



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS

**“Películas de porfirinas como dispositivos de detección de NO<sub>2</sub>”**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JESÚS MIGUEL RIVERA CRUZ

TUTOR: DRA. MARGARITA RIVERA HERNANDEZ

INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM.

MÉXICO D.F. NOVIEMBRE 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente	Dr. Marcos Martínez García	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dra. Lioudmila Fomina	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Vocal	Dr. Mathieu Hautefeuille	Facultad de Ciencias, UNAM
Vocal	Dra. América Rosalba Vázquez Olmos	CCADET, UNAM
Secretario	Dr. Ernesto Rivera García	Instituto de Inv. En Materiales, UNAM

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Instituto de Física.

Departamento de Materia Condensada.

Laboratorio 104, Electrónica Molecular, Edificio LEMA.

**Asesor del tema: Dra. Margarita Rivera Hernández**

\_\_\_\_\_

**Sustentante: Q. Jesús Miguel Rivera Cruz**

\_\_\_\_\_

“Cuando quieres realmente una cosa, todo el Universo conspira  
para ayudarte a conseguirla”

**Paulo Coelho**

Ves cosas y dices, “¿Por qué?”, pero yo sueño cosas que nunca fueron  
y digo, “¿Por qué no?”

**George Bernard Shaw**

“Nuestra mayor gloria no está en no haber caído nunca sino en  
levantarnos cada vez que caemos”

**Oliver Goldsmith**

## **Agradecimientos**

A la Dra. Margarita Rivera por haberme dado la oportunidad de desarrollar el proyecto, por confiar en mí y dejarme crecer junto con el trabajo. Por guiarme durante el proceso y por entusiasmarme para llegar aún más lejos.

Agradezco a **CONACyT**, por el apoyo económico brindado, para la realización de este trabajo de investigación, con CVU: **555178** y No. de Becario: **293324**.

Al Dr. Héctor Domínguez Castro por el apoyo proporcionado en el proyecto con **clave 154899**, siendo un **nivel de apoyo II**, con No. Becario **21587**.

Se agradece al proyecto **PAPIIT-UNAM No. IN106513**, por el apoyo en la compra de los materiales usados en este trabajo.

Al Dr. Marcos Martínez García, investigador del Instituto de Química, por proporcionar las porfirinas de nueva síntesis que se utilizaron en este proyecto.

Gracias al Dr. Oscar Amelines, por haberme orientado con el comienzo del proyecto, darle sentido y por compartir un poco de sus conocimientos y darme consejos cuando era prudente.

Al personal del Laboratorio Central de Microscopía, en especial al Arq. Diego Quitero, por la preparación de las películas para ser analizadas por SEM, al Dr. Carlos Magaña y al IQ. Mario Monroy, por las imágenes de SEM obtenidas; mostradas en el presente trabajo.

Quiero agradecerle al Sr. Arturo Martínez por la ayuda que me brindo a lo largo del proyecto, sobre todo cuando se hacían las pruebas en presencia de  $\text{NO}_2$ , por animarme y hacerme ver que no hay que detenerse y hay que seguir adelante.

**A mi madre, María de la Luz, gracias por apoyarme y estar ahí para mí en todo este tiempo, que mis logros se vuelvan sonrisas para ti.**

**A mi novia, Claudia Nathalli, por estar a mi lado, escucharme y darme consejos cuando los he necesitado, que esto sirva para poner los cimientos de nuestro castillo en las nubes.**

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>2</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>2</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>3</b>
<b>ANTECEDENTES</b>	<b>4</b>
<b>1.  SENSORES</b>	<b>4</b>
1.1 <i>Diseño básico de sensores químicos</i>	5
1.2 <i>Sensores para agentes oxidantes</i>	7
<b>2.  MOLÉCULAS ORGÁNICAS CONDUCTORAS</b>	<b>8</b>
2.1 <i>Propiedades y aplicaciones de las moléculas orgánicas conductoras</i>	11
2.2 <i>Películas delgadas de materiales moleculares</i>	12
<b>3.  PORFIRINAS</b>	<b>12</b>
3.1 <i>Estructura de la porfirina</i>	13
3.2 <i>Espectro UV-Vis de las porfirinas</i>	15
3.3 <i>Metaloporfirinas</i>	16
<b>4.  GASES TÓXICOS</b>	<b>18</b>
4.1 <i>Respuesta óptica a un gas tóxico</i>	20
4.2 <i>Determinación de la brecha óptica a través del espectro UV-Vis.</i>	21
<b>5.  PELÍCULAS DELGADAS</b>	<b>22</b>
5.1 <i>Formación de películas delgadas</i>	24
<b>METODOLOGÍA</b>	<b>27</b>
<b>1.  COMPUESTOS UTILIZADOS</b>	<b>27</b>
<b>2.  PREPARACIÓN DE SUSTRATOS</b>	<b>28</b>
2.1 <i>ITO</i>	28
2.2 <i>Vidrio y cuarzo</i>	29
<b>3.  FORMACIÓN DE PELÍCULAS</b>	<b>29</b>
3.1 <i>Evaporación térmica</i>	29
<b>4.  GENERACIÓN DE NO<sub>2</sub></b>	<b>31</b>
<b>5.  CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS</b>	<b>31</b>
5.1 <i>UV-Vis</i>	31
5.2 <i>Determinación de la brecha óptica a través del espectro UV-Vis</i>	32
5.3 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	33
5.4 <i>Microscopía de fuerza atómica (AFM)</i>	33
5.5 <i>Ángulo de contacto</i>	34
5.6 <i>Pruebas conductividad</i>	34
5.7 <i>Pruebas conductividad en presencia de NO<sub>2</sub></i>	35
<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	<b>38</b>
<b>1.  CALIDAD DE LAS PELÍCULAS</b>	<b>38</b>
<b>2.  UV-VIS</b>	<b>38</b>
<b>3.  MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)</b>	<b>40</b>
<b>4.  MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA</b>	<b>44</b>
4.1 <i>Espesor de las películas formadas</i>	48
<b>5.  PRUEBAS DE VOLTAJE</b>	<b>50</b>
5.1 <i>Pruebas de voltaje en presencia de NO<sub>2</sub></i>	51

<b>ANÁLISIS DEL CAMBIO EN LA MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS</b> -----	<b>60</b>
<b>1. COLOR DE LAS PELÍCULAS DE PORFIRINA</b> -----	<b>60</b>
<b>2. UV-VIS EN PRESENCIA DE NO<sub>2</sub></b> -----	<b>62</b>
<b>3. DETERMINACIÓN DE LA BRECHA ÓPTICA A TRAVÉS DEL ESPECTRO UV-VIS</b> -----	<b>67</b>
<b>5. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA</b> -----	<b>82</b>
<b>6. ANÁLISIS DE RUGOSIDAD</b> -----	<b>90</b>
<b>7. ÁNGULO DE CONTACTO</b> -----	<b>91</b>
<b>CONCLUSIONES</b> -----	<b>92</b>
<b>APÉNDICE</b> -----	<b>94</b>
<b>1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> -----	<b>94</b>
<b>1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)</b> -----	<b>94</b>
<i>1.1.1 Espectroscopia de dispersión de energía</i> -----	<i>96</i>
<b>1.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)</b> -----	<b>96</b>
<b>1.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE</b> -----	<b>98</b>
<b>1.4 MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA</b> -----	<b>100</b>
<b>1.5 ÁNGULO DE CONTACTO</b> -----	<b>100</b>
<b>REFERENCIAS</b> -----	<b>102</b>

## Introducción

En la actualidad, existen compuestos orgánicos que presentan propiedades eléctricas debidas principalmente a que los átomos de carbono de estos compuestos están unidos por dobles enlaces conjugados. Un ejemplo de compuestos que presentan propiedades de conductividad eléctrica son las ftalocianinas y las porfirinas. Estos compuestos han demostrado que son materiales muy versátiles, ya que pueden ser modificados fácilmente al hacer cambios en ciertos elementos de coordinación o a través de incorporar ligantes en diferentes sitios de la molécula. Lo anterior permite modificar sus propiedades físicas o químicas que tendrán como consecuencia la modulación de ciertas respuestas del sistema [1].

De manera específica, las porfirinas se han ido consolidando como compuestos de gran interés químico y físico debido a sus potenciales aplicaciones en tecnologías emergentes incluyendo celdas solares, fotoconductores y sensores químicos. Cuando las porfirinas se depositan en forma de película delgada, la capa expuesta tiene la capacidad responder ante la presencia de  $\text{NO}_x$  al existir cambios en sus propiedades físicas o químicas que pueden ser cuantificadas al medir la variación de ciertas propiedades tales como, la conductividad eléctrica del sistema, absorción en el espectro UV-Vis, topografía y morfología de la película, entre otras [2].

Actualmente, existen diversas técnicas para formar películas delgadas de materiales orgánicos. Entre ellas, se encuentran las técnicas de Langmuir-Blodgett e inmersión que permiten obtener de manera controlada películas de espesores moleculares (15-30 angströms), con lo que se pueden estudiar desde sistemas monocapa hasta arreglos multicapa con diverso ordenamiento molecular [3]. También, se ha llevado a cabo la formación de películas crecidas por solución formando arreglos autoensamblados bastante estables [4]. Adicionalmente, se han empleado también técnicas de recubrimiento por giro (spin-coating) que permiten obtener películas delgadas de manera uniforme con la posibilidad de controlar el espesor de la película (desde 10 nm hasta unos cuantos milímetros) dependiendo del tiempo y velocidad de giro [5]. Por otro lado, se han obtenido

películas delgadas de materiales con propiedades de óxido-reducción mediante técnicas electroquímicas [6, 7], y finalmente, se han empleado procesos de evaporación en donde el material se sublima para ser depositado sobre una superficie sólida que puede o no, estar a temperatura ambiente; Deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés). En este trabajo se utilizó la técnica de PVD.

Aunque todas estas técnicas permiten la formación de arreglos moleculares, existen pequeñas diferencias entre ellas en cuanto a la estabilidad y grosor de las películas formadas, lo que permitirá seleccionar la técnica en función de las características requeridas de la película.

Por otro lado, las microscopías electrónicas de barrido (SEM) y de fuerza atómica (AFM) han mostrado ser herramientas útiles e imprescindibles en el estudio de superficies y películas delgadas, ya que permiten no sólo obtener información de la morfología de las superficies, sino también, de las propiedades químicas, mecánicas, electrónicas y magnéticas de las películas en cuestión [8]. Finalmente, la medición de las variaciones en las propiedades de conductividad puede llevarse a cabo con técnicas como 2-puntas o realizando mediciones directas de la corriente como función del voltaje para una superficie o película dada [9].

## **Hipótesis**

Habrán cambios detectables en las propiedades eléctricas, ópticas y morfológicas de películas delgadas de porfirinas después de su exposición a  $\text{NO}_2$ .

## **Objetivo general**

Formar y caracterizar películas delgadas de porfirinas comerciales y de nueva síntesis, para ser empleadas en la detección de dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ).

## Objetivos específicos

- Emplear la técnica de evaporación térmica para obtener películas delgadas de porfirinas.
- Usar al menos dos variantes de una molécula de porfirina para investigar el efecto del ión metálico central o el ligante empleado en las propiedades físicas y químicas de las películas.
- Exponer las películas previamente caracterizadas a  $\text{NO}_2$ , para analizar los cambios provocados por la exposición al dióxido de nitrógeno.
- Mediante la técnica de UV-Vis caracterizar ópticamente las películas en función de los parámetros de formación y después del proceso de adsorción del gas.
- Utilizar la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de fuerza atómica (AFM) para la caracterización del espesor y la morfología de las películas antes y después del proceso de adsorción para correlacionar su influencia en las propiedades físicas de las películas.
- Emplear el método de dos puntas para medir la conductividad eléctrica de las películas formadas antes y después de la interacción con el gas.
- Determinar la naturaleza hidrofóbica o hidrofílica de las películas antes y después del proceso de adsorción midiendo el ángulo de contacto en cada caso.

## Antecedentes

### 1. Sensores

Los sensores son dispositivos sensibles a señales o estímulos del medio circundante que transforman cierta propiedad física o química en una señal útil que pueda ser procesada de una manera rápida y sin necesidad de análisis muy complejos. Estas características, combinadas con la incorporación de los últimos avances en tecnologías de miniaturización en la fabricación masiva de sensores, hacen de estos dispositivos herramientas de gran interés para en la industria y la sociedad en general.

Existen dos clases de sensores, clasificados según el tipo de información que son capaces de transformar:

- **Físicos:** Dispositivos que detectan cambios en parámetros físicos (temperatura, presión, flujo de masa, etc.)
- **Químicos:** detectan cambios de pH, concentración, composición, etc.

Actualmente, la mayoría de los sensores utilizados para el control de procesos industriales son físicos. Pero las interacciones con compuestos químicos son cada vez más importantes en la actualidad, y esto, ha favorecido la investigación y el desarrollo de sensores de tipo químico. Sin embargo, su aplicación fue muy limitada ya que su fabricación se realizaba manualmente, y por tanto, llevaba asociado un largo tiempo y un elevado costo de fabricación.

En la actualidad, si bien los sensores químicos se presentan como una clara alternativa para efectos de detección, su sensibilidad y fiabilidad es mucho menor que la ofrecida por la instrumentación analítica convencional, la cual tradicionalmente ha utilizado instrumentación muy sofisticada tal como cromatógrafos, espectrofotómetros, ICP-masas etc., de costo elevado y alta especialización por parte del operario. Además, este tipo de equipos son incompatibles con análisis en continuo o pruebas de campo lo que ha limitado su uso comercial.

A pesar de lo anterior y gracias a los avances tecnológicos actuales, hoy en día existe un número considerable de sensores químicos que se emplea principalmente en áreas de, biomedicina y medioambiente, entre otros. Sin embargo, en los últimos años, su uso en la industria alimentaria, así como otros sectores como la bioseguridad, ha impulsado su desarrollo. Un sensor químico es un dispositivo capaz de traducir la información química de una muestra en una señal cuantificable útil. Los sensores químicos constan de dos componentes básicos: un sistema de reconocimiento o receptor y un transductor.

El receptor reconoce selectivamente la información química presente en la muestra y la convierte de forma que pueda ser reconocida por el transductor. Éste último, la transforma a su vez de una señal primaria a una señal secundaria procesable fácilmente que generalmente es de tipo eléctrica u óptica.

La clasificación de los sensores se puede realizar atendiendo a diferentes criterios, como son el tipo de receptor y la metodología empleada para inmovilizar este receptor o el tipo de transductor utilizado, siendo ésta última la más aceptada. En la **tabla No. 1** se recogen algunos de los distintos tipos de sensores según este criterio.

**Tabla No. 1.** Tipos de transductores.

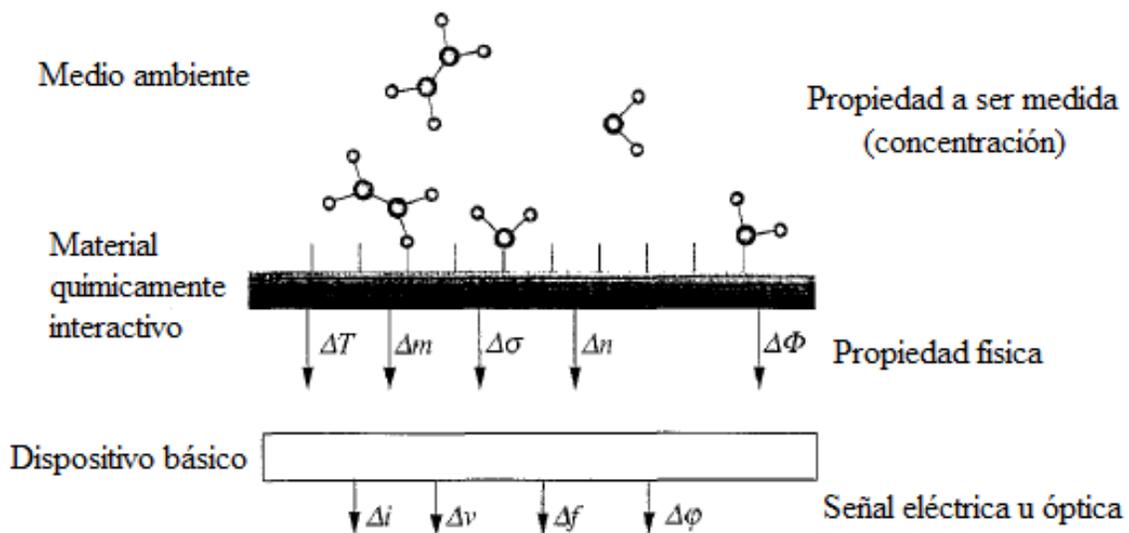
<b>Tipos de transductores</b>	<b>Descripción</b>
<b>Ópticos</b>	Transforman los cambios producidos en una señal óptica por la interacción de un analito con el receptor.
<b>Químicos</b>	La señal transformada es debida a una interacción química entre el analito y el electrodo.
<b>Piezoeléctricos</b>	Dispositivos que transforman cambios que se dan sobre el electrodo modificado con materiales con propiedades piezoelectrónicas.
<b>Térmicos</b>	Dispositivos que son capaces de medir cambio de temperatura sobre la superficie del electrodo.
<b>Eléctricos</b>	Son dispositivos capaces de medir un cambio en la conducción eléctrica en el receptor.

### 1.1 Diseño básico de sensores químicos

Los sensores químicos de estado sólido se componen generalmente de dos partes bien diferenciadas: un material químicamente interactivo (MQI) y un dispositivo básico. En el caso de este estudio, el material químicamente interactivo serían las películas de porfirina.

El MQI es la interfaz entre el transductor y el medio ambiente; que se caracteriza por un mecanismo de detección que es capaz de capturar, con una cierta selectividad, las moléculas del medio ambiente y, como consecuencia, cambia alguna de sus propiedades físicas o químicas.

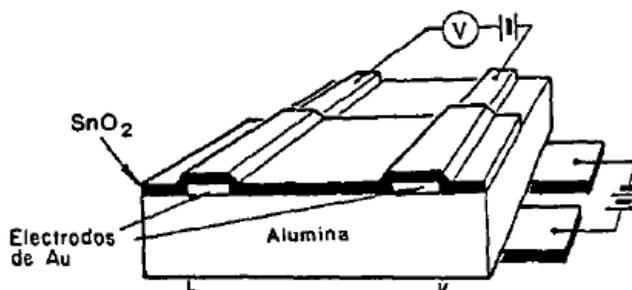
El dispositivo básico, está convenientemente hecho como un circuito electrónico, que permite interpretar los cambios en las propiedades físicas del MQI en una señal eléctrica (u óptica). Como un ejemplo, la microbalanza de cuarzo (QCM por sus siglas en inglés) y las ondas acústicas superficiales (SAW por sus siglas en inglés) proporcionan una traducción de la variación de la masa del MQI en una señal eléctrica. Un transistor semiconductor-oxido-metal de efecto campo (MOSFET por sus siglas en inglés) puede traducir esa señal en una variación de corriente. La **figura No.1** muestra el diseño genérico de un sensor químico.



**Figura No.1.** Un sensor químico genérico puede ser representado esquemáticamente por la unión de un material químicamente interactivo (MQI) y un dispositivo básico. En muchos sensores (como en MBC, OAS, etc.) la medición es directa mientras que en otros (como en los semiconductores de óxido de metal, electrodos de ion selectivo) la transducción de la propiedad física no está dada por el dispositivo, sino por el MQI [15].

