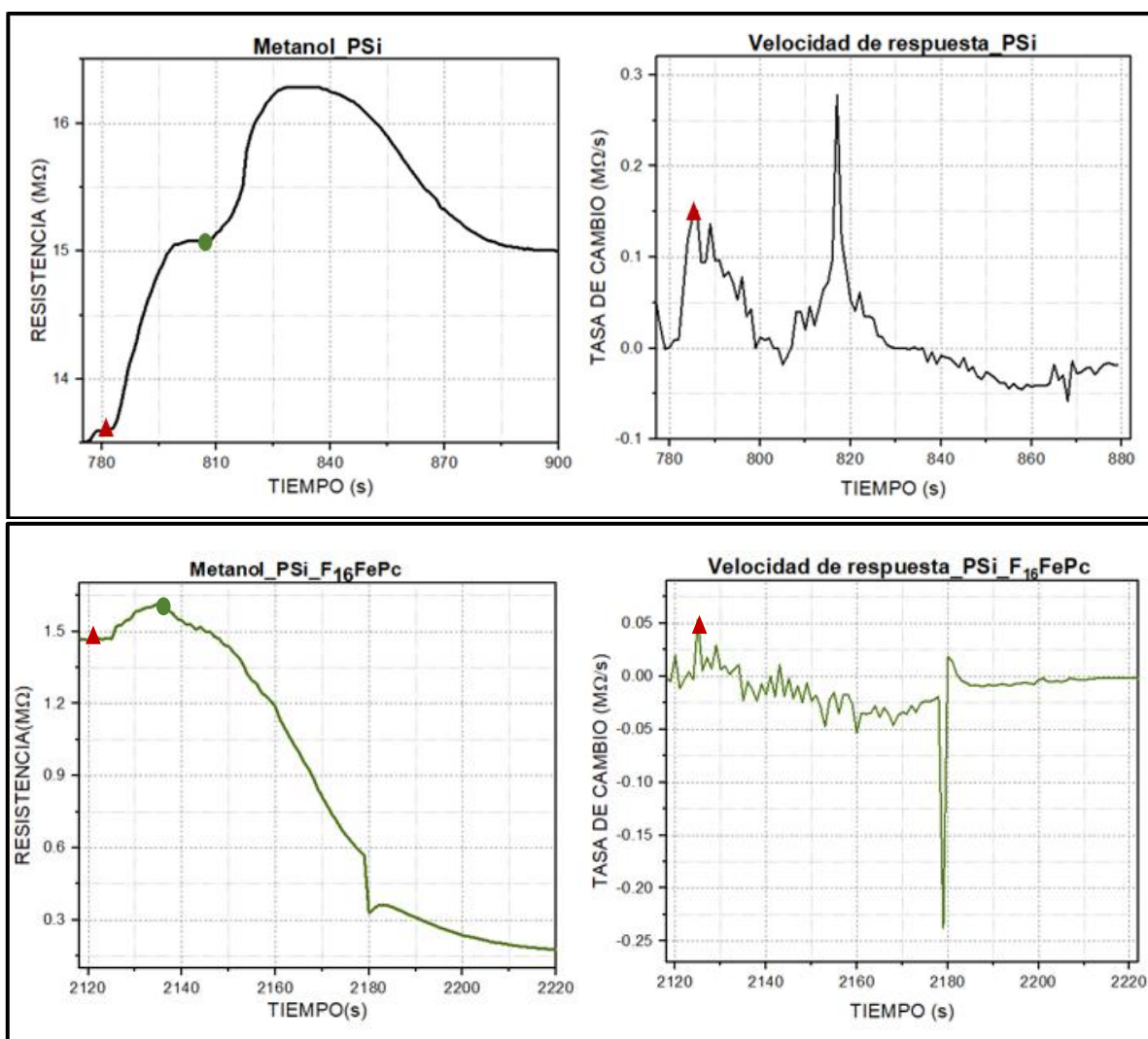


Fig. 42.-Imagen comparativa entre el sensor  $PSi\_F_{16}FePc$  y  $PSi$ . Se observa en la parte inferior izquierda que la resistencia en la etapa de adsorción no tuvo un incremento considerable. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en 2125s con valor de  $0.05 M\Omega/s$ .

En cuanto a la velocidad de respuesta, se observa en la Fig. 41 (parte inferior derecha) que, en un inicio la pendiente tiene valor positivo, lo que indica que la resistencia aumenta, lo que es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor de  $PSi\_F_{16}FePc$ . El valor máximo de la tasa de cambio es de  $0.05 M\Omega/s$  en 2125 s, es decir, 5 s después de ser inyectado metanol (señalizado por un triángulo rojo). En comparación con el sensor de  $PSi$ , la tasa de cambio es mucho menor, pero el sensor de  $PSi\_F_{16}FePc$  respondió un segundo antes que el sensor  $PSi$ .

Para la muestra de  $PSi\_F_{16}SbPc$ , la resistencia comenzó en  $55.4 M\Omega$ ; a los 60 s se incorporó metanol. En la Fig. 42 (parte inferior izquierda) se observan las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de  $PSi$  tipo-n: primero se encuentra la línea base en 58 s; después al inyectarse metanol a partir de 60 s (señalizado por un triángulo rojo), comienza

a disminuir la resistencia debido a la absorción de este, seguida de una etapa de saturación de 125 a 154 s con una resistencia mínima de 32.8 MΩ en 154 s. Por último, en la etapa de desorción del vapor comenzando en 155s, donde la resistencia comienza a aumentar hasta llegar a su valor inicial, en este caso esta se mantiene en un valor mínimo 46.2 MΩ, es decir, 9.2 MΩ por debajo del valor inicial.

Es importante resaltar que en este caso, el sensor se comportó como un dispositivo resistivo de PSi tipo-n, se teoriza que este fenómeno ocurrió debido a la funcionalización con la F<sub>16</sub>SbPc.

De manera general, se tiene la idea que el antimonio se encuentra en un estado de oxidación de +3 (Sb<sup>+3</sup>), que actúa como un catalizador que activa la oxidación del metanol por el oxígeno ambiental, siendo este último el oxidante final que acepta dos electrones. Durante este ciclo catalítico, el Sb sufre una oxidación temporal a Sb<sup>+5</sup>, y es precisamente este cambio transitorio en su estado de oxidación lo que reduce drásticamente la resistencia del sensor al aumentar significativamente la densidad de portadores de carga y mejora la movilidad electrónica en la estructura [38].

Así, el Sb funciona como un “puente de redox” que media la reacción de oxidación y aprovecha su propio cambio redox temporal para generar una señal de detección altamente efectiva basada en la disminución de resistencia eléctrica.

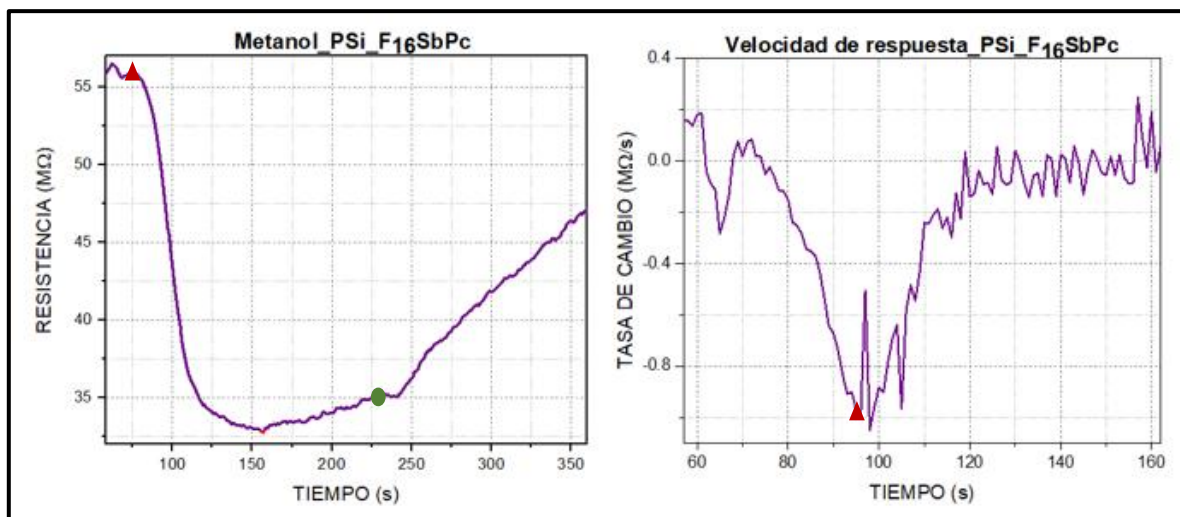


Fig. 43.-Respuesta del sensor PSi\_F<sub>16</sub>SbPc (lado izquierdo), donde se ve un comportamiento de sensor resistivo tipo-n frente a metanol. Por el otro lado se observa la velocidad de respuesta, con la tasa mínima de cambio situada en 98s con valor de -1.04MΩ/s.

En cuanto a la velocidad de respuesta, se observa en la Fig. 42 (lado derecho) que, en un inicio, la pendiente tiene valor negativo, lo que indica que la resistencia disminuye, lo cual es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta de un sensor de PSi tipo-n, llegando a un valor de máximo de tasa de cambio de -1.04 MΩ/s, tomando el valor absoluto

el valor es 1.04 MΩ/s en 98s, es decir, 18 s después de ser inyectado metanol (señalizado por un triángulo rojo). En este caso no es posible comparar la respuesta con el PSi, pues son sensores de diferente naturaleza.

En la tabla 8 se encuentra un cuadro comparativo de las principales características de las respuestas al vapor de metanol.

Analizando el tiempo de saturación: se puede decir que en comparación con el PSi, los sensores de PSi funcionalizados con MPc que mostraron comportamiento resistivo tipo-p, presentaron un periodo más pequeño de saturación, esto indica que la molécula de metanol se desorbe de manera más rápida en estos sensores.

En cuanto a la tasa máxima de cambio: se observa que este valor, en comparación con el sensor de PSi (0.15 MΩ/s), es mayor para los sensores PSi\_NbPc (0.68 MΩ/s) y PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc (2.11 MΩ/s), esto se traduce en una mayor sensibilidad al vapor de metanol.

Hablando de la velocidad de respuesta, se observó que los sensores de PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc (5 s) y F<sub>16</sub>FePcMPc (3 s) respondieron de una manera más rápida que el sensor de PSi sin MPc (6 s), esto indica que las MPcs facilitaron una difusión más rápida del vapor hacia los sitios activos del sensor, lo que es de vital importancia, pues al tener como objetivo la aplicación para la detección de VOCs, es fundamental detectar el agente objetivo en un menor rango de tiempo [32].

Por último, en todos los sensores de PSi funcionalizados con MPc, se observa que el valor de la resistencia final no se aproxima al valor de la resistencia inicial, lo que indica que el proceso no es en su totalidad reversible.

En este caso si se encontró un sensor que mejoró las características principales del sensor de PSi sin MPc, fue el sensor PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc, en la tabla 8 se destacó su columna en color verde.

*Tabla 7.- Cuadro comparativo entre principales resultados del sensado con metanol.*

| Sensor                         | PSi  | PSi_NbPc | PSi_F <sub>16</sub> MnXPc | PSi_F <sub>16</sub> FePc | PSi_F <sub>16</sub> SbPc |
|--------------------------------|------|----------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| T. saturación (s)              | 14   | 1        | 3                         | 3                        | 29                       |
| Tasa máx. de cambio (MΩ/s)     | 0.15 | 0.68     | 2.11                      | 0.05                     | 1.04                     |
| Velocidad de respuesta (s)     | 6    | 18       | 3                         | 5                        | 18                       |
| Valor resistencia inicial (MΩ) | 13.5 | 38       | 22.5                      | 1.48                     | 55.4                     |
| Valor resistencia final (MΩ)   | 15   | 12.5     | 15                        | 0.2                      | 46.2                     |

### 3.4.3 Sensado con vapor de Acetona

Para las muestras expuestas a vapor de acetona en primer lugar, se realizó el sensado con la muestra de PSi sin MPc. Con el objetivo de ver si el gas de arrastre es decir el nitrógeno, no tenía efectos en el sensor se dejó fluir en la cámara de sensado durante 35 min. (2100 s) una vez que se corroboró esto, se introdujo el vapor de metanol a los 2101 segundos.

En la Fig. 43 se puede observar la respuesta del sensor de PSi sin MPc, en la gráfica se encuentran las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de silicio poroso tipo-p.

Primero se encuentra la línea base en 2100 s con una resistencia máxima de  $23.7\text{ M}\Omega$  se teoriza que no se tiene la misma resistencia inicial que en el caso del apartado anterior, pues al utilizar el mismo sensor para sensar el vapor de etanol y metanol, no se desorben todas las moléculas de dichos vapores, por este motivo la resistencia inicial es mayor.

donde solo está presente nitrógeno en la cámara de sensado, después al inyectarse el vapor en 2101 s (señalizado por un triángulo rojo), comienza a incrementarse la resistencia al entrar en contacto con la acetona.