## 1.2 Sensores para agentes oxidantes

Para que este tipo de sensores sean eficaces, es necesario que el agente oxidante tenga un carácter oxidante más fuerte que el oxígeno del aire, ya que si esto no sucede no se observa ningún cambio en la conductividad del semiconductor. El efecto observado es que la resistencia del semiconductor aumenta si es *tipo-n*, y si es *tipo-p* disminuye con respecto a su valor en aire. Los sensores más utilizados, para este tipo de gases, son: NiO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc., y los tipos de gases oxidantes que se detectan son: SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, etc. Estos sensores resistivos, en general no son muy selectivos ya que la conductividad superficial es función de la temperatura ambiente, de la humedad y de la presión de oxígeno. La selectividad se mejora por la elección apropiada de la temperatura en funcionamiento y por la introducción de materiales catalíticos, tales como: Pd, Pt, Ni, Cu, etc. [13]. La **figura No. 2** muestra un esquema de un sensor resistivo.



**Figura No.2.** Representación de un sensor resistivo [13].

Actualmente, los semiconductores de mayor interés desde el punto de vista de detección de gases son ciertos óxidos de carácter metálico (SnO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>), ya sea en forma de película delgada o gruesa, que son semiconductores *tipo-n*. La elección del semiconductor como sensor, está limitado a estos óxidos porque normalmente el sensor se diseña para operar a altas temperaturas en el aire, y cualquier otro material, tiende a oxidarse en estas condiciones. La elección de semiconductores *tipo-n* en lugar de un semiconductor *tipo-p* se debe a que muchos óxidos *tipo-p* son relativamente inestables debido a la tendencia que

tienen a cambiar el oxígeno de red por el del aire [13]. La **tabla No. 2** muestra resume las tecnologías más utilizadas en la fabricación de sensores.

<b>Tabla No.2. Tecnologías más utilizadas en la fabricación de sensores [13].</b>			
	Tecnología del Silicio	Tecnología de película delgada	Tecnología de película gruesa
<b>Costo del Sensor (Producción en masa)</b>	Bajo	Bajo	Bajo
<b>Miniaturización</b>	Alta	Medio	Baja
<b>Integración</b>	Monolítico	Híbrido	Híbrido
<b>Flexibilidad</b>	Baja	Media	Alta

El sensor semiconductor resistivo para gases está basado en la reacción que se establece entre el semiconductor y los gases presentes en la atmósfera que producen una modulación en la conductividad del semiconductor. Es difícil saber si son los cambios de estequiometría, la adsorción o el intercambio iónico, los que están afectando a esta modulación. Es por eso que es interesante estudiar el comportamiento de los defectos eléctricos en los semiconductores, ya que la preparación del semiconductor (estequiometría, defectos, morfología, etc.) es fundamental en la detección.

Sin embargo, durante las últimas décadas, se han estudiado nuevos materiales para ofrecer una alternativa más económica y versátil que los óxidos utilizados hasta ahora. Por ejemplo, con el descubrimiento de las moléculas orgánicas conductoras, se abrió un terreno muy amplio en las aplicaciones que incluyen los sensores químicos.

La Universidad de Roma “TorVergata” [12], ha realizado una extensa investigación utilizando moléculas orgánicas conductoras (porfirinas, etc.) como sensores químicos a partir de fibras ópticas a base de dichos compuestos para la detección de NO<sub>x</sub>, amoníaco e iones en solución.

## **2. Moléculas orgánicas conductoras**

En 1729 Stephen Gray, G. Wheeler y J. Godfrey, efectuaron la clasificación de los materiales en eléctricamente conductores y aislantes. Nada hacía suponer, que dos siglos más tarde, la idea de que los metales eran conductores por excelencia y que los compuestos

orgánicos estaban situados dentro del grupo de los aislantes iba a ser profundamente transformada.

Los compuestos orgánicos han sido considerados durante mucho tiempo como representantes de los materiales aislantes. Esta concepción comenzó a cambiar de forma significativa con la descripción, en 1954, de un complejo de bromo-perileno que presentaba una conductividad de  $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Este tipo de compuestos, en el que las unidades orgánicas de perileno al ser combinadas con moléculas de halógeno presentan una conductividad comparable con la de los semiconductores inorgánicos dopados, dio lugar a la aparición de un nuevo término: “metal orgánico”. En general, los denominados “metales orgánicos” se suelen clasificar en cuatro tipos fundamentales: polímeros  $\pi$ -conjugados, complejos o sales de transferencia de carga, metalomacrociclos y fulerenos [22].

- **Polímeros  $\pi$ -conjugados:** idealmente, los polímeros conductores son sistemas lineales infinitos, perfectamente ordenados y contruidos por repetición de unidades que contienen electrones de tipo  $\pi$ , de tal forma, que no exista interrupción de la conjugación. Todos los polímeros conjugados son semiconductores o aislantes que, por inyección de cargas positivas (huecos) o negativas (electrones) en las cadenas (dopado), se transforman en conductores. El descubrimiento de las propiedades conductoras del poliacetileno dopado propició la síntesis de otros polímeros conjugados de mayor estabilidad, solubilidad y procesabilidad. Así entonces, estos materiales combinan las propiedades eléctricas y ópticas de los metales y los semiconductores, con las propiedades mecánicas (ligereza, flexibilidad y moldeabilidad), bajo costo y procesabilidad de los plásticos. A estas ventajas hay que añadir además, la versatilidad química de estos materiales, que permite modificar sus propiedades mediante síntesis química. En la mayoría de ellos, la unidad que se repite es un ciclo, como el benceno, o un heterociclo, como el pirrol, el furano, o el tiofeno, dando lugar a polifenileno, polipirrol, polifurano o politiofeno, respectivamente, cuyas conductividades en estado dopado son del orden de  $10^{-2}$ - $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

- **Fulerenos:** constituyen la tercera forma alotrópica del carbono, siendo las otras dos el grafito y el diamante. Son moléculas discretas formadas por un número definido de átomos. Una de ellas, el fullereno, es una molécula constituida por 60

átomos de carbono situados sobre la superficie de una esfera, en la que cada átomo está unido a tres vecinos mediante enlaces tipo  $sp^2$ . Así, el electrón que queda por cada átomo de carbono se encuentra deslocalizado sobre la superficie de la esfera en orbitales de tipo  $\pi$ . La molécula de fulereno en estado neutro posee una estructura electrónica de capa cerrada dando lugar a un sólido molecular aislante. Sin embargo, el dopado con metales alcalinos o alcalinotérreos da lugar a una banda de conducción parcialmente llena con la estequiometría  $M_3C_{60}$  (siendo  $M_3 = K_3, Rb_3, Cs_2Rb$ , etc.). La conductividad en los fulerenos se debe al solapamiento de los orbitales  $\pi$  de moléculas vecinas cercanas. La forma de las moléculas, junto con la estructura cristalina, hace que los  $M_3C_{60}$  conductores tridimensionales. Esta nueva familia de conductores moleculares presenta además el fenómeno de superconductividad.

- **Complejos y sales de transferencia de carga:** con esta denominación se pretende incluir a los compuestos en los que se produce una transferencia parcial de carga de una molécula dadora a una molécula aceptora, formando un cristal de tipo iónico en el que los aniones, los cationes, o ambos son grupos químicos de alguna complejidad. Para formar complejos orgánicos de transferencia de carga (CTC) conductores, se necesita que, en el sólido, las moléculas de dadores y aceptores se ordenen en apilamientos agregados, en los que los orbitales HOMO de las moléculas dadoras interacciones por una parte, y los orbitales LUMO de las moléculas aceptoras lo hagan por otra, dando lugar a la formación de bandas electrónicas que permitan la deslocalización de los electrones. Por otra parte, para obtener sistemas conductores estables son necesarias moléculas capaces de formar radicales estables. Además, la transferencia de carga entre las moléculas dadoras y aceptoras en el sólido ha de ser parcial para conseguir compuestos de valencia mixta con conductividades de tipo metálico.

- **Metalomacrociclos:** son complejos metálicos formados por un sistema macrocíclico, como ftalocianinas o porfirinas, que pueden estar coordinados con un metal de transición capaz de coordinarse (Fe, Co, Cr, etc.). Conectando estos complejos a través de un ligando unido al metal del metalomacrociclo se obtienen polímeros que, tras el dopado con un aceptor electrónico, se transforman en polímeros conductores cuyas propiedades se pueden modular variando la naturaleza del metalomacrociclo, del

átomo metálico central o del ligando puente. Por otro lado, los macrociclos cristalizan formando columnas en las que las moléculas se disponen paralelamente a lo largo del eje de apilamiento. El traslape de orbitales tipo  $\pi$  permite una deslocalización de los electrones a lo largo del apilamiento, dando lugar a materiales conductores cuasi-unidimensionales. En estos casos, no es necesaria la presencia del átomo metálico para lograr conductividades elevadas. A pesar de que su conductividad es menor que la del poliacetileno, su estabilidad es mucho mayor.

## **2.1 Propiedades y aplicaciones de las moléculas orgánicas conductoras**

Los materiales orgánicos conductores constituyen una nueva generación de materiales funcionales con numerosas aplicaciones ligadas a las propiedades que presentan. Una de las grandes ventajas que ofrece este tipo de compuestos es la posibilidad de modular dichas propiedades mediante la introducción de sustituyentes y heteroátomos, así como con el nivel de dopado. Por otra parte, en el caso de los polímeros conductores, se combinan las propiedades electrónicas y ópticas de los metales y los semiconductores, con las interesantes propiedades mecánicas y las ventajas del procesado de los polímeros.

Propiedades como la conductividad eléctrica, con transiciones metal-aislante a bajas temperaturas, y la posibilidad de ser dopados reversiblemente hacen de estos materiales componentes electrónicos útiles para el desarrollo de baterías, sensores, dispositivos electrónicos (diodos, transistores, etc.) o celdas fotovoltaicas, entre otras.

Cabe señalar que estas propiedades se ven potenciadas o mejoradas al depositar las moléculas orgánicas conductoras en forma de película (delgada o gruesa), ya que su reducida dimensionalidad promueve orientaciones preferenciales y menores distancias intermoleculares, con que se incrementa el acoplamiento de estas moléculas, permitiendo una mejor conductividad eléctrica.

## 2.2 Películas delgadas de materiales moleculares

Las películas delgadas de materiales orgánicos han atraído la atención de investigadores en áreas de ciencia básica y aplicada, debido principalmente a un bajo costo de fabricación y procesabilidad para lograr un fácil diseño. El autoensamble de dos o más unidades macrocíclicas en un arreglo unidimensional puede llevar a tener sistemas moleculares con características fisicoquímicas mejoradas.

Se pueden preparar materiales moleculares como películas delgadas mediante evaporación al alto vacío o lanzando el material en forma de chorro (spray). Las películas delgadas de materiales moleculares presentan ciertas formas cristalinas, aunque normalmente resultan ser amorfas, dependiendo sobre todo de la habilidad de apilamiento del material, así como del proceso de fabricación de la película. Es por ello, que incluso teniendo polvos de materiales moleculares que pueden ser amorfos, es posible, mediante un proceso controlado durante la fabricación de la película, llegar a tener una película delgada con estructura altamente ordenada; este control en la estructura de la película se vuelve entonces de gran importancia cuando se tiene un material de interés probado, ya que las principales características opto-electrónicas como puede ser la fotogeneración de portadores de carga depende altamente del grado de organización molecular.

De manera particular, las porfirinas presentan una alta deslocalización de electrones  $\pi$ -conjugados, haciendo que exhiban propiedades eléctricas y ópticas únicas, mismas propiedades que pueden ser moduladas tomando ventaja de la capacidad de estos materiales para formar complejos estables con iones metálicos.

## 3. Porphirinas

Las porfirinas son macrociclos muy interesantes, ya que pueden encontrarse en la naturaleza formando parte de compuestos biológicos que juegan un papel muy importante en el metabolismo de los organismos vivos. Los mejores ejemplos son las porfirinas que contienen hierro, encontradas en la parte “hemo” (de la hemoglobina) y las porfirinas que contienen magnesio (II) (parte “cloro”), encontradas en la clorofila. Sin ellas y sus

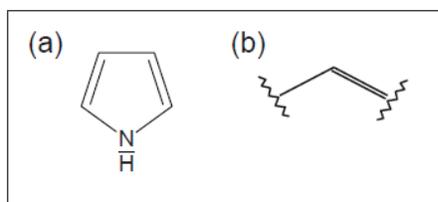
compuestos relacionados, la vida tal como la conocemos, no sería posible. Así entonces, el conocimiento de estos sistemas y sus estados excitados, son esenciales para la comprensión de una amplia variedad de procesos biológicos, incluyendo la unión de oxígeno, la transferencia de electrones, la catálisis y el paso fotoquímico inicial en la fotosíntesis, entre otros.

En el campo de la medicina, las porfirinas se combinan con ciertos fármacos para obtener un colorante especial llamado fotofrina. Una característica singular de este colorante que lo convierte en idóneo para la terapia fotodinámica, es que las moléculas de porfirina presentes en él, tienden a acoplarse a las células cancerosas. Esta propiedad es sumamente útil para el diagnóstico y tratamiento del cáncer [17].

Por otro lado, en el área de la geoquímica orgánica, se logró aislar porfirinas con centros metálicos de vanadio y níquel, ayudando a establecer los orígenes biológicos del petróleo, ya que estas porfirinas podrían estar relacionadas con moléculas catalíticas de las bacterias que formaron los hidrocarburos primordiales [23]. Debido a su absorción especial, emisión, transferencia de carga y una gran capacidad para formar complejos, son el resultado de su estructura en forma de anillo con dobles enlaces conjugados, las porfirinas son de gran interés científico y tecnológico. Finalmente, en el área de la electrónica molecular, uno de los usos de las porfirinas como colorantes en las celdas solares, para sensibilizarlas, demostrando una mejoría en la conversión de luz solar en energía eléctrica [24]. Otra aplicación importante es como sensor químico, que es el área relacionada con este proyecto de investigación.

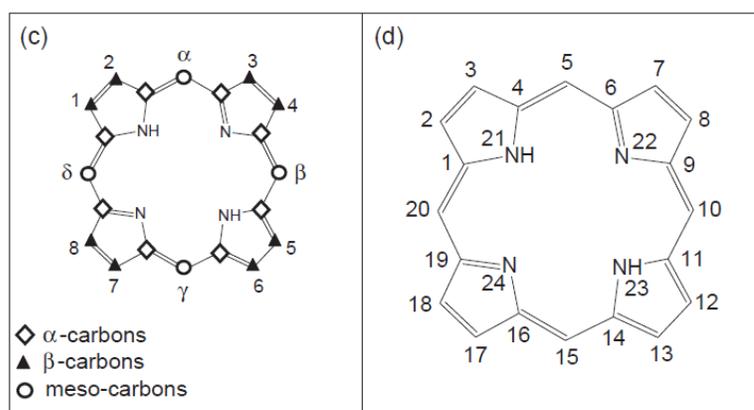
### 3.1 Estructura de la porfirina

Todas las porfirinas tienen la misma estructura “clásica”. Esta consiste en cuatro “pirroles” (**figura No. 3(a)**), enlazados por cuatro puentes metálicos (**figura No. 3 (b)**). La estructura resultante es un macrociclo con propiedades físicas y químicas diferentes a sus precursores, aunque dependen de la manera en que éstos fueron ensamblados.



**Figura No. 3.** a) pirroles, b) puentes metínicos [12].

Hans Fischer creó el primer sistema de nomenclatura para las porfirinas, donde señala cuales son los sitios preferenciales que pueden tener algún sustituyente. Dentro de los “fragmentos de pirrol”, los carbonos adyacentes al nitrógeno fueron llamados  $\alpha$ -carbonos, sin embargo no participan en una sustitución por lo que no fueron enumerados. Por otro lado, los denominados  $\beta$ -carbonos, en donde sí era posible enlazar un sustituyente, fueron enumerados del 1 al 8, y los carbonos puente meso-carbonos fueron nombrados usando las letras griegas,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  (c). Este método para nombrar a las porfirinas se utilizó con éxito hasta 1979, cuando el número y complejidad de las porfirinas sintetizadas resultó en una ambigüedad. A partir de ese momento, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, IUPAC (por sus siglas en inglés), propuso una nueva nomenclatura en la cual numeran del 1 al 24 todos los carbonos y nitrógenos en el macrociclo como se muestra en la **figura No. 4.**



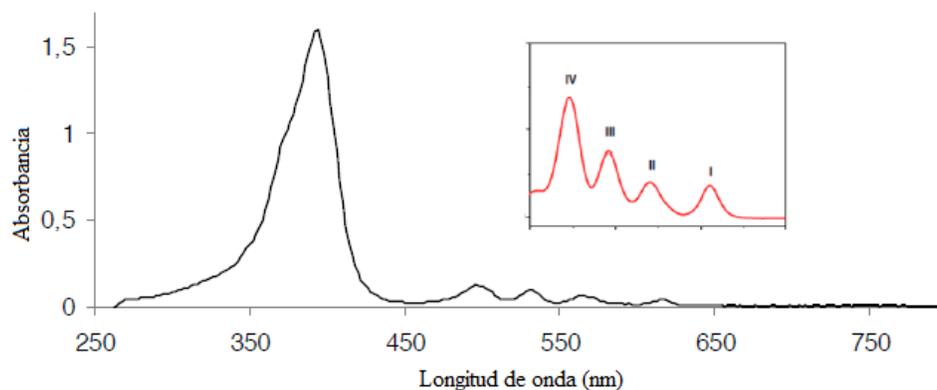
**Figura No. 4** c) Nomenclatura de Hans Fischer, d) nomenclatura IUPAC [12].

El macrociclo puede ser sustituido en las posiciones  $\beta$  y meso en la periferia o dentro del macrociclo al reemplazar los hidrógenos centrales con un metal. En el caso de la sustitución

en las posiciones meso, se pueden llegar a diseñar desde moléculas simples hasta sistemas dendríticos de gran peso molecular. Por otro lado, a la fecha, las porfirinas han sido coordinadas a diferentes metales de transición, de tal forma que se altera tanto la geometría como la estructura, dando lugar a cambios en sus propiedades físicas y químicas [18].

### 3.2 Espectro UV-Vis de las porfirinas

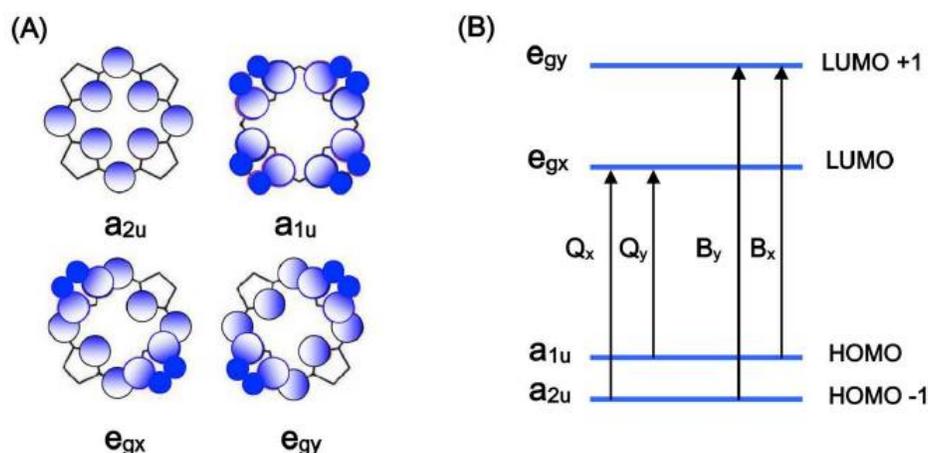
El espectro UV-Vis típico de absorción de una porfirina se compone por dos regiones distintas, una en el ultravioleta cercano y otra en la región del visible. La primera implica la transición desde el estado fundamental al segundo estado excitado en donde la banda correspondiente banda de Soret. La zona de absorción aparece aproximadamente entre 380-500 nm dependiendo de la sustitución de la porfirina. La segunda región consiste en una transición débil del primer estado excitado en el intervalo entre 500-750 nm generando las bandas Q. Estos picos proporcionan una oportunidad de monitoreo fácil y preciso de los procesos de enlace a través de métodos de espectroscopia UV-visible. Se muestra un ejemplo en la **figura No. 5**.