Después se presenta la etapa de saturación de aproximadamente 2 segundos, donde el vapor alcanza su máxima concentración en el PSi. Esta etapa presenta una resistencia máxima de  $43\text{ M}\Omega$  en 2120 s. Por último, la desorción del vapor comienza a partir de 2127s con  $43\text{ M}\Omega$  (señalizado por un círculo verde).

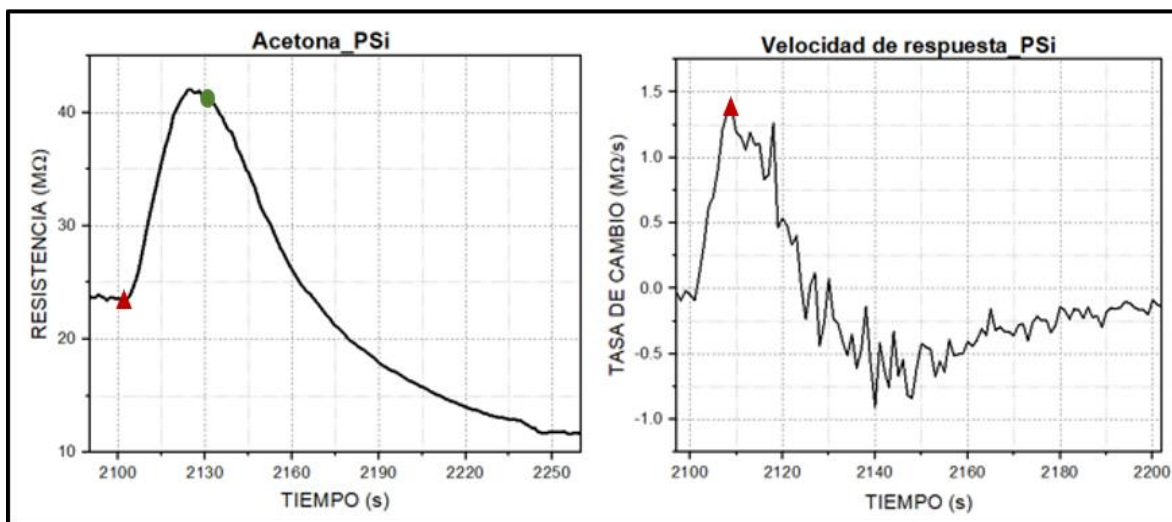


Fig. 44.-Respuesta del sensor de PSi sin MPc (lado izquierdo), primero se encuentra la línea base, luego un incremento en la resistencia debido a la absorción del vapor; seguida de una etapa de saturación y por último la etapa de desorción. Por el otro lado se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio, situada en los 2109s con valor de  $1.37\text{ M}\Omega/\text{s}$ .

En cuanto a la velocidad de respuesta, se calculó la tasa máxima de cambio por medio de la pendiente.

Se observa en la Fig. 43 (lado derecho) que, en un inicio, la pendiente tiene valor positivo, lo que indica que la resistencia aumenta, lo cual es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor de PSi. El valor máximo de tasa de cambio es de  $1.37 \text{ M}\Omega/\text{s}$  en 2109 s, es decir, 8 s después de ser inyectada la acetona (señalizado por un triángulo rojo).

Para el sensor de PSi\_NbPc, la resistencia comenzó en  $41.8 \text{ M}\Omega$ ; a los 120 segundos se incorporó acetona.

En la Fig. 44 (parte inferior derecha) se observa la curva de respuesta del sensor de PSi\_NbPc al exponerlo a acetona. Se pueden observar dos de las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de PSi tipo-n: primero se encuentra la línea base en 118 s, en donde solo está presente nitrógeno en la cámara de sensado; después al inyectarse el vapor a partir de 120 s (señalizado por un triángulo rojo), comienza a disminuir la resistencia debido a la absorción de este. Luego se presenta la etapa de saturación, a partir de 190 s con una resistencia mínima de  $7.5 \text{ M}\Omega$ .

Es importante resaltar que no se puede realizar una comparación con el sensor PSi, pues son de naturaleza diferente. Es relevante señalar que en este caso, el sensor se comporta como un dispositivo resistivo tipo-n, se teoriza que este fenómeno ocurrió debido a la funcionalización con la  $\text{F}_{16}\text{SbPc}$ .

De manera general se puede explicar este comportamiento como: una vez que el sensor entra en contacto con la acetona, a través de su grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), coordina de manera específicamente con el centro de Nb, esta coordinación induce una redistribución de densidad electrónica que modula la barrera de potencial en la interfaz heterogénea, facilitando la inyección y transporte de portadores mayoritarios (huecos), este aumento en la densidad electrónica genera una mayor conductividad, lo que implica en una disminución de la resistencia eléctrica [14].

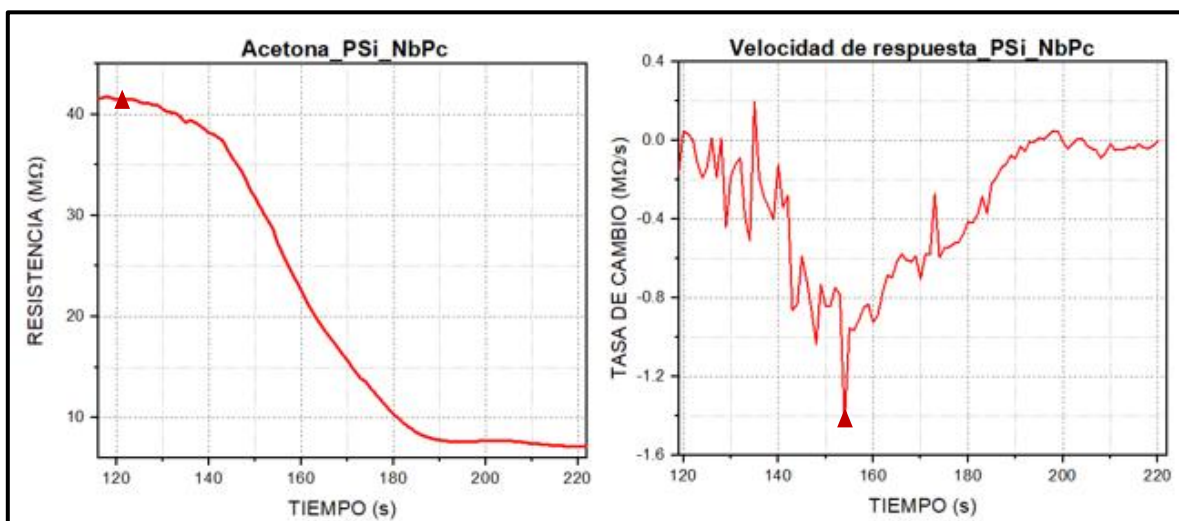


Fig. 45.-Respuesta del sensor del sensor PSi\_NbPc (lado derecho), donde se ve solo dos fases (adsorción y saturación) de las tres características. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en los 154s al tomar el valor absoluto el resultado es 1.42MΩ/s.