**Figura No. 5.** Espectro UV-Vis de una porfirina con un acercamiento entre 460 – 650 nm de las bandas Q [18].

Se ha documentado muy ampliamente que los cambios en la conjugación y la simetría de una porfirina afectan a su espectro de absorción óptico en la región UV-Vis. El espectro de absorción de las porfirinas, sigue en términos de un modelo aplicado por primera vez en

1959 por Martin Goutterman en donde se introdujo el concepto de la existencia de “cuatro orbitales”. Según esta teoría, las bandas de absorción en las porfirinas surgen de las transiciones entre HOMO - LUMO<sup>+1</sup> y HOMO<sup>-1</sup> - LUMO<sup>+1</sup> [18], en donde la identidad del centro metálico y de los sustituyentes en el macrociclo afecta a las energías relativas de estas transiciones. Los HOMO<sup>-1</sup> - HOMO se calcularon para ser orbitales  $a1_U$  y  $a2_U$ , mientras que los LUMO - LUMO<sup>+1</sup> se calcularon para ser un conjunto degenerado de orbitales  $e_g$ . Las transiciones entre estos orbitales dieron origen a dos estados excitados. La mezcla de orbitales divide estos dos estados de energía, creando un estado de mayor energía con una gran fuerza oscilatoria, dando surgimiento a la llamada banda de Soret, y a un estado de energía con menos fuerza oscilatoria, dando lugar a las bandas Q. Representados en la **figura No. 6**.



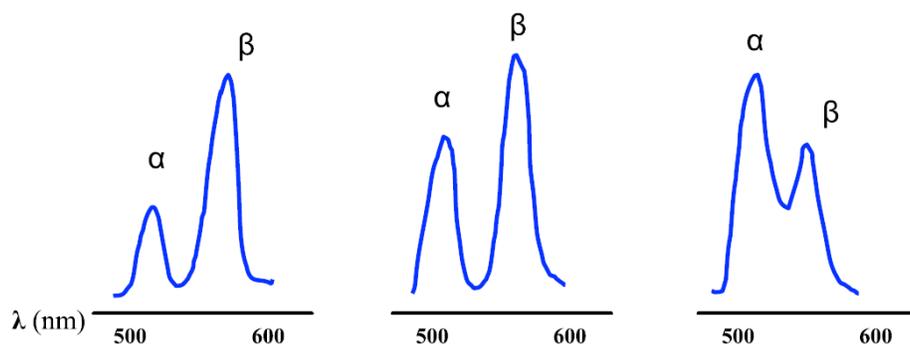
**Figura No. 6.** Niveles HOMO<sup>-1</sup> - HOMO y LUMO - LUMO<sup>+1</sup> en una porfirina. (A) Representación de los cuatro orbitales de Goutterman en las porfirinas (B) Esquema de los niveles energéticos de los cuatro orbitales Goutterman [18].

### 3.3 Metaloporfirinas

La reacción de formación de metaloporfirinas es uno de los procesos más importantes desde el punto de vista analítico y bioinorgánico. El gran coeficiente de absorción molar y la gran estabilidad de las porfirinas, sirve para diferenciar varios iones metálicos. La variedad en las velocidades de formación de las metaloporfirinas, permite hacer un análisis

cinético de los iones metálicos, los cuales son indispensables para entender la incorporación en vivo del metal al macrociclo de la porfirina [18].

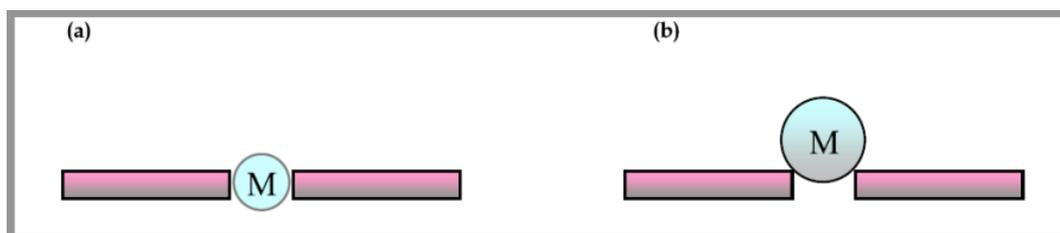
Con la formación de las metaloporfirinas surge un cambio muy marcado en su espectro UV-Vis, especialmente en la zona de las bandas Q. Generalmente se forman dos bandas Q, llamadas  $\alpha$  y  $\beta$  (**figura No. 7**). La intensidad relativa de estas bandas puede ser correlacionada con la estabilidad del complejo metálico, cuando  $\alpha > \beta$ , el metal forma un complejo cuadrado estable, en el otro caso,  $\beta > \alpha$  (p. e. Ni(II), Pd(II), Cd(II)) los metales son fácilmente desplazados por protones [18].



**Figura No. 7** Bandas Q en complejos metaloporfirina [18].

El tamaño del macrociclo de la porfirina es perfecto para enlazar la mayoría de los iones metálicos y ciertamente un gran número de metales pueden ser insertados en el centro del macrociclo formando metaloporfirinas, las cuales algunas son pieza clave en varios procesos bioquímicos [17,18].

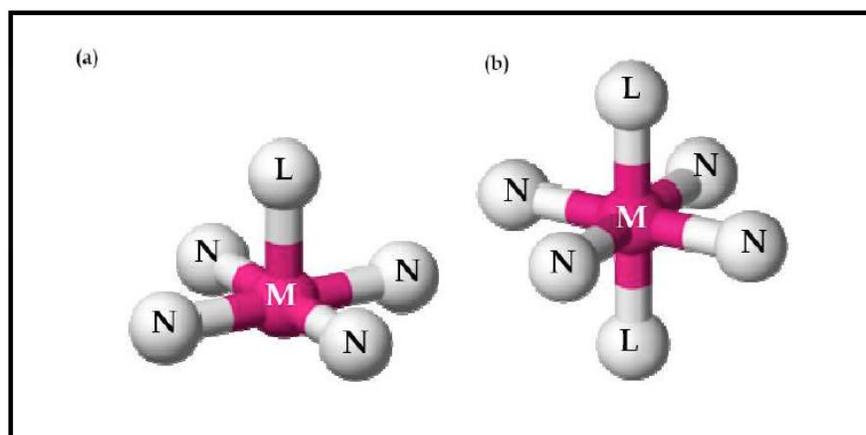
Dependiendo de la carga y el tamaño (50-80 pm) de los iones metálicos (p. e.  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , etc.) pueden caber en el centro del plano tetrapirrólico formando una *metaloporfirina regular* resultando en complejos cinéticamente inertes. **Figura No. 8(a)**.



**Figura No. 8** Representación esquemática de una metaloporfirina (a) regular y (b) SAT (sitting a top)

Sin embargo cuando el radio iónico del metal es muy grande (80-90 pm), no cabe en el hueco del macrociclo, por lo que este se localiza fuera del plano, dando lugar a una *metaloporfirina “sitting-atop” (SAT)* **figura No. 8 (b)**.

Cuando un ion metálico divalente (p. e.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) es coordinado a una porfirina, el complejo tetracoordinado resultante no tiene carga residual. Además el  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  en sus complejos con porfirina generalmente tienen baja afinidad por un ligante adicional, mientras que los complejos de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , fácilmente se combinan con un ligante más para formar un complejo pentacoordinado con geometría de pirámide de base cuadrada. **Figura No. 9 (a)**. Algunas metaloporfirinas (p. e.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) son capaces de tomar una forma octaédrica **figura No. 9 (b)** con dos ligantes extras.



**Figura No. 9** Representación esquemática de una estructura de pirámide de base cuadrada (a) y octaédrica (b) (sólo enlazadas a nitrógeno N, metal M y ligantes extras L) [18].

#### 4. Gases tóxicos

Los gases tóxicos tienen un rol natural muy importante en nuestro ecosistema. Por ejemplo, el  $\text{CO}_2$  es requerido como combustible en la fotosíntesis para la producción de oxígeno, esencial para nuestra supervivencia mientras que la existencia del  $\text{NO}_2$  impide que en capas inferiores de la atmósfera se acumule el ozono, cuya toxicidad es letal para los humanos. Con el comienzo de la revolución industrial a finales del siglo *XIX*, el balance natural de los gases tóxicos con el medio ambiente se rompió, mientras que a principios del siglo *XX*, las

ciudades con gran crecimiento industrial se vieron cubiertas por una neblina permanente, conocida actualmente como smog [19].

El smog además de disminuir la visibilidad, en muchos casos causa daños a la salud de la población que está expuesta y puede incluso provocar la muerte.

Actualmente, se identifican dos tipos de smog: el smog industrial o reductor y el smog fotoquímico u oxidante. El primero de ellos tiene lugar en climas fríos y húmedos, y en ambientes contaminados. Tal es el caso que se presentó en Londres en 1952, cuando la emisión excesiva de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) por las chimeneas de las casas de combino con el agua de la neblina (muy común en Londres) dando lugar a la formación de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Las condiciones de esta estabilidad atmosférica durante días ocasionaron que el smog se mantuviera por tiempo prolongado en la atmósfera baja, provocando más de 4,000 muertes a causa de enfermedades respiratorias y cardíacas [19].

En la actualidad, los países desarrollados en donde se presenta este tipo de contaminación han incorporados sistemas de depuración en sus procesos de combustión y han mejorado las condiciones de dispersión de sus emisiones, por lo que raramente, se encuentra este tipo de smog reductor en ellos. Sin embargo, persiste en menor intensidad en algunas ciudades en países en vías de desarrollo como China o algunos países de Europa del Este.

Otro término acuñado en los Estados Unidos es el smog fotoquímico. Este término se le asigna a una mezcla particular de reactivos y productos que existen cuando hidrocarburos y óxidos de nitrógeno se encuentran juntos en la atmósfera en presencia de la luz solar [19]. Los hidrocarburos generalmente se presentan con óxidos de nitrógeno en atmósferas urbanas, que al ser irradiados con luz solar, se genera: 1) la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$ ; 2) oxidación de hidrocarburos y 3) la formación de ozono y otros compuestos oxidantes tales como el peroxiacilo, radicales hidroxilo, etc.

Esta mezcla oscurece la atmósfera dejando un aire teñido de color marrón rojizo, cargado de componentes dañinos para los seres vivos y ciertos materiales. Aunque casi en todas las ciudades del mundo existe este tipo de contaminante, la situación se empeora en las ciudades con clima seco, cálido y soleado, y con muchos vehículos. Aunado a ello, algunos fenómenos climatológicos, como las inversiones térmicas, pueden agravar el problema en

determinadas épocas de año, debido a que dificultan la ventilación del aire y la eliminación de los contaminantes [19].

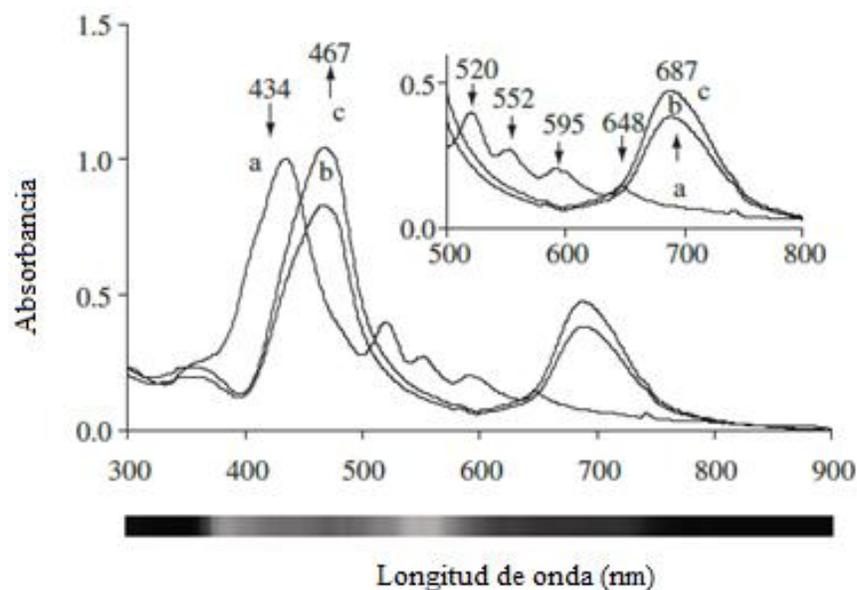
Entre las ciudades más afectadas por el smog fotoquímico se encuentran la Ciudad de México, la Ciudad de Los Ángeles y Santiago de Chile. Dada la problemática mundial y en particular a la Ciudad de México en relación al exceso de automóviles y la presencia de desechos volcánicos, el  $\text{NO}_2$  (entre otros gases) se ha convertido en un tema de interés que requiere el uso de tecnologías novedosas para una oportunidad de detección. En base a lo anterior, se tuvo el interés de emplear este gas como elemento de estudio.

Como ya se mencionó antes, el  $\text{NO}_2$  tiene un papel importante dentro de los gases tóxicos que se liberan a la atmósfera. El  $\text{NO}_2$  proviene en su mayor parte de la oxidación de  $\text{NO}$  cuya fuente principal son las emisiones provocadas por los automóviles y erupciones volcánicas. Es un importante precursor de ozono, y sus efectos en la salud están relacionados a edemas pulmonares, daño celular, irritación y pérdida de mucosas, así como el empeoramiento de cuadros asmáticos.

#### **4.1 Respuesta óptica a un gas tóxico**

Las porfirinas tienen colores muy intensos que históricamente han facilitado su uso en dispositivos. Exponerlas a fuertes gases oxidantes o reductores crea una carga que es transferida entre el gas y el sistema de los electrones- $\pi$ . Dicha transferencia modifica el espectro de absorbancia, dando lugar a un sensor de gas óptico.

La porfirina tiene un espectro UV-Vis característico. Haciendo que las porfirinas sean usadas en el sensado de gases, ya que exhiben claramente un cambio en el espectro UV-Vis cuando son expuestas a un gas en particular. Se ha visto que las *meso*-porfirinas tienen una respuesta alentadora al estar en contacto con gas de dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ). Después de ser expuestas a  $\text{NO}_2$ , el espectro de absorbancia óptica sufre cambios drásticos. La intensidad de la banda de Soret disminuye rápidamente y se da la formación de nuevas bandas con un desplazamiento batocrómico [12], la **figura No. 10** muestra un ejemplo en la respuesta de la  $\text{H}_2\text{TPP}$  al exponerse al gas de  $\text{NO}_2$ .



**Figura No. 10.** Espectro UV-Vis del compuesto H<sub>2</sub>TPP; **a** antes de ser expuesta a NO<sub>2</sub>, **b** y **c** después de ser expuesto a NO<sub>2</sub> [14].

La curva **a** es el espectro original, mientras que las curvas **b** y **c**, son el mismo compuesto pero expuesto a 7000 ppm de NO<sub>2</sub>, (la diferencia es el método de fabricación películas LB y LS, respectivamente), observamos que la banda de Soret se desplazó de 434 a 467 nm, mientras que las bandas Q desaparecieron y se formó una nueva banda a 687 nm.

#### 4.2 Determinación de la brecha óptica a través del espectro UV-Vis.

En casi todos los semiconductores inorgánicos, tales como silicio, arseniuro de galio, etc., el intervalo de la brecha óptica y electrónica son esencialmente idénticas y la distinción entre ellos es ignorada. Sin embargo en algunos sistemas, incluyendo los semiconductores orgánicos y nanotubos de carbono de pared simple, la distinción puede ser significativa.

La energía de la brecha óptica se define como la energía mínima del fotón requerida para excitar un electrón del HOMO al LUMO. Hay dos tipos básicos de transiciones ópticas, directas e indirectas. Las transiciones directas sólo requieren que los fotones exciten a los electrones, mientras que las transiciones indirectas además requieren vibraciones concertadas y la energía de la red cristalina.

La dependencia energética del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) para semiconductores está dada por

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^\eta \quad \text{Ec. No. 2}$$

En la **ec. No. 2** es conocida como la ecuación de Tauc en donde:  $hv$  es la energía del fotón incidente,  $E_g$  es la energía de la brecha óptica, el exponente  $\eta$  depende el tipo de transición causada por la absorción del fotón. En semiconductores amorfos se ha visto que  $\eta$  toma valores de  $1/2$ ,  $3/2$ ,  $2$  y  $3$  donde las transiciones son directas permitidas, directas prohibidas, indirectas permitidas e indirectas prohibidas, respectivamente [26-28].

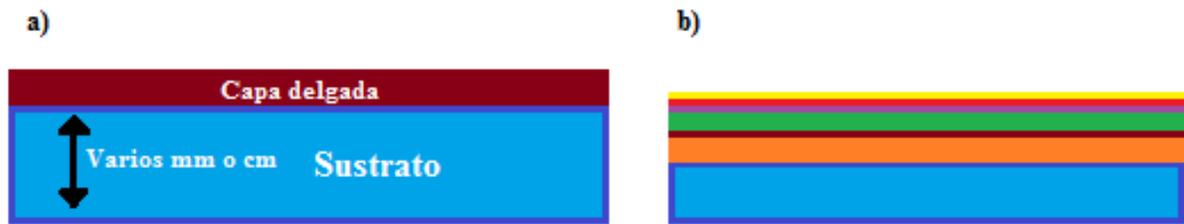
La literatura ha propuesto la (**ec. No. 2**) de Tauc [27] para medir la brecha óptica que existe en los semiconductores de naturaleza amorfa, debido al cambio en el comportamiento óptico de la porfirina después de la exposición al  $\text{NO}_2$  es posible asumir que hay un cambio en la energía de la brecha óptica.

## 5. Películas delgadas

La inmensa mayoría de los dispositivos fabricados en la actualidad por cualquier rama de la industria (electrónica, mecánica, óptica, energía, transporte, deporte, etc.), requieren en algún momento de su construcción, de la síntesis y apilamiento sucesivo de pequeñas capas de materiales sólidos de espesores inferiores a una micra denominados películas delgadas o capas finas. Por su extrema delgadez y fragilidad estas películas no se suelen emplear aisladas, sino que se hallan soportadas sobre otros sólidos de mayor grosor y distintas propiedades físicas o químicas que son denominados sustratos.

En términos generales las películas delgadas se emplean para dos finalidades: la más simple, optimizar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que recubren o incluso dotarlos de propiedades nuevas. En este caso, se suele referir a las películas delgadas con el término de “recubrimiento” (**figura No.11 a**). La segunda aplicación general es la fabricación de dispositivos con propiedades fisicoquímicas específicas y singulares, que guardan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del

sustrato, que se comporta aquí como un mero soporte físico. Para este segundo tipo de aplicación se pueden ocupar capas sencillas o sistemas multilaminares (**figura No.11 b**).