En cuanto a la velocidad de respuesta, se observa en la Fig. 44 (lado derecho) que, en un inicio, la pendiente tiene valor negativo, lo que indica que la resistencia disminuye, lo que es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor de PSi-NbPc tipo-n. El valor máximo de tasa de cambio es de -1.42 MΩ/s, tomando el valor absoluto se tiene 1.42 MΩ/s en 154 s, es decir, 34 s después de ser inyectada acetona (señalizado por un triángulo rojo). En este caso no es posible comparar la respuesta con el PSi, pues son sensores diferente tipo de sensor.

Para la muestra de PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc, la resistencia comenzó en 58 MΩ; a los 301 segundos se incorporó acetona.

En la Fig. 45 se observan dos de las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de silicio poroso tipo-n: primero se encuentra la línea base en 299 s; después, al inyectarse el vapor a partir de 301 s (señalizado por un triángulo rojo), comienza a disminuir la resistencia debido a su absorción. Luego se presenta la etapa de saturación, desde 310 s con una resistencia mínima de 8.5 MΩ.

Es relevante señalar que en este caso, el sensor se comporta como un dispositivo resistivo de silicio tipo-n, se teoriza que este fenómeno ocurrió debido a la funcionalización con la F<sub>16</sub>MnXPc.

De manera general se puede explicar este comportamiento como: la acetona, a través de su grupo carbonilo (C=O), coordina de manera específicamente con el Mn<sup>+2</sup>, que activa una transferencia de carga específica. Como resultado la resistencia del sensor se reduce significativamente debido al aumento movilidad de portadores de carga.

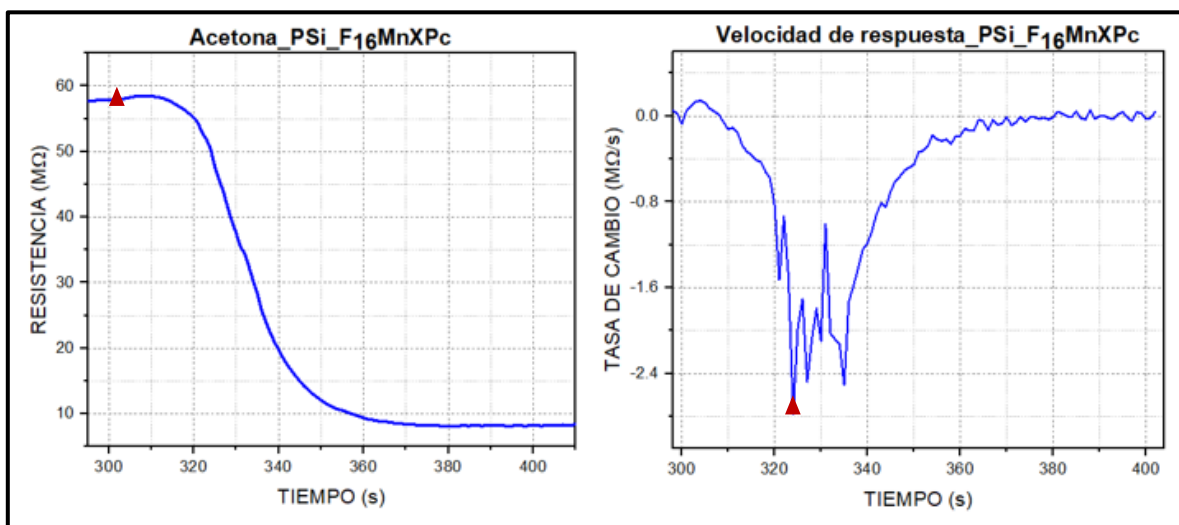


Fig. 46.-Respuesta del sensor  $PSi\_F_{16}MnXPc$  (lado izq.), donde se ven solo dos etapas (adsorción y saturación) característica de un sensor  $PSi-n$  resistivo. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en los 324s, al tomar el valor absoluto el resultado es  $2.77 M\Omega/s$ .

En cuanto a la velocidad de respuesta, se observa en la Fig. 45 (lado derecho) que en un inicio la pendiente tiene valor negativo, lo que indica que la resistencia disminuye, lo cual es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor de  $PSi\_F_{16}MnXPc$  tipo-n. El valor máximo de tasa de cambio es  $-2.77 M\Omega/s$ , tomando en cuenta el valor absoluto se tiene un valor de  $2.77 M\Omega/s$  en 324 s, es decir, 23 s después de ser inyectada acetona (señalizado por un triángulo rojo). En este caso no es posible comparar la respuesta con el  $PSi$ , pues son sensores con diferente respuesta.

Para la muestra de  $PSi\_F_{16}FePc$ , la resistencia comenzó en  $17 M\Omega$ ; a los 1381 segundos se incorporó acetona.

En la Fig. 46 (parte inferior izquierda) se observan las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de silicio poroso tipo-p: primero se encuentra la línea base en 1379 s; después, al inyectarse el vapor a partir de 1381 s (señalizado por un triángulo rojo), comienza a incrementar la resistencia debido a la absorción de este, seguida de una etapa de saturación de 6 s en donde se llegó a una máxima concentración de vapor en el material. La resistencia máxima en esta etapa es de  $30.8 M\Omega$  en 1393 s. Por último, en la etapa de desorción del vapor que inicia en 1400s, donde la resistencia comienza a disminuir hasta llegar a su valor inicial, esta se mantiene en un valor de mínimo  $6.8 M\Omega$ , es decir,  $10.2 M\Omega$  por debajo del valor inicial.