**Figura No. 11.** a) Esquema de una capa delgada recubriendo un sustrato y b) de un sistema multicapa.

Para que una película delgada cumpla su cometido, ya sea empleada como recubrimiento o formando parte de un sistema multicapa, es necesario que la misma presente las siguientes características:

- a) Su grosor, que podrá variar desde una sola capa de átomos ( $10^{-7}$  mm) hasta varias micras ( $10^{-3}$  mm).
- b) Su composición química (con estequiometría que puede llegar a ser muy compleja y control de impurezas que en los casos más exigentes pueden llegar a ser de una parte por billón).
- c) Su estructura cristalina (amorfa, mono o policristalina) y microestructura cristalina (tamaño cristalino, orientación, textura, etc.).

Estas características de composición y estructura determinan las propiedades físicas o químicas de cada capa, y por ende, del arreglo completo. Algunas de estas propiedades son:

- i) Su naturaleza eléctrica (conductor, aislante, semiconductor, etc.).
- ii) Su comportamiento en presencia de luz (transparente, reflectante, absorbente, etc.).
- iii) Su comportamiento mecánico (duro, blando, frágil, tenaz, etc.).
- iv) Su comportamiento magnético (ferromagnético, antiferromagnético, paramagnético, etc.).
- v) Su comportamiento químico (reactivo, inerte, catalítico, sensor, biocompatible, etc.).

Como consecuencia de la delgadez de las películas y de las exigencias anteriores, se precisa para su fabricación, reactores y técnicas especiales que se hallan en continua evolución y progreso, dado el interés de la ciencia básica y la industria por desarrollar dispositivos mejorados, aumentar su producción y abaratar su precio. Igualmente, se necesitan instrumentos y técnicas de caracterización muy sofisticados para lograr la determinación precisa de sus propiedades intrínsecas.

En la actualidad existen diversos métodos de formación de películas de porfirinas. Entre las más empleadas se encuentran las técnicas de crecimiento por evaporación térmica, inmersión (“dip-coating”) y giro (“spin-coating”), que dan características particulares a las películas debido a los procesos específicos de formación a cada método.

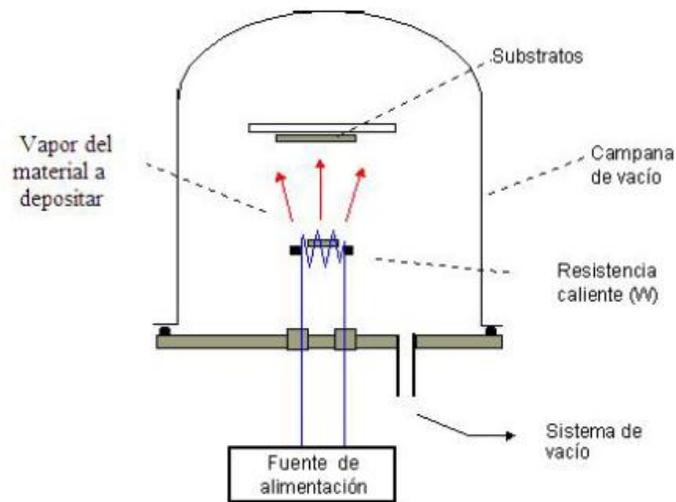
Mediante estas técnicas se fabrican películas delgadas de muy alta pureza, o bien con una cantidad muy precisa de impurezas dependiendo de las propiedades o aplicaciones específicas. A continuación se describe la técnica PVD utilizada en el presente proyecto.

## **5.1 Formación de películas delgadas**

### **5.1.1 Evaporación térmica**

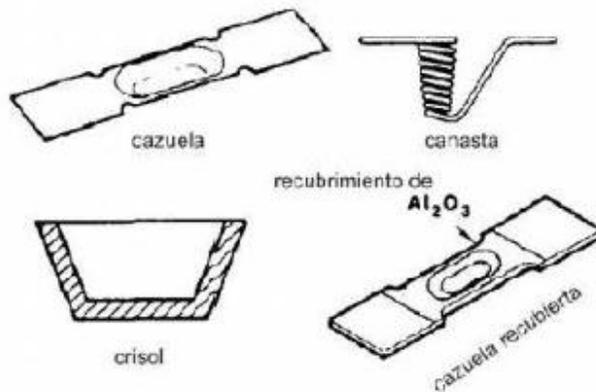
La deposición física de vapor (PVD de sus siglas en inglés), es un término genérico empleado para un amplio conjunto de técnicas que engloban procesos de crecimiento de películas delgadas o capas, que involucran la deposición de moléculas o átomos en fase de vapor sobre un sustrato sólido. Generalmente, los procesos de PVD son usados para depositar películas con espesores en el rango de decenas a cientos de nanómetros. Además, estos procesos también pueden ser usados para depositar multicapas.

Las técnicas de PVD más usadas se podrían agrupar en muchas categorías, pero es de nuestro interés particular el proceso de evaporación simple mediante una resistencia calefactora. La **figura No. 12** muestra un esquema del sistema de evaporación.



**Figura No. 12.** Esquema el sistema más común de evaporación térmica [15].

El depósito físico en fase vapor normalmente se hace en vacío,  $10^{-5}$  Torr o valores de vacío superiores, en el cual átomos o moléculas alcanzan a un sustrato desde una fuente térmica de vaporización. Este proceso es uno de los más simples y más antiguos en lo que respecta al depósito de películas delgadas. El material se coloca sobre un soporte calentado por una corriente eléctrica producida por una resistencia directa. Dicho calentamiento normalmente se hace mediante una rampa de calentamiento para poder controlar mejor el depósito. La **figura No. 13** presenta los distintos soportes para calentar el material. Posteriormente, el material evaporado se condensa en el sustrato, el cual a su vez puede calentarse o mantenerse a temperatura ambiente.



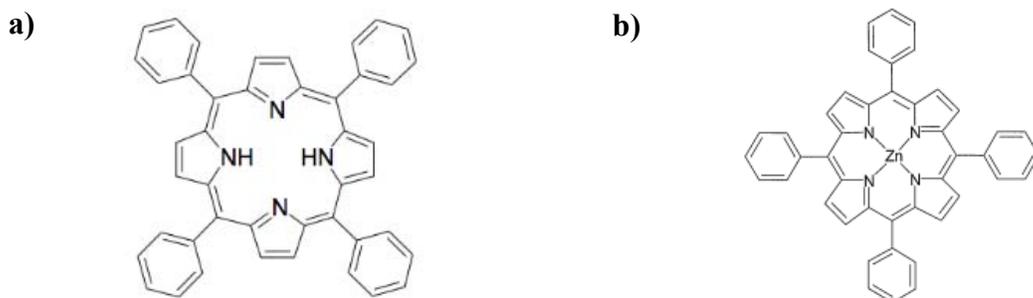
**Figura No. 13.** Distintos soportes utilizados para evaporar mediante PVD [15].

En la evaporación en vacío la forma final del depósito está dominando por factores como la nucleación y crecimiento del material sobre el sustrato. El crecimiento de las películas delgadas presenta un mecanismo muy complejo, en el cual suceden una serie de etapas a nivel microscópico, que dependen de las etapas previas y al mismo tiempo de los parámetros del proceso de deposición como la velocidad de depósito, presión de los gases, temperatura, naturaleza del material depositado, etc. El conjunto de todas estas etapas determinan el modo de crecimiento y finalmente la morfología y las propiedades fisicoquímicas de la capa depositada. El conocimiento de las variables que afectan la morfología de las películas permite modificar los procesos y obtener películas con propiedades mejoradas. Las etapas de crecimiento presentes en los procesos de depósito físico en fase vapor son: transporte de masa del compuesto (X) a la superficie, adsorción de X sobre la superficie, difusión superficial de X sobre la superficie y nucleación y crecimiento de la película.

## Metodología

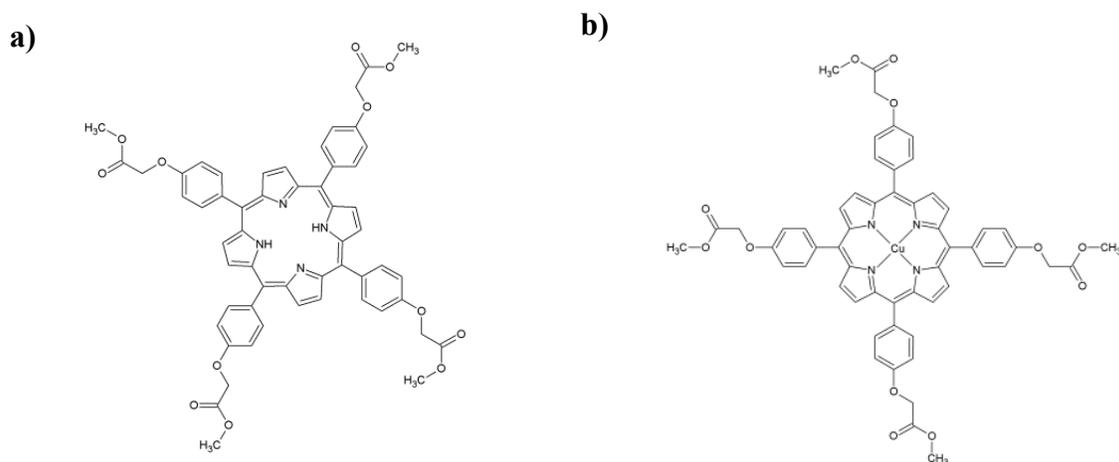
### 1. Compuestos utilizados

Para este trabajo se emplearon dos tipos de porfirinas, una comercial y otra de nueva síntesis. Ambas con y sin metal central para estudiar la influencia del centro metálico en las propiedades de las películas. Las porfirinas comerciales utilizadas, fueron: 5,10,15,20-tetrafenil-porfirina ( $H_2TPP$ ), STREAM CHEMICALS S/L y la 5,10,15,20-tetrafenil-Zn-porfirina (ZnTPP), TCI Lot.S70-FC-MO. Las estructuras se muestran en la **figura No. 14**.



**Figura No. 14.** a)  $H_2TPP$  y b) ZnTPP

Ambas porfirinas han sido ampliamente estudiadas, por lo que ya existe en la literatura una base para poder comparar los resultados obtenidos con algunos de los experimentos realizados en este trabajo. Las porfirinas de nueva síntesis fueron proporcionadas por el Dr. Marcos Martínez perteneciente al Instituto de Química de la UNAM. Las estructuras se muestran en la **figura No. 15**.



**Figura No. 15.** a) 5,10,15,20-tetraquis(-4-(metil 2-fenoxiacetato))porfirina,  
b) 5,10,15,20-tetraquis(-4-(metil 2-fenoxiacetato))-Cu-porfirina.

## **2. Preparación de sustratos**

Los sustratos utilizados en este proyecto fueron vidrio, cuarzo e ITO, sin embargo, necesitan un tratamiento de limpieza para depositar las porfirinas.

### **2.1 ITO**

El óxido de indio-estaño (ITO), es un óxido metálico que al depositarse en forma de película delgada sobre vidrio, se obtiene una superficie que además de ser transparente, es conductora de corriente, dando una amplia gama de aplicaciones, una de las más conocidas es en celdas solares.

Se depositaron las porfirinas sobre ITO, ya que se requerían de un sustrato conductor para hacer las mediciones de conductividad eléctrica.

Se emplearon muestras comerciales de ITO de la marca NANOCS ITO-0011 de 30 nm de espesor de película con una resistividad de 50 Ohm/sq sobre portaobjetos de vidrio convencionales. Se les realizó un procedimiento de limpieza previo a su uso, para remover principalmente polvo y restos orgánicos.

Antes de lavar el ITO, se cortó y se marcó cuidando no dañar la cara donde estaba depositado el óxido. Todos los procesos a describir se llevaron a cabo dentro de un vaso de precipitados, en donde el ITO fue acomodado boca arriba.

El lavado consistió en:

1. Usar detergente diluido en agua milli-Q para cubrir el ITO, en baño sónico por 10 minutos.
2. Se retiró el detergente y se enjuagó con agua milli-Q, en un baño sónico por 10 minutos
3. Se intercambié el agua, por acetona y se dejó en baño sónico por 10 minutos.
4. Se cambió la acetona por isopropanol repitiendo el baño sónico por otros 10 minutos.
5. Se retiró el isopropanol, y se enjuagó el ITO con agua milli-Q con ayuda de una piceta.

6. Finalmente, para secar el ITO se usó una corriente constante de  $N_2$ .

Alternativamente, se llegó a usar radiación UV (15W) por 30 minutos posterior a la limpieza del ITO, para asegurar la remoción de contaminantes orgánicos de la superficie.

## 2.2 Vidrio y cuarzo

Se depositaron porfirinas, sobre cuarzo y vidrio, dichos sustratos debían de estar libres de polvo y residuos orgánicos con el fin de evitar defectos en las películas que pudieran interferir con las mediciones eléctricas y ópticas. Es por eso que el lavado de estos sustratos fue más agresivo, ya que se utilizó una disolución “piraña”, la cual es una mezcla de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) con peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ).

Procedimiento:

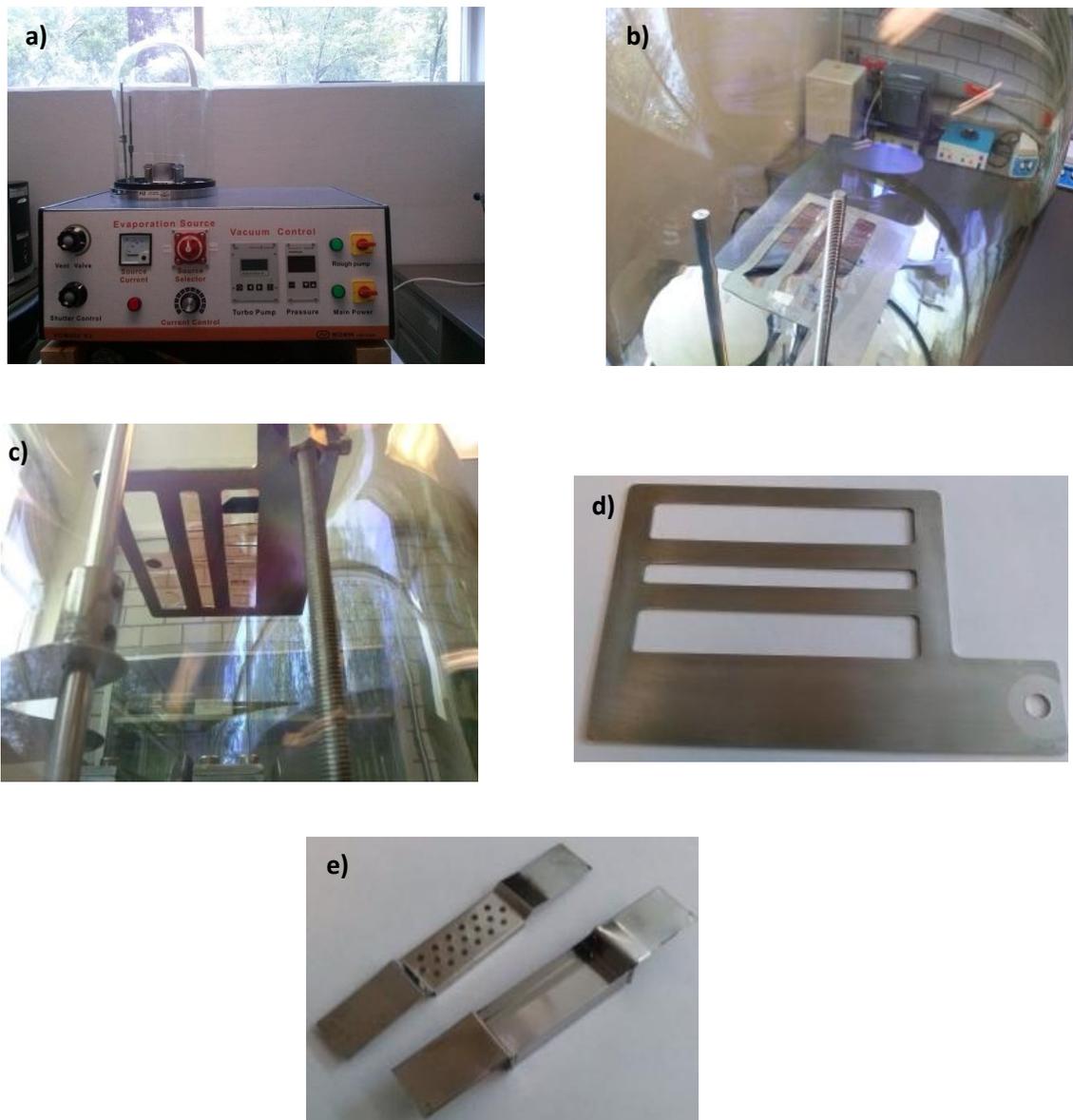
1. Medir en proporción de 3:1 el  $H_2SO_4$  y el  $H_2O_2$ , respectivamente.
2. Una vez medidos los reactivos, agregar lentamente el peróxido, al ácido sulfúrico y mezclar.
3. La disolución “piraña” fue agregada lentamente a los sustratos, previamente acomodados en el fondo del recipiente de vidrio, procurando que fueron cubiertos completamente por la disolución, la cual se mantuvo a una temperatura de  $\approx 70^\circ C$ .
4. Al terminar el calentamiento, se retiraron los sustratos de la disolución enjuagarlos con agua corriente de tipo milli-Q, y posteriormente, se colocaron, en otro recipiente de vidrio limpio, en baño sónico por 5 min. Finalmente, los sustratos se secaron con aire a comprimido.

## 3. Formación de películas

### 3.1 Evaporación térmica

Para el depósito físico en fase vapor, se utilizó una evaporadora térmica (VCM600 V3) en donde los sustratos de ITO, vidrio y cuarzo fueron colocados en un soporte a una distancia de 10 cm de un bote de evaporación de molibdeno, en el cual previamente se colocaron alrededor de 20 mg de la porfirina a evaporar. La presión de la cámara de vacío fue de  $10^{-5}$

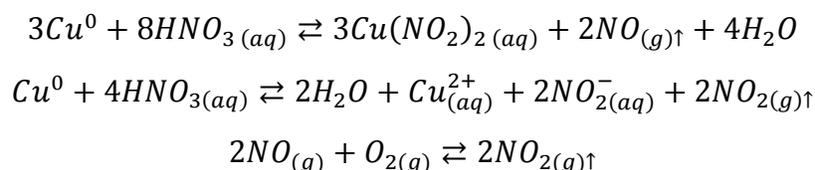
mbar, manteniéndose los sustratos a temperatura ambiente. Cabe señalar que en todas las evaporaciones se mantuvieron las mismas condiciones. Una vez retirados los sustratos de la cámara, se almacenaron en recipientes cerrados en un desecador al vacío, para prevenir su contaminación antes de su caracterización. La **figura No. 16** muestra los diferentes componentes del equipo de evaporación utilizado en el proyecto.



**Figura No. 16.** Imágenes de la evaporadora **a)** Evaporadora VCM600 V3 utilizada en este proyecto, **b)** y **c)** sustratos colocados en la base a una distancia de 10 cm del bote de evaporación, **d)** base porta sustratos y **e)** bote de evaporación de molibdeno con tapa.

#### 4. Generación de NO<sub>2</sub>

Una manera práctica reportada en la literatura para obtener NO<sub>2</sub> [14], es mediante la reacción de cobre metálico (Cu<sup>0</sup>) con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Las siguientes ecuaciones explican las reacciones que se llevan a cabo al momento de generar el gas:



La relación que existe entre el monóxido y dióxido de nitrógeno no afecta en la reacción debido a que el monóxido de nitrógeno alcanza a ser oxidado por el oxígeno del ambiente. Tomando en cuenta todos los equilibrios mostrados en las reacciones anteriores, podemos resumirlas en una sola ecuación (**ec. No.1**) que servirá posteriormente para calcular la concentración de gas a utilizar.