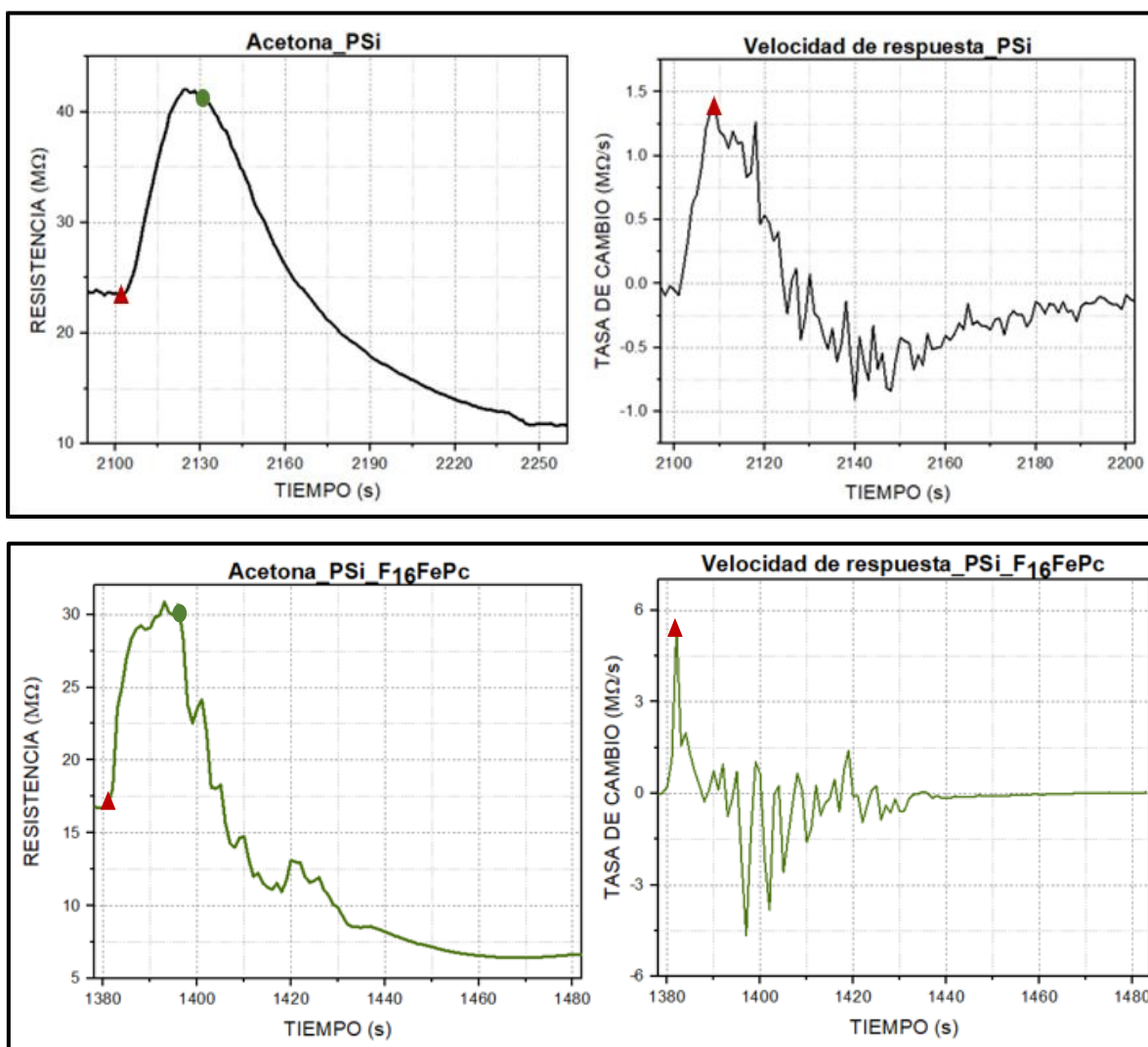


Fig. 47.-Imagen comparativa entre el sensor PSi\_F16FePc y PSi. Se observa en la parte inferior izquierda la respuesta de PSi\_F16FePc en la etapa de desorción permanece 10.2 MΩ por debajo del valor inicial. Por el otro lado, se observa la velocidad de respuesta, con la tasa máxima de cambio situada en 1382s con valor de 5.46MΩ/s en comparación con PSi (1.37 MΩ) el valor el mucho mayor

En cuanto a la velocidad de respuesta, se observa en la Fig. 46 (parte inferior derecha) que, en un inicio la pendiente tiene valor positivo, lo que indica que la resistencia aumenta, lo cual es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta del sensor de PSi\_F16FePc tipo-p. El valor máximo de tasa de cambio es de 5.46 MΩ/s en 1382 s, es decir, 1 s después de ser inyectado metanol (señalizado por un triángulo rojo). En comparación con el sensor de PSi (parte superior derecha), la tasa de cambio es mucho mayor y la respuesta se presentó al segundo de la interacción con el vapor de acetona.

Para la muestra de PSi\_F16SbPc, la resistencia comenzó en 45.8 MΩ; a los 301 s se incorporó acetona.

En la Fig. 47 se observan dos de las tres fases del comportamiento característico de un sensor resistivo de silicio poroso tipo-n: primero se encuentra la línea base en 299 s; después al inyectarse acetona (señalizado por un triángulo rojo), comienza a disminuir la resistencia.

Después se encuentra la etapa de saturación que comienza en 390 s con una resistencia mínima de 7 MΩ en 400 s. Por último, en la etapa de desorción del vapor, donde la resistencia comienza a aumentar hasta llegar a su valor inicial, en este caso no se presenta tal fenómeno.

Es importante resaltar que este sensor se comporta como un dispositivo resistivo de PSi tipo-n, se teoriza que es por con secuencia de la funcionalización con la F<sub>16</sub>SbPc.

De manera general, se tiene la idea que el antimonio, con su par solitario en orbitales 5s<sup>2</sup>, actúa como un sitio de coordinación ideal para la acetona, facilitando la formación de un complejo por puente de hidrógeno y transferencia de carga. Esta interacción induce a una transición redox temporal de Sb<sup>+3</sup> a Sb<sup>+5</sup> lo que genera que el Sb, robe por así decirlo electrones del PSi, esto provoca un aumento en la densidad de portadores de carga, como resultado, la conductividad disminuye a la par que la resistencia del sensor se reduce [43].