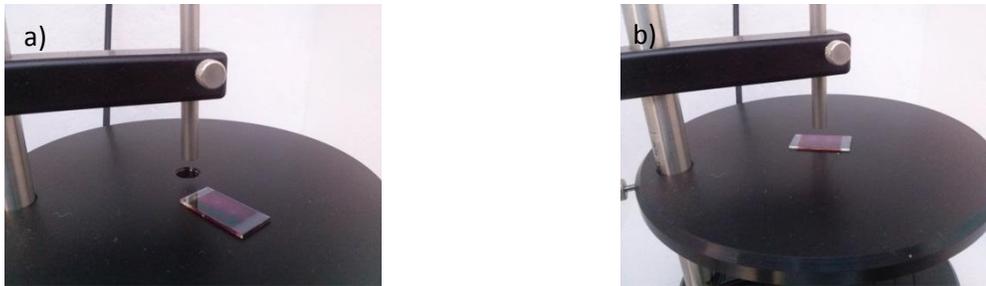
El NO<sub>2</sub> tiene un color marrón, un olor muy penetrante parecido al del cloro doméstico, siendo más denso que el aire (1.58, Aire = 1) [20], por lo que éste tiende a quedarse a nivel del suelo. Esta característica fue de gran ayuda, ya que permitió diseñar un dispositivo para poder manipularlo sin ser un peligro para su manejo.

#### 5. Caracterización de las películas

##### 5.1 UV-Vis

La caracterización por UV-Vis requirió calibrar el equipo (Semiconsoft, Inc. Measurement solutions) con sustrato de cuarzo limpio a manera de referencia. Se hicieron mediciones tanto con luz como oscuridad, y se ajustó la señal obtenida a una imagen de referencia

proporcionada por el fabricante. Posteriormente, se colocaron las películas de estudio entre la lámpara y el detector para obtener los datos del espectro UV-Vis (**figura No. 17**).



**Figura No. 17.** a) Imagen de la película antes de ser puesta entre la lámpara y el detector, b) película colocada entre la lámpara y el detector para medición.

## 5.2 Determinación de la brecha óptica a través del espectro UV-Vis

Para determinar la energía de la brecha óptica, se utiliza el modelo de Tauc (**ec. No. 2**) a través de los datos obtenidos del espectro UV-Vis

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ec. No. 2}$$

El coeficiente de absorción está definido por la ley de Lambert-Beer (**ec. No. 3**) como:

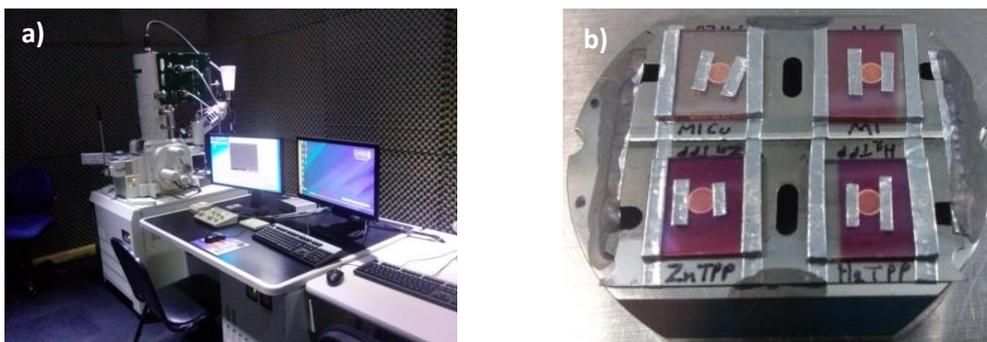
$$\alpha = \frac{2.303 \times Abs(\lambda)}{d} \quad \text{Ec. No. 3}$$

Donde  $d$  es el grosor y  $Abs$  es la absorbancia de la película [26].

La literatura [26-28] dice que el tratamiento de los datos consiste en graficar  $\alpha h\nu$  en función de  $h\nu$  y de la curva que se obtiene se hace una extrapolación del comienzo pico más alto hasta  $y = 0$ , en donde la intersección corresponde al valor de la energía de la brecha óptica de la película. De manera adicional, al graficar  $(h\nu - E_g)^n$  en función de  $h\nu$ , se puede saber el tipo de transición a la cual corresponde.

### 5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido de ultra-alta resolución (JEOL JSM-7800F) ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM (**figura No.18 a**). Para obtener las micrografías de las superficies de las muestras, se utilizaron electrones secundarios a un voltaje de 2 kV y a una distancia de trabajo ~4 mm. De manera adicional se hicieron caracterizaciones EDS a 10 kV a una distancia de trabajo de ~10 mm. La **figura No. 18 b**, muestra la manera en que las películas eran preparadas para ser caracterizadas por SEM y EDS.



**Figura No. 18.** a) Microscopio electrónico de barrido de ultra-alta resolución JEOL JSM-7800F, b) películas de porfirina preparadas para ser caracterizadas en el microscopio

### 5.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

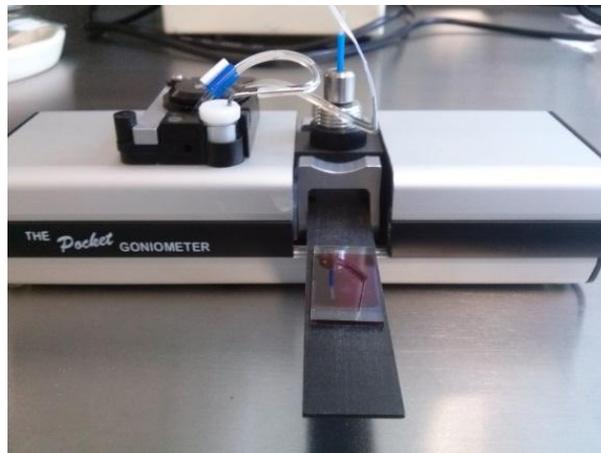
La caracterización de las películas por microscopía de fuerza atómica se llevó a cabo con un microscopio (JEOL JSPM4210, **figura No. 19**), ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM. Para este estudio, se empleó el modo intermitente o “tapping” debido a la naturaleza orgánica (suave) de las películas. Se realizaron barridos de 10  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  por lado de la superficie de las películas.



**Figura No. 19.** Microscopio de fuerza atómica (JEOL JSPM4210)

### 5.5 Ángulo de contacto

Esta prueba se realizó con un goniómetro portátil (The Pocket Goniometer, **figura No. 20**) en modo dinámico, para asegurar que la gota de agua alcanzara un equilibrio después de entrar en contacto con la película.

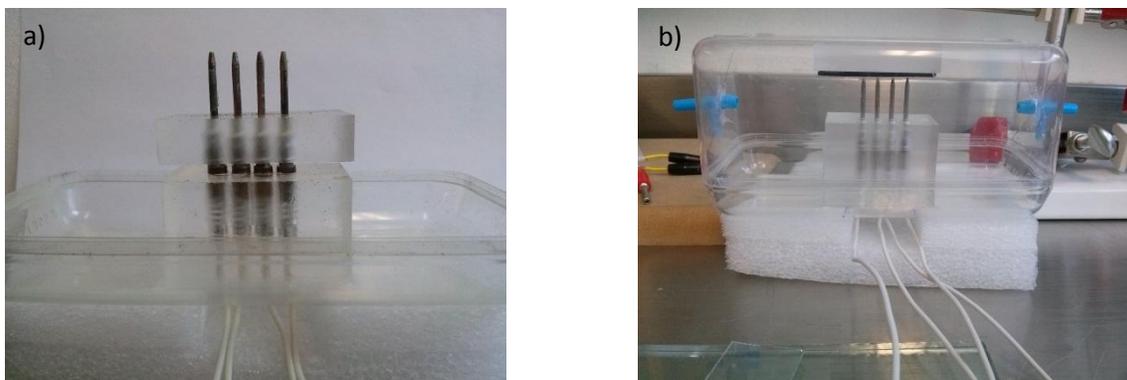


**Figura No. 20.** Goniómetro portátil con una película de porfirina antes de realizar la prueba

### 5.6 Pruebas conductividad

Para estas pruebas, se utilizó un sistema de puntas diseñado y armado en el laboratorio (**figura No. 21**), que consistió de una cámara de gas en donde las puntas pudieran hacer la medición *in situ* en presencia de  $\text{NO}_2$ . Con ello, se pretendía observar los cambios en

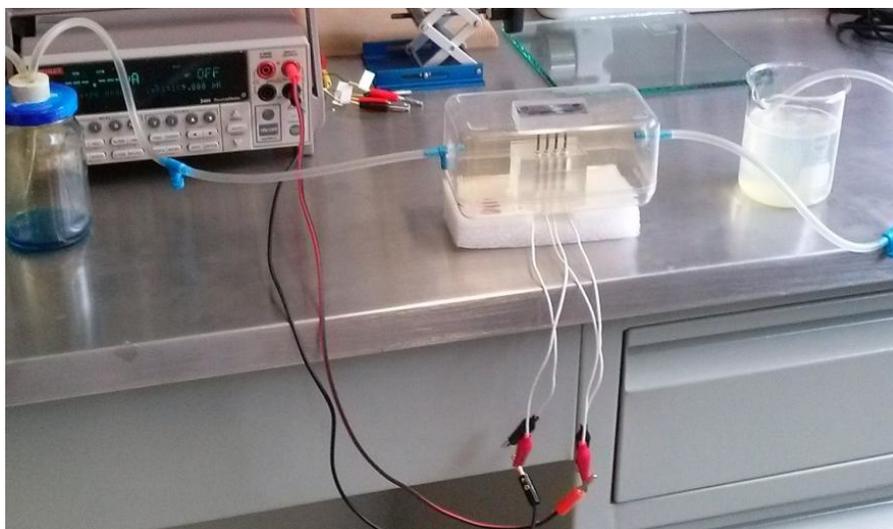
voltaje al cambiar la concentración de gas absorbida en la película en tiempo real. Las puntas de medición, fueron conectadas a una fuente de precisión (Keithley, modelo 2400 Source Meter). La adquisición de datos se llevó con el programa Lab Tracer 2.9, en el cuál se seleccionó imponer un barrido de corriente para medir el valor de voltaje producido en la película.



**Figura No. 21** a) Puntas dispuestas en forma lineal para utilizar en la medición de corriente, b) disposición final del dispositivo, incluyendo el porta muestra en la tapa de la cámara de gas.

### 5.7 Pruebas conductividad en presencia de $\text{NO}_2$

Se generó el dióxido de nitrógeno a partir de cobre sólido de primera calidad y ácido nítrico concentrado. Para poder hacer esta prueba se tuvo que diseñar un dispositivo para poner las películas en contacto con el gas de manera segura, además que permitiera hacer mediciones de la conductividad eléctrica mientras ésta era expuesta al gas. En la **figura No. 22** se muestra el dispositivo empleado, el cual fue mejorado continuamente mientras se hacían las pruebas y se ponía a punto su desempeño.



**Figura No. 22.** Imagen del dispositivo creado para la interacción de las películas de porfirina con el  $\text{NO}_2$

En el caso de este experimento, el reactivo limitante fue el cobre, el cual era pesado cuidadosamente para poder controlar la concentración de gas a generar que por su densidad se quedaba contenido en el generador.

Para poder controlar la concentración de gas a generar se tomó en cuenta el volumen interno de la cámara 0.637 L y retomando la **ecuación No. 1** mostrada en la generación de gas

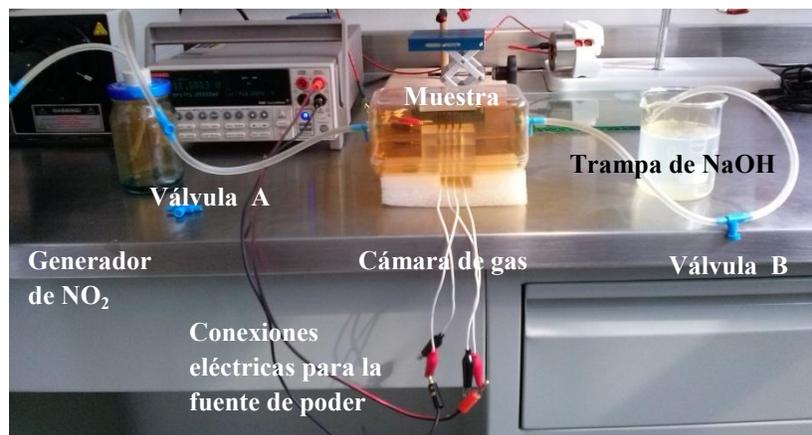


Se observa que 4 moles de  $\text{Cu}^0$  generan 4 moles de  $\text{NO}_2$ , que simplificando, representa una estequiometría 1:1. Con esta información y conociendo el volumen interno de la cámara, se hizo el cálculo de la cantidad de masa necesaria de cobre para generar una concentración específica de gas.

Por ejemplo, para generar 20 ppm de  $\text{NO}_2$ , el cálculo correspondiente fue:

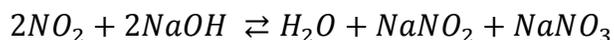
$$20 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \left| \frac{0.637 \text{ L}}{1} \right| \left| \frac{1 \text{ mol de NO}_2}{46 \text{ g NO}_2} \right| \left| \frac{1 \text{ mol de Cu}^0}{1 \text{ mol de NO}_2} \right| \left| \frac{63.54 \text{ g de Cu}^0}{1 \text{ mol de Cu}^0} \right| = 17.6 \text{ mg de Cu}^0$$

De esta forma se obtuvo la masa de cobre a pesar para generar las concentraciones de gas utilizadas durante este experimento que fueron de 0 ppm, 20 ppm, 40 ppm y 80 ppm. La **figura No. 23** muestra al dispositivo en funcionamiento.



**Figura No. 23.** Se observa al dispositivo en funcionamiento óptimo

El funcionamiento del dispositivo consistió en añadir la cantidad de cobre previamente pesada a 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, que son suficientes para hacer reaccionar todo el cobre en el contenedor. A continuación, se deja la reacción para que el gas se acumule en el generador. Posteriormente, se hizo pasar una corriente de aire a través del generador, con la finalidad de desplazar el NO<sub>2</sub> por las mangueras del aparato hasta llegar a la cámara de medición. En este momento, la válvula B es cerrada dejando que se acumule en ella hasta que el color desaparece en el generador. Se procede al cierre de la válvula A, para que después de que se haya llevado a cabo el experimento, se abren ambas válvulas y se pasa una corriente de aire la cual hace que el NO<sub>2</sub> burbujee en una trampa de NaOH, en donde será neutralizado conforme a la ecuación:



Siendo que el NaNO<sub>2</sub> y NaNO<sub>3</sub>, son sales que se disuelven en agua y los iones son inofensivos en la escala a la que se trabajó. Una vez que las películas fueron expuestas a NO<sub>2</sub>, las películas se caracterizaron nuevamente por las pruebas anteriormente descritas para determinar los cambios en sus propiedades después de ser expuestas al gas.

## Análisis de resultados

### 1. Calidad de las películas

Después de obtener las películas a través de depósito por evaporación física, se realizó una comparación visual de la calidad con la que se obtenían las películas, ya que es deseable que las películas sean uniformes y con la menor cantidad de defectos posibles.

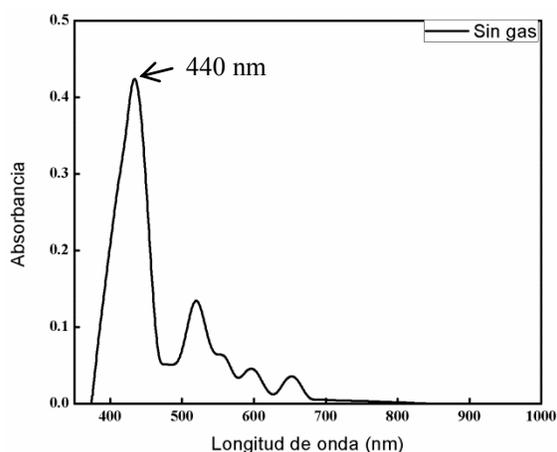


**Figura No. 24.** Películas obtenidas mediante evaporación física

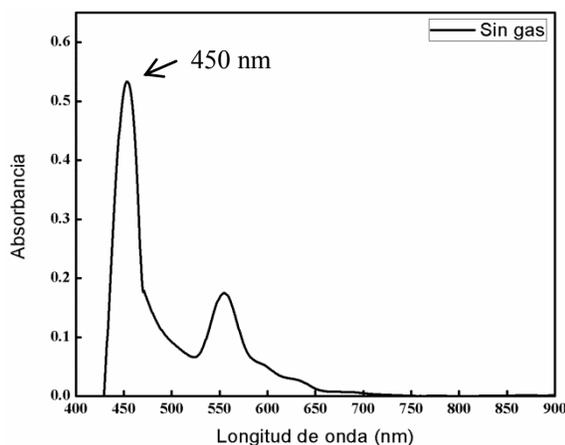
La **figura No. 24**, se observa que las películas obtenidas a través de evaporación térmica, son homogéneas ya que poseen un color uniforme, además no presentan agregados macroscópicos, siendo idóneas para las pruebas que se pretenden realizar con ellas.

### 2. UV-Vis

Los espectros obtenidos para las porfirinas comerciales son:



**Gráfica No. 1.** Espectro UV-Vis obtenido para la película de la porfirina H<sub>2</sub>TPP.

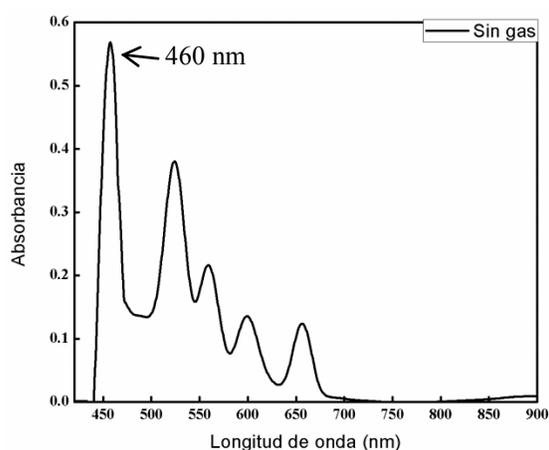


**Gráfica No. 2.** Espectro UV-Vis obtenido para la película de la porfirina ZnTPP.

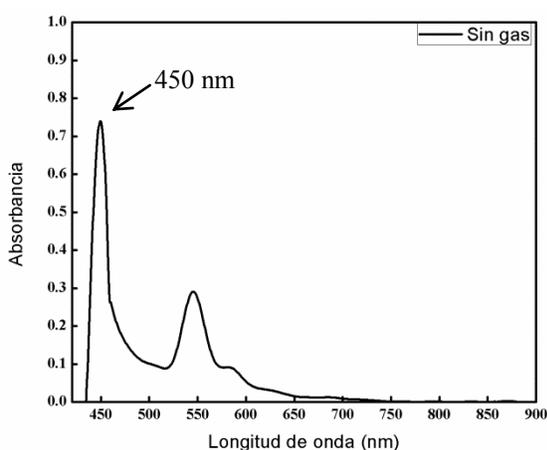
En el caso de la **gráfica No. 1**, se observa la existencia de la banda de Soret a 440 nm, y en menor medida la presencia de 4 bandas Q que se encuentran entre 500 y 700 nm. Por otro lado, la **gráfica No. 2**, se obtuvo una banda de Soret a 450 nm y una banda Q intensa en 555 nm, además de dos hombros en 595 y 630 nm respectivamente. Ambos espectros corresponden con los espectros reportados en la literatura [14].

En el caso de los compuestos de nueva síntesis, 5,10,15,20-tetraquis(-4-(metil 2-fenoxiacetato))porfirina, y la 5,10,15,20-tetraquis(-4-(metil 2-fenoxiacetato))-Cu-porfirina, para fines prácticos se etiquetaron como M1 y M1Cu respectivamente, para poder diferenciarlas durante los siguientes experimentos.

Al ser porfirinas de nueva síntesis, no existen espectros reportados aún en la literatura, por lo que se procedió a tomar los espectros de las películas formadas.



**Gráfica No. 3.** Espectro UV-Vis obtenido para la película de la porfirina M1



**Gráfica No. 4.** Espectro UV-Vis obtenido para la película de la porfirina M1Cu

En el espectro obtenido para la película de M1 (**gráfica No. 3**), se aprecia la banda de Soret en 460 nm además de ser ligeramente más grande que las bandas Q que aparecen entre 500 y 700 nm. En el caso de la película de M1Cu (**gráfica No. 4**), aparece la banda de Soret en 450 nm, mientras que sólo aparece una banda Q de mayor intensidad a 550 nm, junto con dos hombros uno a 575 y 625 nm respectivamente.

Analizando los cuatro espectros, se puede deducir que todas las porfirinas presentan la banda de Soret alrededor de 440-460 nm, dicha variación se puede deber a ligeras

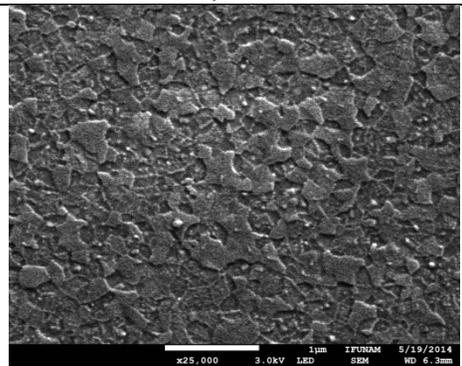
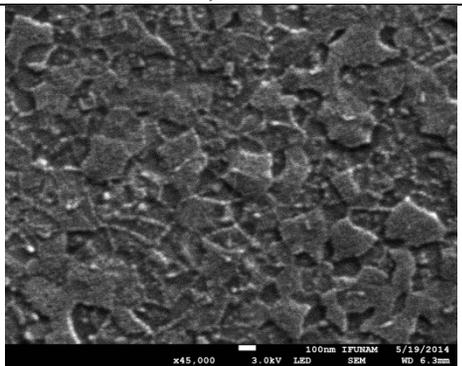
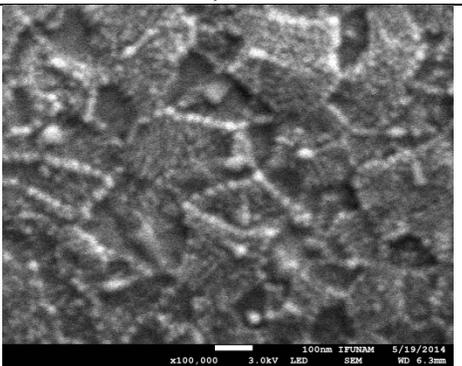
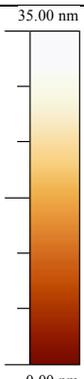
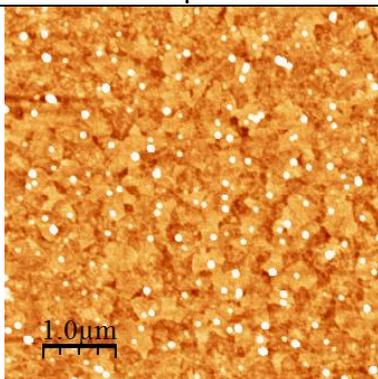
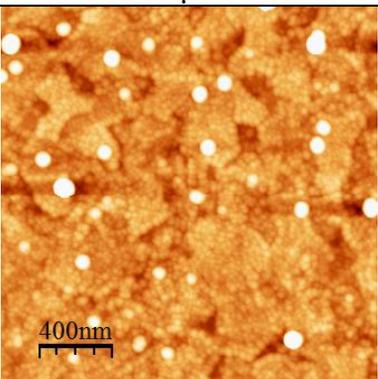
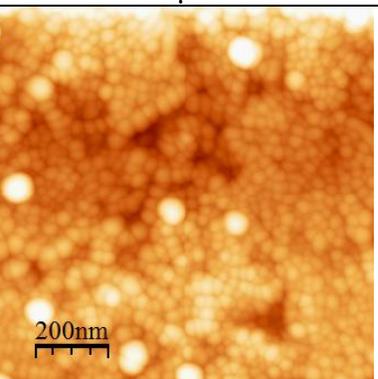
variaciones en el espesor de las películas. Otro aspecto a resaltar es que las películas que no poseen un centro metálico presentan 4 bandas Q entre 500 y 700 nm, debido a que dos de los nitrógenos centrales tienen un enlace a un hidrogeno, mientras que los otros dos están en resonancia dentro del macrociclo. Por otro lado las porfirinas que si tienen centro metálico, presentan una banda con mayor intensidad y dos hombros de menor intensidad, esto es debido a que el centro metálico aumenta la simetría del compuesto, y por lo tanto, influye en las transiciones electrónicas entre los niveles HOMO<sup>-1</sup> – LUMO y HOMO – LUMO<sup>+1</sup>.

### **3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Durante la caracterización de las películas se observó que éstas se llegaban a cargar y quemar muy rápidamente debido a su naturaleza orgánica a pesar de su naturaleza conductora, por lo que se buscaron las mejores condiciones posibles para tener una buena calidad de imagen. Por lo anterior, se utilizaron 2 kV, con una distancia de trabajo ~4 mm. Además, al momento de montar las muestras se aterrizaraban con cinta de aluminio y pintura de carbón para evitar que se cargaran, y como ayuda adicional se pegaba una rejilla de TEM sobre la película para facilitar la movilidad de la carga sobre ella.

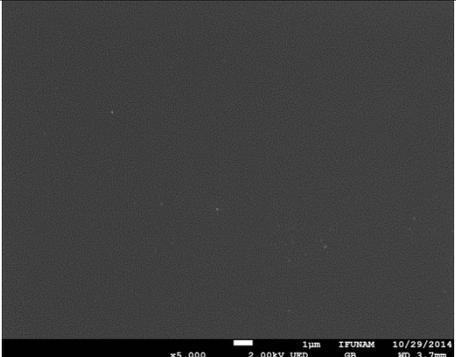
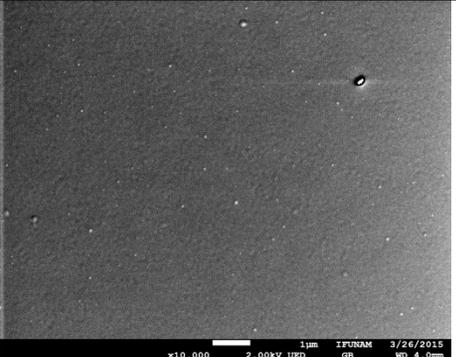
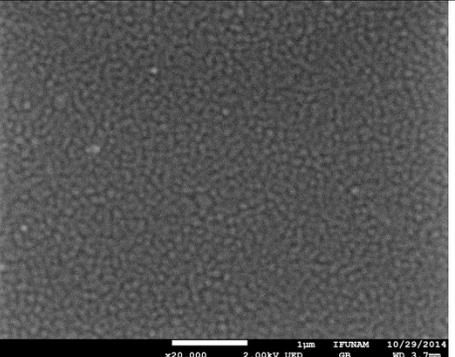
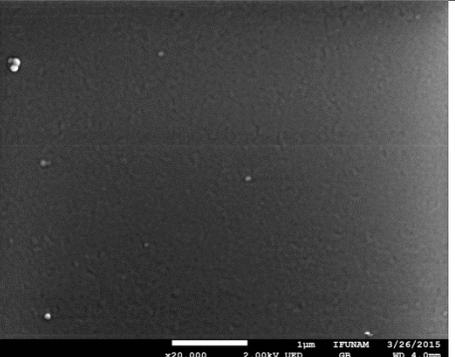
Las siguientes tablas presentarán las imágenes obtenidas para las películas comerciales y de nueva síntesis, todas las películas fueron evaporadas sobre ITO para que esté ayudará a la conductividad de la película, con el fin de tener una referencia del cambio que existe en el sustrato, se realizó una caracterización SEM y AFM del ITO antes de que se llevara a cabo la evaporación de las porfirinas.

**Tabla No. 3.** Imágenes obtenidas de ITO a diferentes magnificaciones, primera línea SEM, segunda línea AFM.

SEM	25,000X	45,000X	100,000X
			
AFM	5 µm	2 µm	1 µm
			

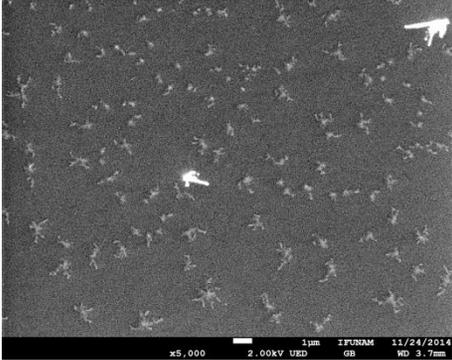
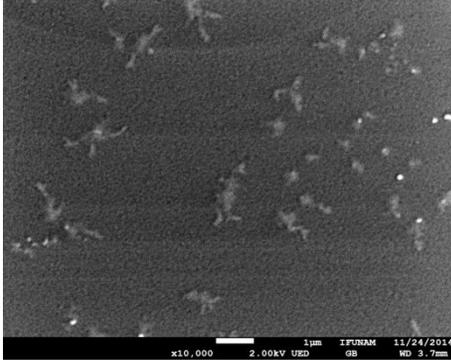
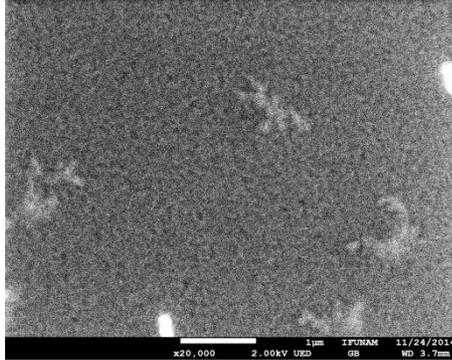
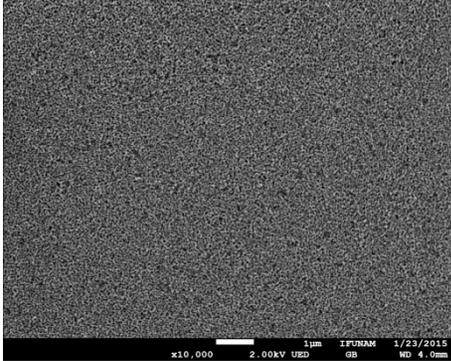
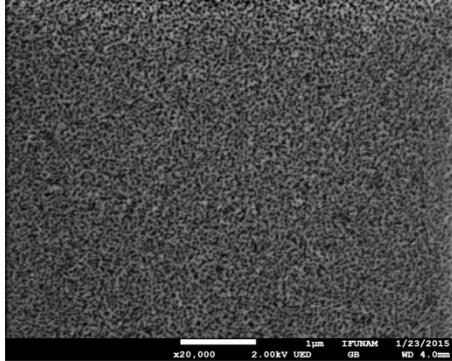
En la **tabla No. 3** muestra la caracterización SEM y AFM del ITO en las cuales se observa que posee una morfología granular en donde existen agregados de tamaño aproximado de 1 micra.

**Tabla No. 4.** Imágenes SEM a diferentes magnificaciones de las películas de porfirinas comerciales sobre ITO.

	5000X	10,000X	20,000X
H <sub>2</sub> TPP			
ZnTPP			

La **tabla No. 4** muestra que las películas en su mayoría son homogéneas y con pocos agregados o defectos. Cabe señalar que la película de H<sub>2</sub>TPP a un aumento de 20,000X muestra una apariencia granular, esto puede deberse a la forma de crecimiento que se dio durante la evaporación.

**Tabla No. 5.** Imágenes SEM a diferentes magnificaciones de las películas de porfirina de nueva síntesis sobre ITO.

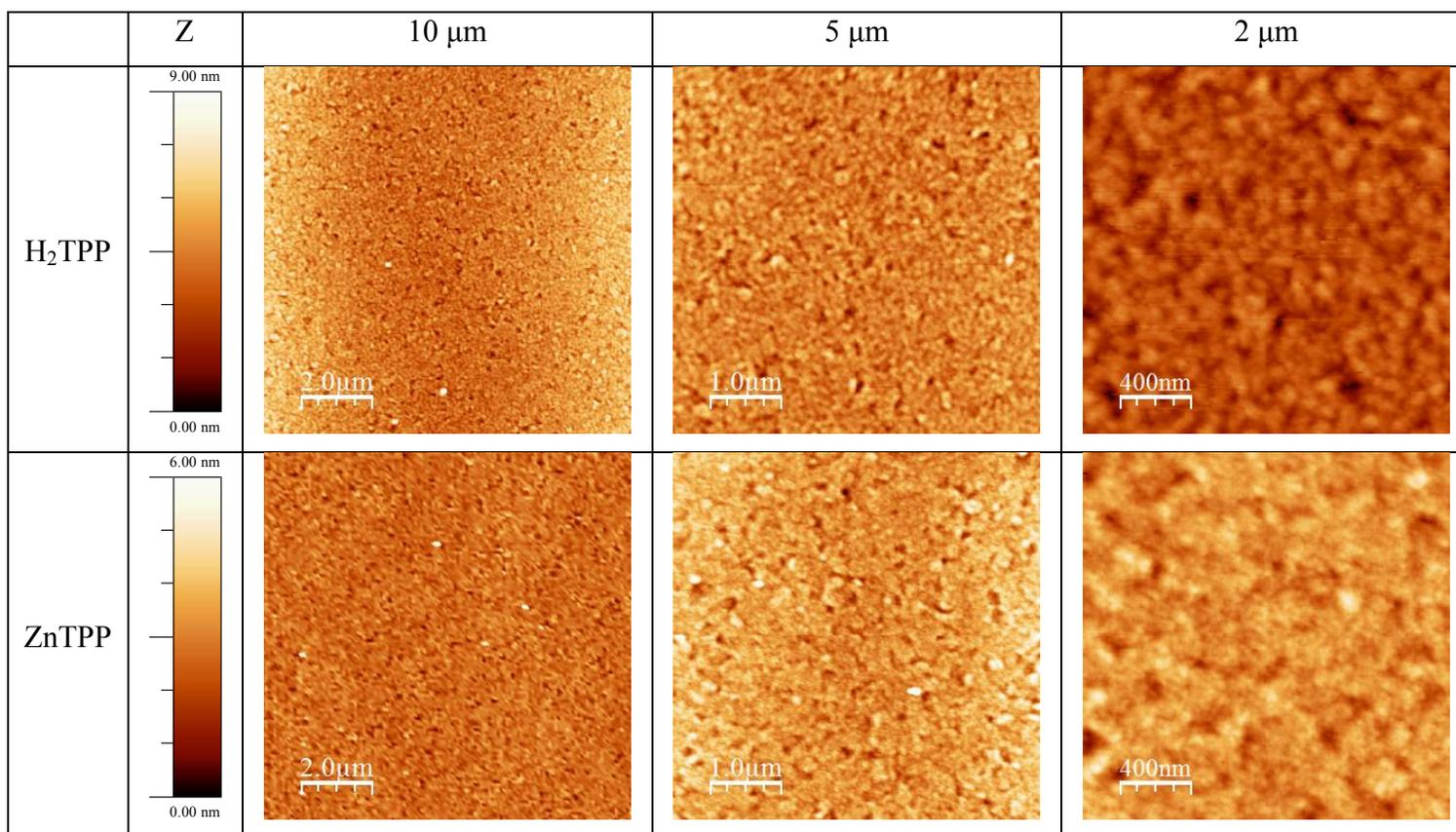
	5000X	10,000X	20,000X
M1			
M1Cu			

En la **tabla No. 5** se observa que la película de M1 presenta una cantidad importante de agregados depositados sobre una capa muy homogénea de material cuyas formas no son regulares. Por otro lado, la película M1Cu, no presenta agregados macroscópicos, sin embargo la textura no es del todo homogénea pues se observa una textura de fibras muy finas entrecruzadas en toda la superficie.

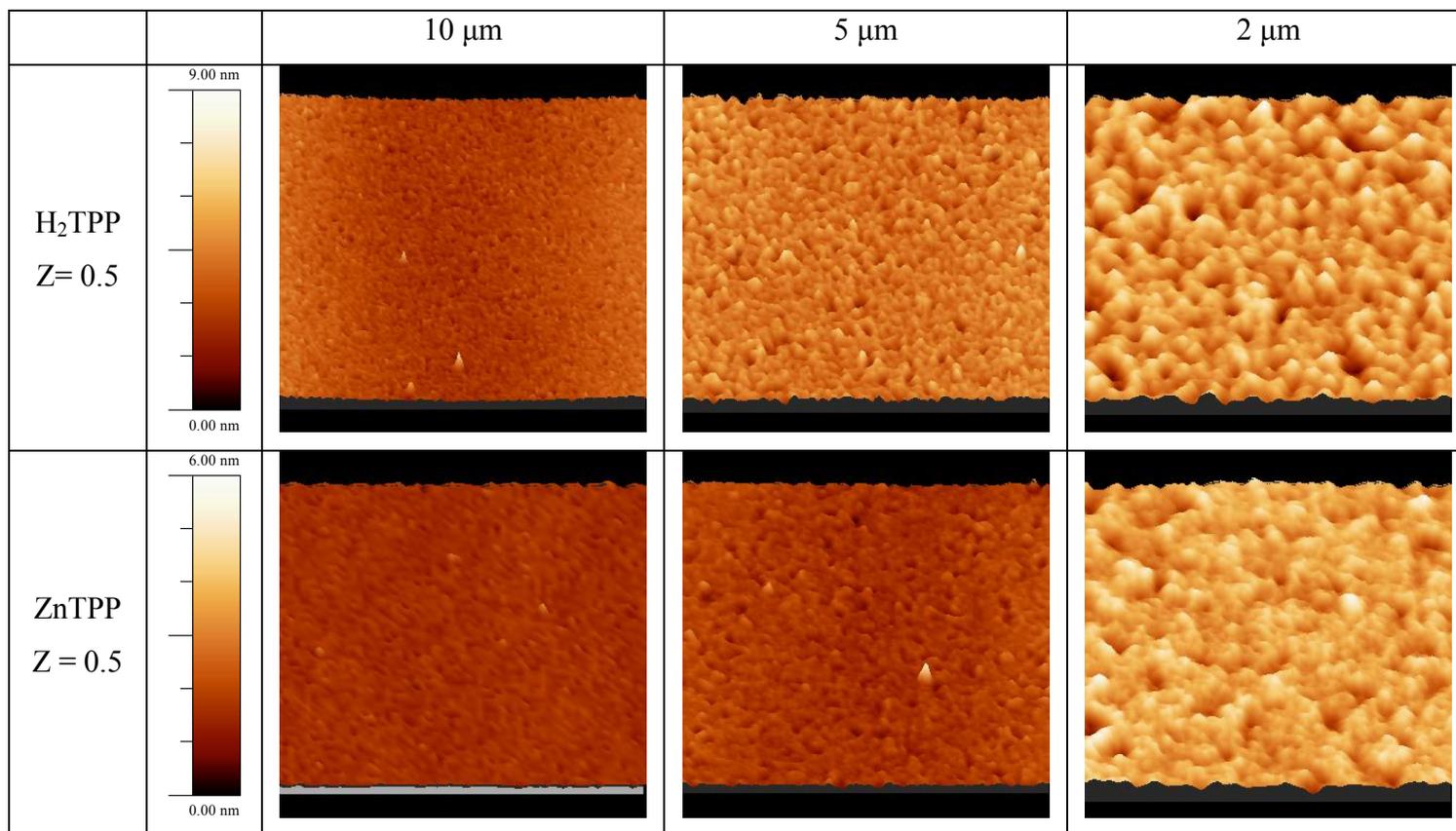
#### 4. Microscopia de fuerza atómica

Fue pertinente hacer un análisis con AFM para conocer a menor escala y en tres dimensiones, la topografía de las películas de porfirina depositadas sobre ITO y así poder obtener parámetros como su espesor y rugosidad para correlacionar esta información con sus propiedades físicas y químicas. Las micrografías obtenidas fueron procesadas con el software WSxM 5.0 Develop 7.0