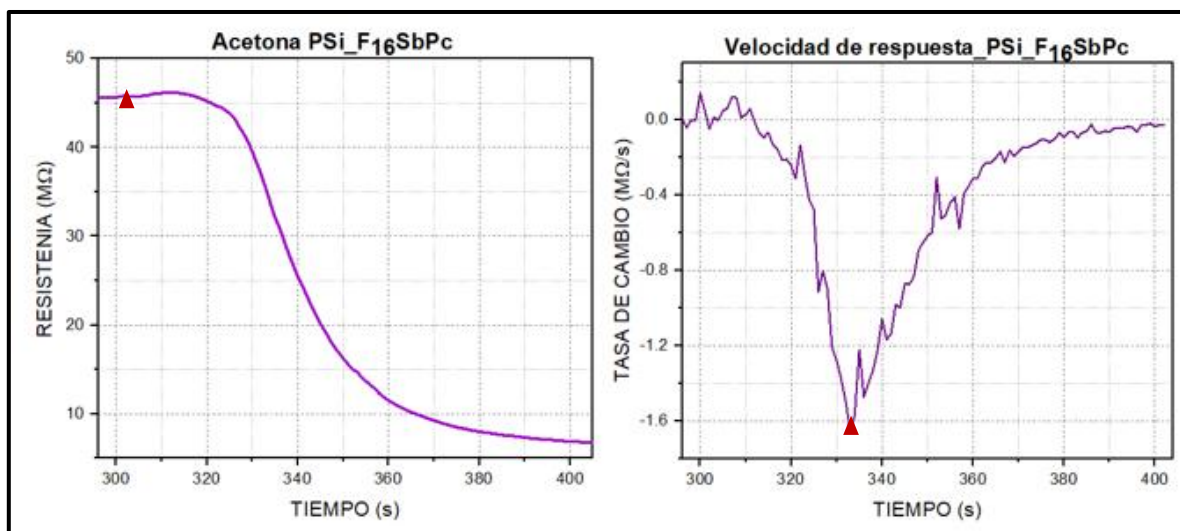


Fig. 48.-Respuesta del sensor PSi\_F<sub>16</sub>SbPc (lado izq.), se ve un comportamiento de sensor resistivo tipo-n frente a acetona. Por el otro lado se observa la velocidad de respuesta, con la tasa mínima de cambio situada en 333s con valor absoluto de 1.04MΩ/s.

En cuanto a la velocidad de respuesta, se observa en la Fig. 47 (lado derecho) que, en un inicio, la pendiente tiene valor negativo, lo que indica que la resistencia disminuye, lo cual es congruente con el comportamiento de la curva de respuesta de un sensor tipo-n PSi\_F<sub>16</sub>SbPc, llegando a un valor de máximo de tasa de cambio de -1.65 MΩ/s, tomando el valor absoluto el valor es 1.65 MΩ/s en 333 s, es decir, 32 s después de ser inyectada acetona (señalizado por un triángulo rojo). En este caso no es posible comparar la respuesta con el PSi, pues son sensores con diferente respuesta.

En la tabla 9 se encuentra un cuadro comparativo de las principales características de las respuestas al vapor de acetona. Es importante recalcar que el único sensor que conservo el comportamiento tipo-p resistivo fue el PSi\_F<sub>16</sub>FePc, por este motivo todos los demás sensores se descartan de los siguientes párrafos donde se hace la comparación con el sensor de PSi.

Analizando el tiempo de saturación: se puede decir que en comparación con el PSi, el sensor PSi\_F<sub>16</sub>FePc presentó un periodo más grande de saturación, esto indica que la molécula de metanol se desorbe de manera más lenta en este sensor.

En cuanto a la tasa máxima de cambio: se observa que este valor, en comparación con el sensor de PSi (0.15 MΩ/s), es mayor para PSi\_F<sub>16</sub>FePc (5.46 MΩ/s) esto se traduce en una mayor sensibilidad al vapor de acetona del sensor PSi\_F<sub>16</sub>FePc.

En la velocidad de respuesta, se observó que F<sub>16</sub>FePcMPc (1 s) respondió de una manera más rápida que el sensor de PSi sin MPc (8 s), esto indica que la MPc facilitó una difusión más rápida del vapor hacia los sitios activos del sensor, lo que es de vital importancia, pues al tener como objetivo la aplicación para la detección de VOCs, es fundamental detectar el agente objetivo en un menor rango de tiempo [32].

Por último, se observa que en PSi\_F<sub>16</sub>FePc el valor de la resistencia final no se aproxima al valor de la resistencia inicial, lo que indica que el proceso no es en su totalidad reversible. En este caso si se encontró que el sensor PSi\_F<sub>16</sub>FePc mejoró las características principales del sensor de PSi sin MPc, en la tabla 8 se destacó su columna en color verde.

*Tabla 8.-Cuadro comparativo entre principales resultados del sensado con acetona.*

| Sensor                         | PSi  | PSi_NbPc | PSi_F <sub>16</sub> MnXPc | PSi_F <sub>16</sub> FePc | PSi_F <sub>16</sub> SbPc |
|--------------------------------|------|----------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| T. saturación (s)              | 2    | 247      | 100                       | 6                        | 60                       |
| Tasa máx. de cambio (MΩ/s)     | 1.37 | 1.42     | 2.77                      | 5.46                     | 1.65                     |
| Velocidad de respuesta (s)     | 8    | 34       | 23                        | 1                        | 32                       |
| Valor resistencia inicial (MΩ) | 23.7 | 41.8     | 58                        | 17                       | 45.8                     |
| Valor resistencia final (MΩ)   | 12   | 7.5      | 9                         | 6.8                      | 8.2                      |

## Conclusiones

1.-Se logró incorporar ftalocianinas metálicas (MPc) en sustratos de silicio poroso mediante un método de incorporación in situ por electrolisis, el cual demostró ser más efectivo que el método de inmersión. La caracterización por reflectancia especular confirmó la presencia de las dos bandas características de absorción de las MPc en las muestras funcionalizadas por electrolisis, mientras que por el método de inmersión solo se detectaron dichas bandas en la muestra PSi\_F<sub>16</sub>SbPc. Este método representa una ventaja significativa al no requerir equipo especializado y permitir la funcionalización en un solo paso, ahorrando tiempo y recursos.

2.-Los resultados del sensado con vapor de etanol revelaron comportamientos diferenciados entre los sensores funcionalizados y el PSi sin modificar. El sensor de PSi presentó un tiempo de saturación de 2s, mientras que todos los sensores funcionalizados mostraron tiempos considerablemente mayores: PSi\_NbPc (225 s), PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc (3 s), PSi\_F<sub>16</sub>FePc (40 s) y PSi\_F<sub>16</sub>SbPc (10 s). Este incremento generalizado en el tiempo de saturación indica una mayor dificultad para que los vapores se desorban de la superficie modificada.

3.- En cuanto a la máxima tasa de cambio, el PSi sin funcionalizar registró 1.39 MΩ/s, superando a la mayoría de los sensores funcionalizados con MPc: PSi\_NbPc (1.25 MΩ/s), PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc (0.6 MΩ/s), PSi\_F<sub>16</sub>SbPc (0.58 MΩ/s) y PSi\_F<sub>16</sub>FePc (1.07 MΩ/s). Esto sugiere que, para vapor de etanol, las MPc no incrementan la sensibilidad en términos de velocidad de cambio de resistencia. Sin embargo, todos los sensores funcionalizados mejoraron la velocidad de respuesta, destacando PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc (4 s) y PSi\_F<sub>16</sub>SbPc (6 s) frente a los 10 s del sensor de PSi, lo que indica una detección más rápida del vapor.

4.- Para el vapor de metanol, el sensor PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc destacó como el que mejoró significativamente las características del PSi. Mientras el sensor de PSi presentó un tiempo de saturación de 14 s, el sensor PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc redujo este valor a 3 s, implicando una desorción más rápida y, por tanto, la posibilidad de realizar nuevos ciclos de sensado en menor tiempo.