**Tabla No. 6.** Imágenes AFM a diferentes magnificaciones de las películas de porfirinas comerciales sobre ITO.

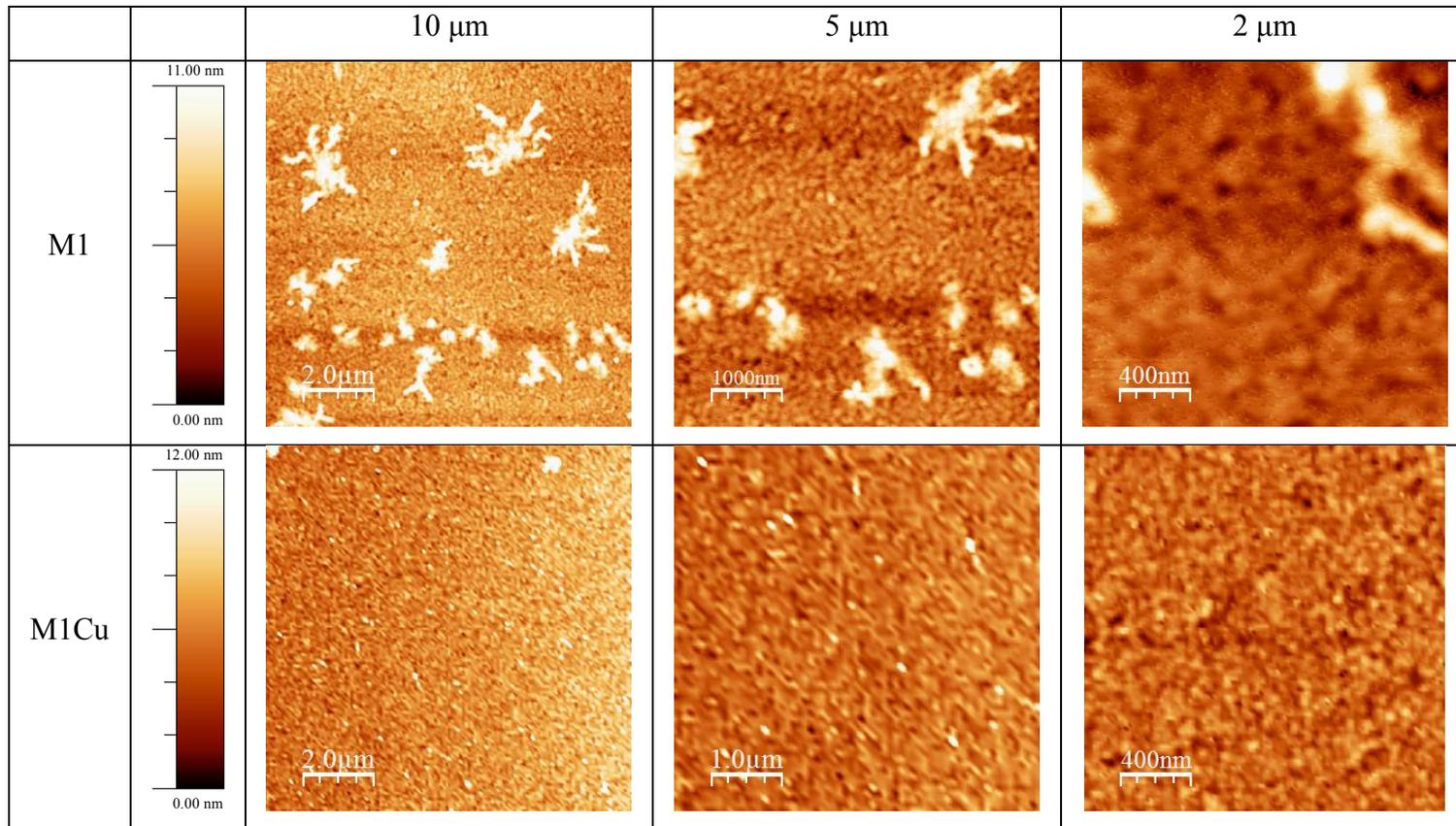


**Tabla No. 7.** Imágenes 3D, AFM a diferentes magnificaciones de las películas de porfirinas comerciales sobre ITO.



En la **tabla No. 6** y **tabla No. 7**, se observa que, las películas de porfirina comercial efectivamente poseen una topografía granular, que se aprecia mejor en las imágenes 3D, además de que se observan algunos granos de mayor tamaño en las películas, sin embargo se encuentran aislados y no afectan de manera significativa la uniformidad de las películas.

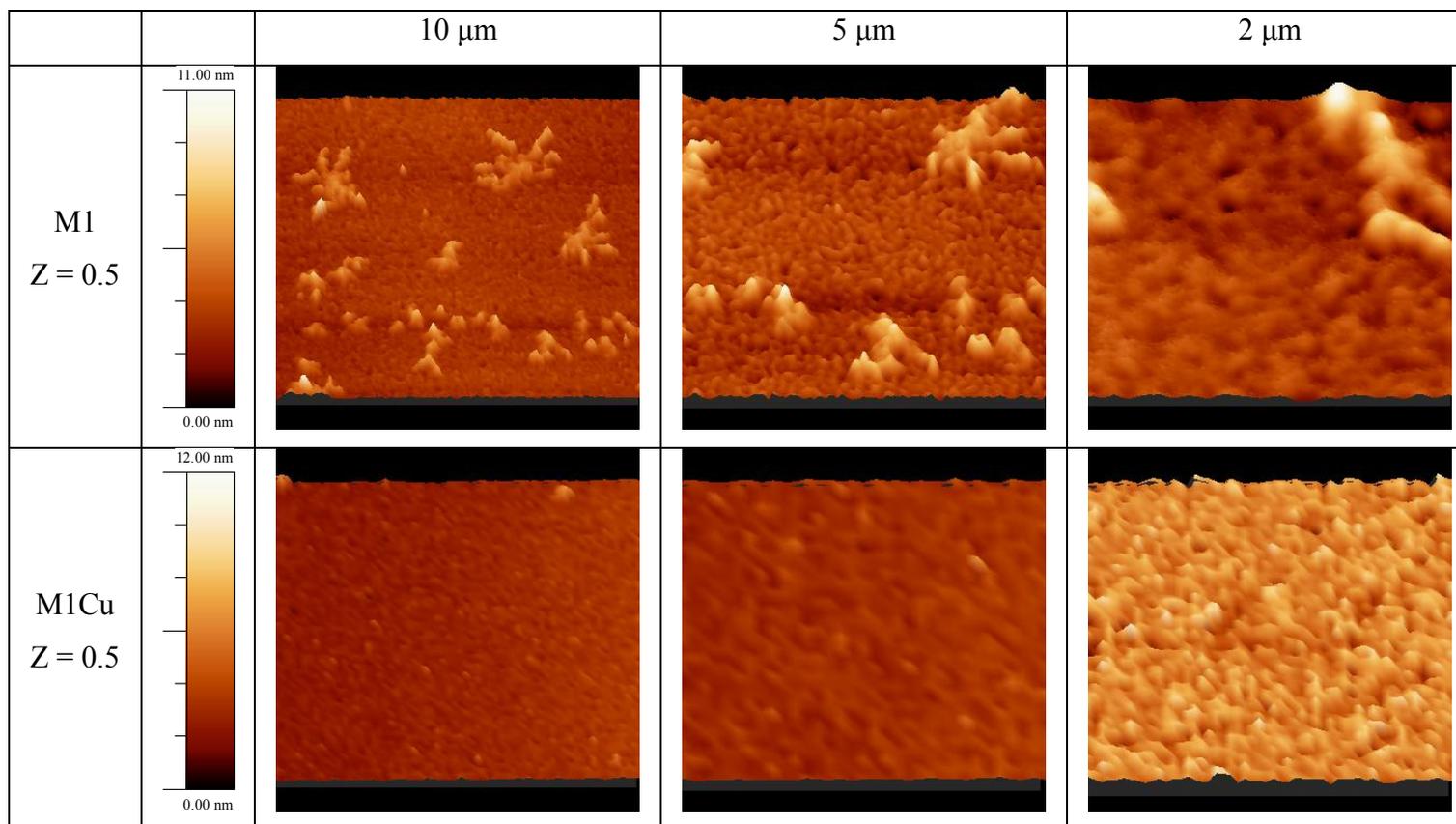
**Tabla No. 8.** Imágenes AFM a diferentes magnificaciones de las películas de porfirina de nueva síntesis sobre ITO.



En la **tabla No. 8**, se observa que la película de M1 tiene agregados irregulares de mayor tamaño, los cuales concuerdan en morfología a los observados por SEM. Por debajo de estas estructuras, se puede observar la homogeneidad de una capa inferior de aspecto granular. Por otro lado, la película, M1Cu tiene imperfecciones que son más pequeñas y en menor cantidad distribuidas por toda la superficie de la película principal. Dichas imperfecciones pueden deberse al proceso mismo de

evaporación, como a una posible agregación del compuesto al crecer sobre el sustrato. En una representación 3D de las micrografías, se puede apreciar en una mejor perspectiva las imperfecciones encontradas.

**Tabla No. 9.** Imágenes 3D, AFM a diferentes magnificaciones de las películas de porfirina de nueva síntesis sobre ITO.

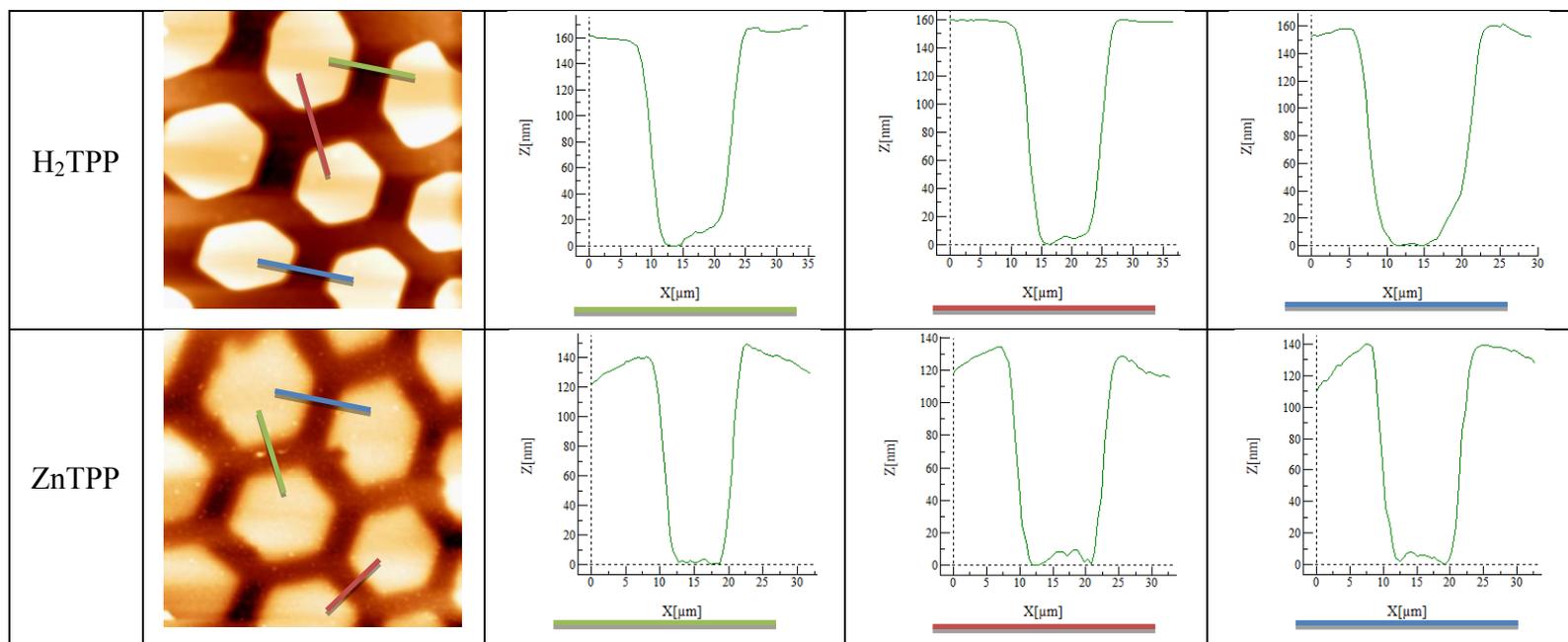


En la **tabla No. 9**, se confirma que las imperfecciones en la película M1 son de gran tamaño. Sin embargo, la película M1Cu aunque presenta imperfecciones, son más pequeñas y aisladas, y no afectan la homogeneidad de la película de manera general.

## 4.1 Espesor de las películas formadas

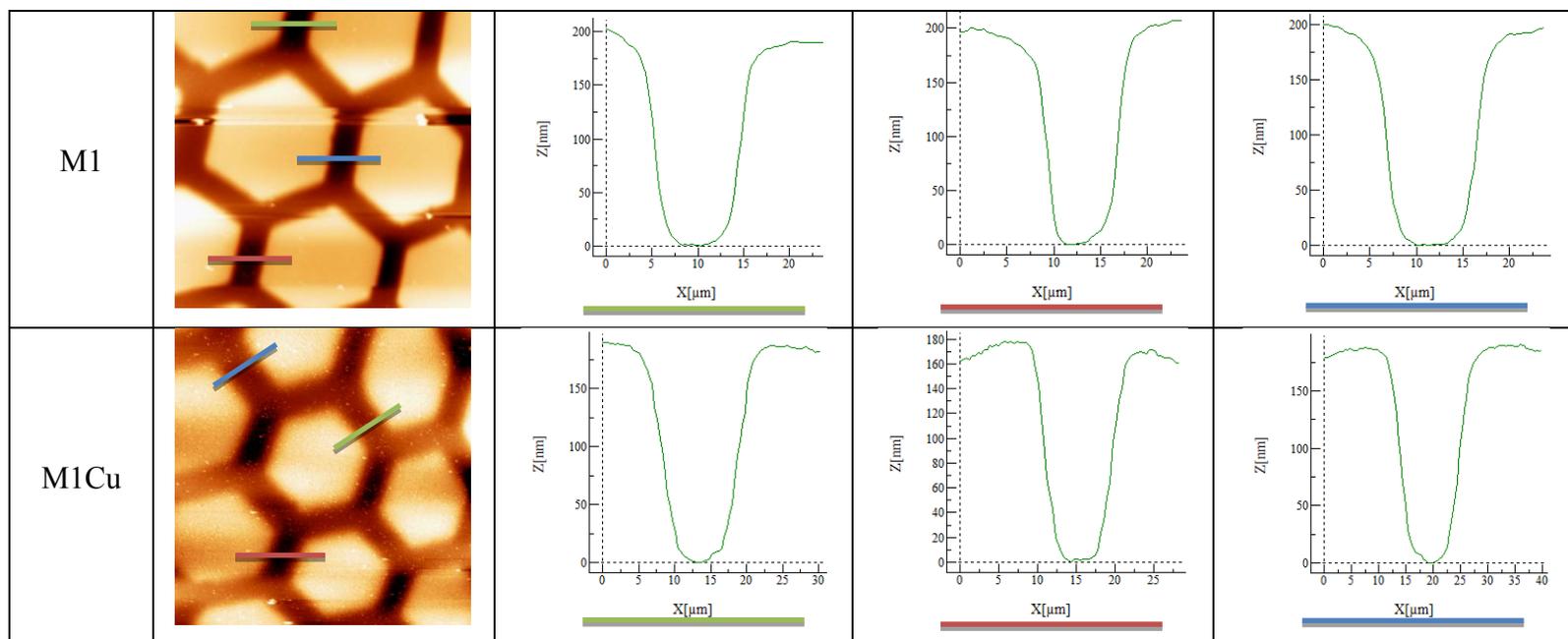
Desafortunadamente, el equipo de evaporación del laboratorio no está equipado con un dispositivo de medición para controlar el espesor de las películas, es por eso que se pesaron cuidadosamente las porfirinas, y se controló meticulosamente la distancia entre los sustratos y el bote de evaporación. Así entonces, para poder medir el espesor de las películas posteriores a la evaporación, se consideró la técnica de escalón para ser medido por microscopia de fuerza atómica. Para ello antes de la formación las películas, se pegó en un sustrato de vidrio una rejilla de TEM, como si fuese una especie de mascara, para que al momento de ser quitada y analizada, se pudiese medir el grosor de las películas. Las imágenes obtenidas fueron procesadas mediante el software WSxM 5.0 Develop 7.0 para graficar el perfil, y así obtener el valor promedio de la altura de la película.

**Tabla No. 10.** Análisis del grosor de las películas de porfirina comerciales sobre vidrio.



Con el análisis del grosor de las películas de porfirina comerciales, se obtienen gráficas representadas en la **tabla No. 10**. En donde el valor promedio del grosor de las películas, es de 160 nm para la película de H<sub>2</sub>TPP y de 140 nm para la película ZnTPP.

**Tabla No. 11.** Análisis del grosor de las películas de porfirina de nueva síntesis sobre vidrio.

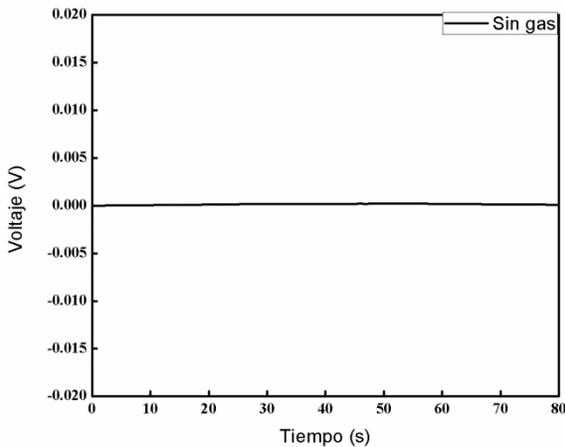


La **tabla No. 11** muestra el análisis del grosor de las películas de porfirina de nueva síntesis, en donde el valor promedio fue de 200 nm para la película de M1, mientras que para la película de M1Cu fue de 170 nm.