5.-La tasa máxima de cambio para PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc alcanzó 2.11 MΩ/s, superando ampliamente al PSi (0.15 MΩ/s) y a los demás sensores funcionalizados: PSi\_NbPc (0.68 MΩ/s), PSi\_F<sub>16</sub>FePc (0.05 MΩ/s) y PSi\_F<sub>16</sub>SbPc (1.04 MΩ/s). Este incremento evidencia una mayor sensibilidad del sensor PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc hacia las moléculas de metanol. Además, la velocidad de respuesta de este sensor fue de 3 s, exactamente la mitad del tiempo requerido por el sensor de PSi (6 s), confirmando su superioridad para la detección de este vapor específico.

6.- En las pruebas con acetona, el sensor PSi\_F<sub>16</sub>FePc mostró el comportamiento más prometedor, siendo el único que mantuvo el comportamiento resistivo tipo-p similar al del PSi. Aunque su tiempo de saturación aumentó a 6 s (frente a los 2 s del PSi), su tasa máxima de cambio alcanzó 5.46 MΩ/s, superando significativamente al PSi (1.37 MΩ/s) y a los demás sensores: PSi\_NbPc (1.42 MΩ/s), PSi\_F<sub>16</sub>MnXPc (2.77 MΩ/s) y PSi\_F<sub>16</sub>SbPc (1.65 MΩ/s). Este incremento en la tasa de cambio se traduce directamente en una mayor

sensibilidad al vapor de acetona. Destaca especialmente la velocidad de respuesta del sensor PSi\_ F<sub>16</sub>FePc, que fue de apenas 1s, ocho veces más rápida que la del sensor de PSi sin funcionalizar (8 s). Esta mejora sustancial en el tiempo de detección, junto con la mayor sensibilidad, posiciona a este sensor como una opción altamente eficiente para la detección de acetona.

7.- De manera general, los resultados demuestran que la funcionalización del PSi con MPcs modifica sustancialmente su respuesta frente a vapores orgánicos. La selectividad observada es notable: mientras que para metanol el sensor más eficiente fue PSi\_ F<sub>16</sub>MnXPc, para acetona destacó PSi\_ F<sub>16</sub>FePc, evidenciando que diferentes MPc confieren afinidades específicas hacia distintos analitos. Estos hallazgos confirman el potencial de la funcionalización con ftalocianinas para desarrollar sensores con propiedades adaptadas a aplicaciones específicas en la detección de vapores orgánicos, abriendo la posibilidad de diseñar dispositivos selectivos mediante la elección adecuada del metal central en la ftalocianina.

## Bibliografía

- [1] A. H. Mohd Javaid, «Sensors for daily life,» *KeAi CHINESE ROOTS GLOBAL IMPACT*, pp. 2-3, 2021.
- [2] F. D. C. Guadalupe V. Sosa, «Desarrollo y caracterización de películas de silicio poroso para el uso en sensor de gases ambientales,» INSTITUTO TECNOLÓGICO DE BUENOS AIRES, Buenos Aires, 2024.
- [3] T. S. Kaustav Sen, «Detector eléctrico de calcio basado en silicio poroso funcionalizado con calmodulina y su comparación con un detector óptico,» *Silicon* (2023), pp. 3637-3639, 2023.
- [4] O. T. L. C. Keil, «Growth and characterization of thin films prepared from perfluoro-isopropyl-substituted perfluorophthalocyanines,» *Thin Solid Films ELSEVIER*, p. 4379, 2009.
- [5] G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensor Materials*, Springer, 2013.
- [6] R. R. Á. M. J. Lozano Rosas, *IMPACTO DEL USO DE LOS SENSORES DE GAS*, Puebla: CONCYTED (Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Puebla), 2022.
- [7] L. M. Jose C. Mora, «Clasificación del riesgo químico de solventes organicos mediante la aplicación del método "CHEM21 selection guide of classical-and less classical-solvents",» *Tecnología en Marcha*, pp. 30-32, 2022.
- [8] A. Asociación de Industriales del Sur de Tamaulipas, «GUIA MÉDICA TOXICOLOGICA AISTAC,» Ave. de la Industria No. 314, Col. Monte Alto-Duport 89608 Altamira, Tamaulipas .
- [9] R. L. Jiménez, «Caracterización de los tipos de sensores y su interacción con la realidad física,» *Producción agropecuaria y Desarrollo sostenible*, pp. 133-135, 2023.
- [10] J. Fraden, *Handbook of Modern Sensors Physics, Designs, and Applications*, New York: Springer, 2010.
- [11] B. M. Shivani Dhall, «A rewiew on environmental gas sensors: Materials and technologies,» *KeAi CHINESE ROOTS GLOBAL IMPACT*, pp. 3-4, 2021.
- [12] P. C. John P. Dakin, *Review of methods of optical gas*, Netherlands: Springer, 2006.
- [13] S. W. Boyang Zong, «Smart Gas Sensors: Recent Developments and Future Prospective,» *Nano-Micro Letters*, pp. 5-8, 2024.
- [14] P. K. Arpit Verma, «Fundamentals of electrical gas sensors,» de *Complex and Composite Metal Oxides for Gas, VOC, and Humidity Sensors*, 2024, pp. 28-29.

- [15] D. K. M. Farida Ashraf Ali, «Solid-state gas sensors: sensing mechanisms and materials,» *Bulletin of Materials Science*, 2022.
- [16] G. S. A. Leonel German C., *Sensores y Actuadores Aplicaciones con Arduino*, México: Grupo Editorial PATRIA, 2014.
- [17] R. L. F. Bilge Saruhan, «Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on gas sensing characteristics,» *frontiers in Sensors*, pp. 5-7, 2021.
- [18] Z. K. Ali Mirzaei, «Resistive-Based Gas Sensor Using Quantum Dot: A Review,» *Chemical Sensors*, pp. 1-2, 2022.
- [19] N. C. Becerril, «Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso,» BUAP, Puebla, 2022.
- [20] L. N. Acquaroli, «Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado,» Universidad Nacional del Litoral, Santa Fé Argentina, 2011.
- [21] F. Karbassian, *Porous Silicon*, IntechOpen, 2018.
- [22] L. M. S. Padilla, «Caracterización óptica y morfológica de silicio poroso oxidado in situ con TiO<sub>2</sub>,» BUAP, Puebla, 2023.
- [23] M. J. C. H. Foll, «Formation and application of porous silicon,» *Materials Science and Engineering*, pp. 3-9, 2002.
- [24] V.-P. L. Jarno Salonen, «Fabrication and chemical surface modification of mesoporous silicon for biomedical applications,» *Chemical Engineering Journal*, p. 163, 2008.
- [25] P. R. P. U. F. Geobaldo, «A new route to the surface functionalisation of porous silicon,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, p. 29, 2004.
- [26] O. I. T. MENA, «GENERACIÓN DE UN BIOSENSOR ÓPTICO BASADO EN SILICIO CRISTALINO PARA LA DETERMINACIÓN DE OPSINA 5 EN MODELO MURINO,» BUAP, pp. 5-6, 2020.
- [27] C. T. F. B. Fabio Lupo, «In situ metalation of free base phthalocyanine covalently bonded to silicon surfaces,» *BEILSTEIN JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY*, pp. 2223-2224, 2014.
- [28] S. J. Saakshi Dhanekar, «Porous silicon biosensor: Current status,» *Biosensors and Bioelectronics*, pp. 54-55, 2013.
- [29] L. D. S. Rosalba Moretta, «Porous Silicon Optical Devices: Recent Advances in Biosensing Applications,» *Sensors*, pp. 26-27, 2021.

- [30] I. A. Levitsky, «Porous Silicon Structures as Optical Gas Sensors,» *MDPI*, pp. 69-71, 2015.
- [31] E. Lopez, «Adsorción en Sólidos Mesoporosos,» de *Adsorción en Sólidos Mesoporosos*, México, 2020, pp. 20-28.
- [32] E. Boch, «Apuntes de Química Física Avanzada,» 2018, Universidad de València.
- [33] S. C. Sánchez, «Fisicoquímica de Superficie,» UAM, México, 2025.
- [34] N. P. M. DÍAZ, «LUMINISCENCIA EN COMPUESTOS ORGÁNICOS FTALOCIANINAS (CaPc).,» BUAP, Puebla, 2015.
- [35] V. P. R. D. Inta Muzikante, «A Novel Gas Sensor Transducer Based on Phthalocyanine,» *sensors*, p. 2985, 2007.
- [36] S. A. L. K. S. Keshavananda Prabhu, «Efficacy of Phthalocyanine-Based Catalysts in Electrochemical Sensors: A Comprehensive Review,» *Advanced Sensor Research*, pp. 2-7, 2024.
- [37] A. G. M. Morales., «SÍNTESIS VERDE DE FTALOCIANINAS PARA EL ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTOELECTRÓNICAS Y SU APLICACIÓN COMO MATERIALES ELECTRÓNICOS ORGÁNICOS,» BUAP, Puebla, 2024.
- [38] R. Zhou, «Metal-centered redox activity in phthalocyanines for gases sensing applications,» *Journal of materials chemistry*, pp. 7325-7334, 2019.
- [39] A. GÜREK, «Optical gas sensing based on  $\pi$ - $\pi$  interactions in phthalocyanines,» *Sensors and actuators B: Chemical*, p. 305, 2020.
- [40] Y. Chen, «Steric effects in phthalocyanine-based VOC sensors,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, pp. 10231-10241, 2021.
- [41] A. S. Darya Klyamer, «Fluorinated Metal Phthalocyanines: Interplay between Fluorination Degree, Films Orientation, and Ammonia Sensing Properties,» *Sensors MDPI*, p. 2, 2018.
- [42] M. Gouterman, «Spectroscopic studies of phthalocyanine molecular orbitals,» *Molecular spectroscopy*, pp. 1-15, 1997.
- [43] D. Wóhrle, «Perfluorinate Phthalocyanines: Synthesis and physicochemical properties,» *Journal of materials chemistry*, pp. 10574-10589, 2016.
- [44] M. A. C. González, «“Síntesis de las metaloftalocianinas de Ti, Nb y V perfluorada mediante un concentrador de lente de Fresnel a nivel laboratorio,» BUAP, Puebla, 2015.
- [45] S. V. D. M. K. Satoshi Yamamoto, *Phthalocyanine Synthesis*, 2019.

- [46] R. K. Jan Janczak, *ELSELVIER-POLYHEDRON*, pp. 315-317, 2002.
- [47] G. De la Torre, «Phthalocyaninnes: Sinthesis supramolecular organization, and properties,» *Journal of porphyrins and phthalocyaninness*, pp. 912-917, 2001.
- [48] C. Kappe, «Controlled microwave heating in modern organic synthesis,» *Angwandte chemical international edition*, pp. 6250-6255, 2004.
- [49] A. C. Sánchez, «Síntesis, caracterización y modelaje del silicio poroso sin sustrato,» UNAM, México, 2008.
- [50] E. N.-R. Paz Elia, «Determination of the average pore-size and total porosity in porous silicon layers by image processing of SEM micrographs,» *Microporous and Mesoporous Materials ELSEVIER*, pp. 465-466, 2016.
- [51] L. A. S. Sánchez, «Propiedades Físicas y Caracterización de Materiales Compósitos Usados en la Arquitectura de Tierra,» Puebla, 2024.
- [52] G. Bottari, «Chemical Stability of Phtalocyanines under Oxidative Conditions,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, pp. 21081-21090, 2018.
- [53] T. J. L. J. Mason, «Applied Sonochemistry: The Uses of power ultrasound in chemistry and processing,» *Wiley*, pp. 1439-1441, 2002.
- [54] T. N. Nobuhle Ndebele, «, The Electrocatalytic Detection of□Nitrite Using Manganese Schiff Base Phthalocyanine Complexes,» *ORIGINAL RESEARCH*, pp. 25-28, 2022.
- [55] J. H. Perry, Manual del Ing. Químico, UTEHA, 1974.
- [56] T. D. B. G. Godofredo Salgado, «Porous silicon organic vapor sensor,» *ScienceDirect ELSEVIER*, pp. 54-55, 2006.
- [57] R. A. R. Joohn A. Cruz Lozada, «Rosario High-Sensitivity NO<sub>2</sub> Gas Sensor: Exploiting UV-Enhanced Recovery in a Hexadecafluorinated Iron Phthalocyanine-Reduced Graphene Oxide,» *ACS publications*, pp. 2809-2818, 2025.
- [58] J. J. Ryszard Kubiak, «Synthesis, Structure, and UV–Vis Characterization of Antimony(III) Phthalocyanine: [(SbPc)<sub>2</sub>(Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>)(SbBr<sub>3</sub>)]».
- [59] A. Davydov, «Theory of Molecular excitons,» McGraw-Hill, 1996.
- [60] C. H. U. Glaessens, «Phthalocyanines:From outstandding electronic properties to emerging applications,» *Qumical record*, 2008.
- [61] V. S. I.I Ivanov, «Porous Bragg reflector based sensors: Ways to increase sensitivity,» *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020.