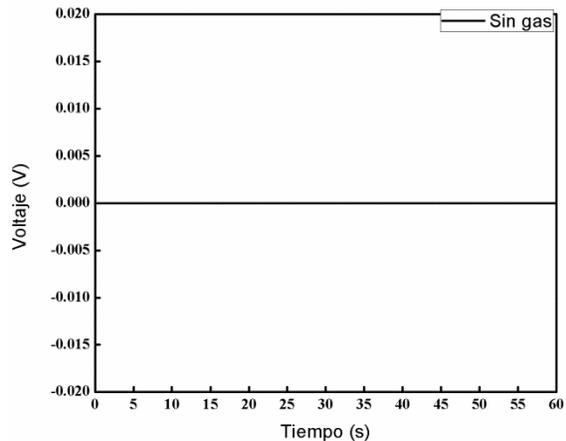
## 5. Pruebas de voltaje

Para estas pruebas se consideró inicialmente utilizar una técnica de 4 puntas comercial, sin embargo, se vio que era más viable un experimento a 2 puntas utilizando una corriente continua (0.001 A), para detectar si existía un cambio en el voltaje de la película al encontrarse en presencia del gas. Cabe señalar que se desconoce el arreglo conformacional de las moléculas dentro de la película, y por ende, alguna dirección preferencial de transporte de carga. Hay que recordar que la técnica de 4 puntas es más rigurosa en cuanto a la dirección de conducción, pues requiere que el transporte de carga sea lineal entre todos los electrodos, mientras que la de 2 puntas, solo nos indica la presencia de transporte de carga en la película. Por otro lado, haciendo pruebas de montaje en el sistema, se notó que después de la interacción del gas, la zona en donde la punta tocaba la película quedaba marcada ya que se inhibía la reacción de la película en esa zona de la muestra. Tomando en cuenta esto, se decidió también que la técnica de 2 puntas era más viable, ya que se afectaban menos zonas de la película al realizar la medición con los electrodos.

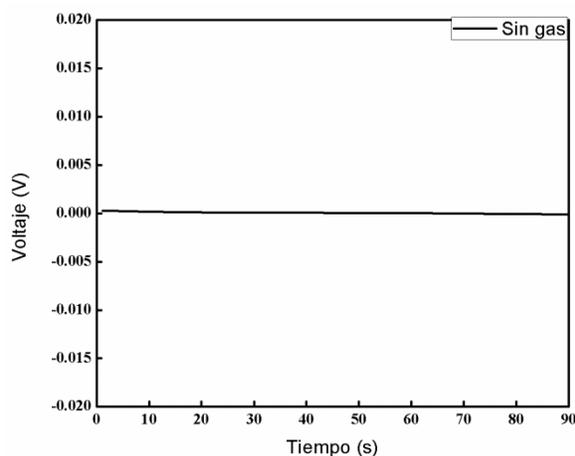
A continuación se muestran las gráficas de voltaje contra tiempo de las cuatro películas, antes de exponerse al  $\text{NO}_2$



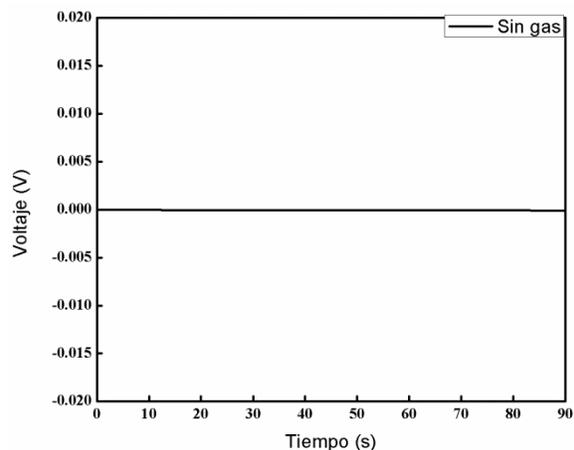
**Gráfica No. 5.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película de la porfirina  $\text{H}_2\text{TPP}$ .



**Gráfica No. 6.** Gráfica de V vs t obtenido para la película de la porfirina  $\text{ZnTPP}$ .



**Gráfica No. 7.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película de la porfirina M1.

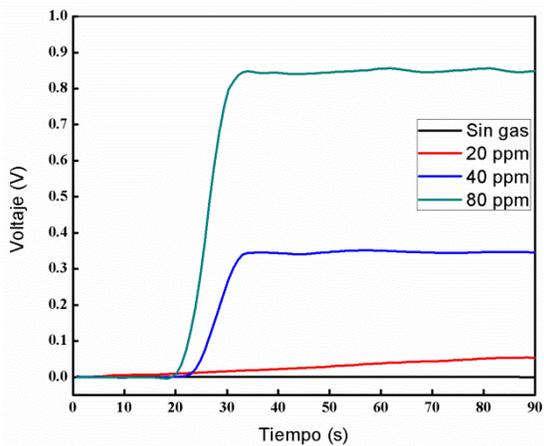


**Gráfica No. 8.** Gráfica de V vs t obtenido para la película de la porfirina M1Cu.

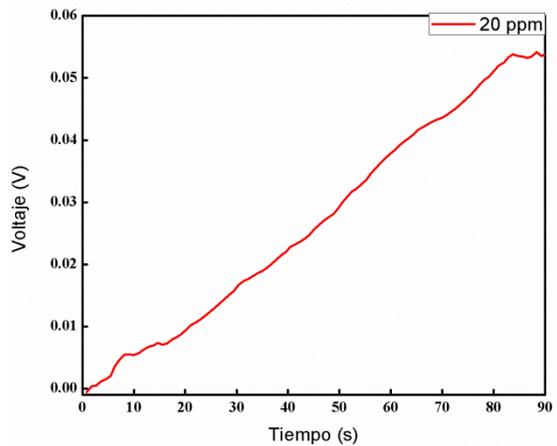
De las **gráficas No. 5 a No. 8** de voltaje en función del tiempo, se muestra que no hay una variación de voltaje con respecto al tiempo en las cuatro películas. Lo anterior, sirve como base para comparar si al momento de ser expuestas al  $\text{NO}_2$ , hay un cambio en el voltaje de la película, y por lo tanto, si éstas sirven como elementos de detección químicos.

### 5.1 Pruebas de voltaje en presencia de $\text{NO}_2$

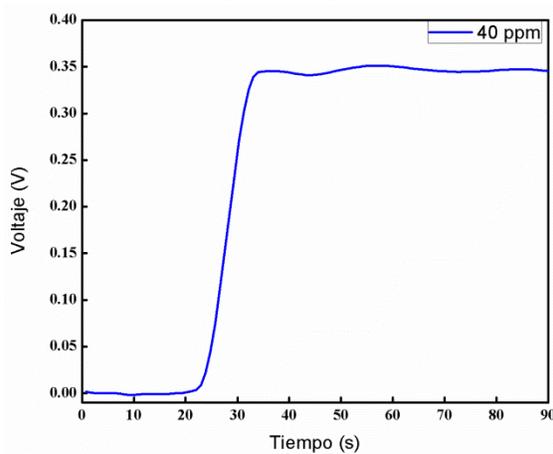
En todas las pruebas la medición del tiempo comienza cuando se pone en contacto al gas con la película, es decir a  $t = 0$ . A continuación se muestran las gráficas de voltaje en función del tiempo para la película de  $\text{H}_2\text{TPP}$  a diferentes concentraciones de dióxido de nitrógeno.



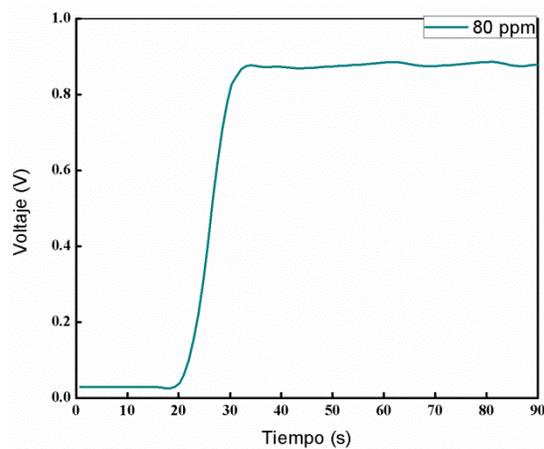
**Gráfica No. 9.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película H<sub>2</sub>TPP con todas las concentraciones de NO<sub>2</sub> a la que fue expuesta.



**Gráfica No. 10.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película H<sub>2</sub>TPP expuesta a 20 ppm de NO<sub>2</sub>.



**Gráfica No. 11.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película H<sub>2</sub>TPP expuesta a 40 ppm de NO<sub>2</sub>.



**Gráfica No. 12.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película H<sub>2</sub>TPP expuesta a 80 ppm de NO<sub>2</sub>.

En la **gráfica No. 9**, se muestran todas las mediciones que se realizaron sobre la película de H<sub>2</sub>TPP, en la cual se aprecia la diferencia en la magnitud y la forma del cambio que presenta el voltaje al momento de ser expuesta a diferentes concentraciones de NO<sub>2</sub>.

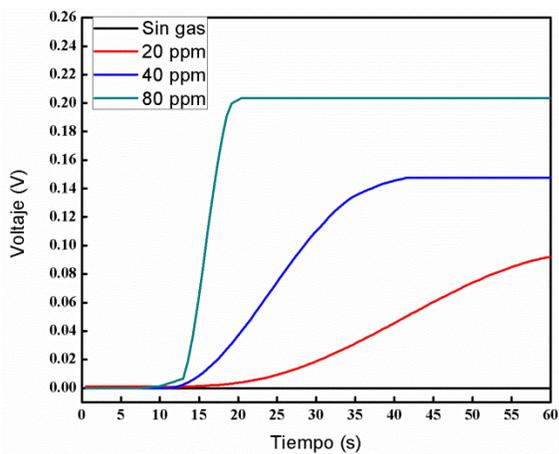
La **gráfica No. 10** presenta el cambio en el voltaje de la película cuando fue expuesta a 20 ppm de NO<sub>2</sub>, se observa un cambio prácticamente lineal después de entrar en contacto con el gas, alcanzando un valor máximo de voltaje de 0.055 V a los 90 s, un fenómeno interesante es que para este tiempo de adsorción, se observa que el sistema llega a un equilibrio, pues la rampa de voltaje se detiene a los 80 s.

En el caso de la **gráfica No. 11**, cabe señalar que existe un tiempo muerto de 22 s, tiempo que tarda en observarse un cambio brusco en el voltaje, dicho cambio dura 8 s y alcanza los 0.35 V, resultando ser siete veces mayor al mostrado en la **gráfica No. 9**, todo esto ocurre en 30 s, además se mantiene constante una vez alcanzado el punto máximo,

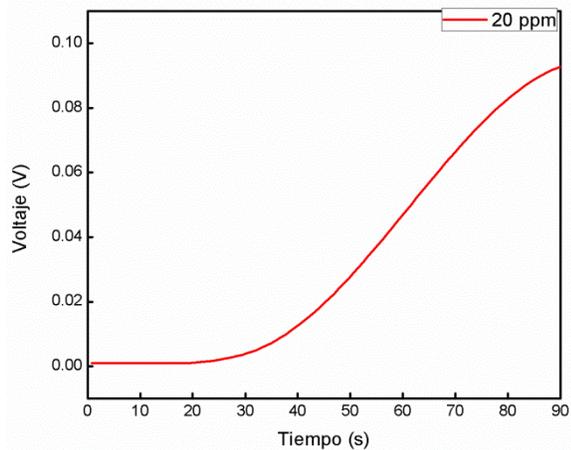
Finalmente, en la **gráfica No. 12**, se sigue observando un tiempo muerto, que en este caso es de 19 s, tiempo en donde se da un cambio abrupto en el voltaje durando 10 s, sin embargo, el valor máximo alcanzado de 0.87 V, que corresponde a diecisiete veces el obtenido en el experimento de la **gráfica No. 11**.

Estos resultados muestran que las películas de H<sub>2</sub>TPP, tiene una buena respuesta en valor de voltaje al exponerse al gas, ya que éste crece cuando la concentración aumenta, haciéndola una buena candidata como sensor químico de NO<sub>2</sub>. La existencia de los tiempos muertos hace que la medición sea vea lenta en una aplicación real. Lo anterior puede deberse a varios motivos; el primero que sólo cuando alcanza cierta concentración crítica de gas en la película se observa un cambio en el voltaje explicando que sea de manera abrupta, esto puede deberse al pequeño espesor de la película o a la pequeña cantidad de ppm que se está empleando en el experimento. Cabe señalar que otros estudios de sensores de gas orgánicos utilizan espesores mayores de película o concentraciones mucho más altas de gas (7000 ppm), por lo que sus cambios son más llamativos [14].

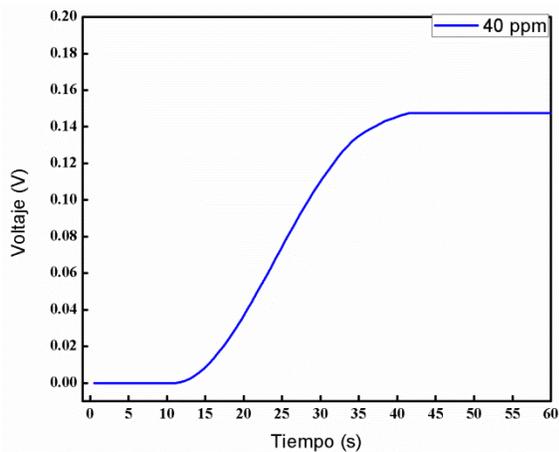
La principal diferencia con las películas del experimento pasado es la presencia del Zinc en el centro de la porfirina por lo que se espera que las mediciones sean diferentes las películas de H<sub>2</sub>TPP. A continuación se muestran las gráficas de voltaje en función del tiempo para la película de ZnTPP a diferentes concentraciones de dióxido de nitrógeno.



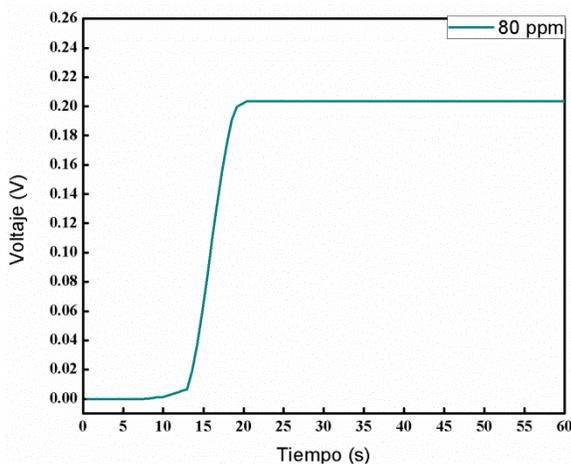
**Gráfica No. 13.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película ZnTPP con todas las concentraciones de  $\text{NO}_2$  a la que fue expuesta.



**Gráfica No. 14.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película ZnTPP expuesta a 20 ppm de  $\text{NO}_2$ .



**Gráfica No. 15.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película ZnTPP expuesta a 40 ppm de  $\text{NO}_2$ .



**Gráfica No. 16.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película ZnTPP expuesta a 80 ppm de  $\text{NO}_2$ .

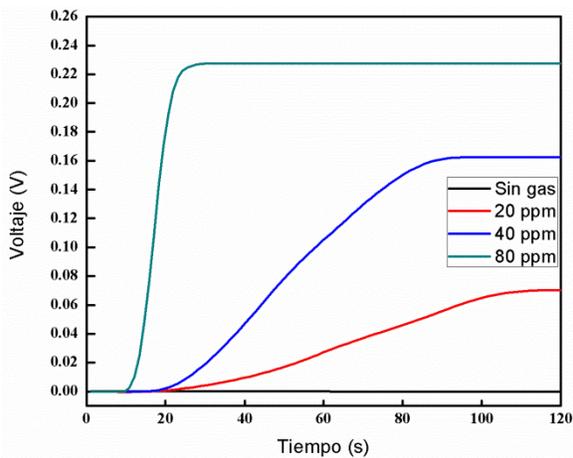
En la **gráfica No. 13**, se muestran todas las mediciones que se realizaron sobre la película de ZnTPP, en la cual se aprecia la diferencia en la magnitud y la forma del cambio que presenta el voltaje al momento de ser expuesta a diferentes concentraciones de  $\text{NO}_2$ .

En la **gráfica No. 14**, se observa que cuando la película de ZnTPP es expuesta a 20 ppm de  $\text{NO}_2$  existe un tiempo muerto de 20 s, además de que el cambio en el voltaje es suave, ya que a los 90 s de interacción llega a un valor de 0.09 V, y a este tiempo, el sistema parece aún no haber llegado a un equilibrio.

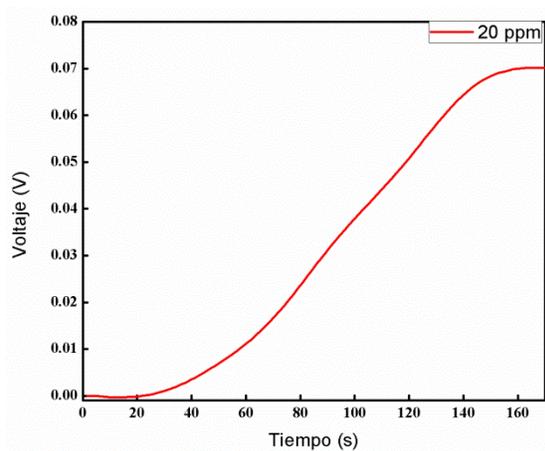
La **gráfica No. 15**, muestra que la película de ZnTPP al ser expuesta a 40 ppm de gas, presenta un tiempo muerto de 12 s, además de que el cambio en el voltaje sigue siendo suave, sin embargo este es más rápido y se aprecia que llega a un valor de saturación a los 40 s que corresponde a 0.15 V, casi el doble al cambio observado en la **gráfica No. 14**.

Finalmente, la **gráfica No. 16**, la película presenta un tiempo muerto de 10 s, mientras que la diferencia se da de manera abrupta, tardando 10 s en llegar al voltaje máximo, pero esta diferencia es ligeramente mayor (0.21 V) a la que se muestra en la **gráfica No. 15**. Es interesante observar que al igual que las películas de H<sub>2</sub>TPP, las películas de ZnTPP siguen el mismo comportamiento de a mayor concentración de NO<sub>2</sub>, mayor cambio de voltaje se obtiene. Además de que a mayor concentración de gas, el tiempo muerto parece ir disminuyendo. Todo esto se puede deber a que es la misma porfirina “base” y el único cambio es el zinc que se encuentra en el centro del macrociclo, por lo que se puede pensar que el metal afecta en el cambio del voltaje haciendo que no sea tan grande como en el caso de la porfirina sin metal. Así entonces, la película de ZnTPP puede servir como sensor químico a NO<sub>2</sub>, sin embargo sus valores de saturación no llegan a superar a su similar sin metal, la película de H<sub>2</sub>TPP a pesar de que sus tiempos de respuesta son mayores.

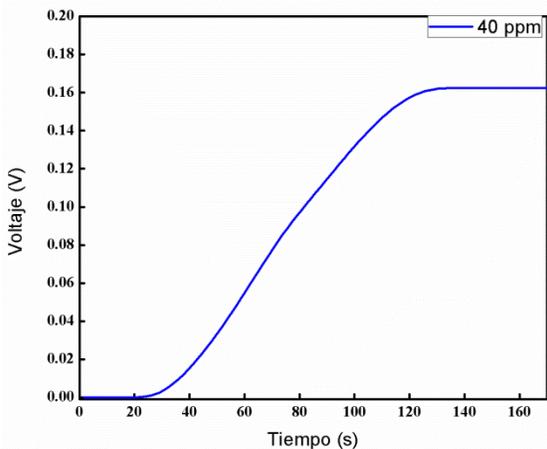
Teniendo una idea del comportamiento de las porfirinas comerciales frente al gas, se hicieron los experimentos para las porfirinas de nueva síntesis. A continuación, se muestran las gráficas de voltaje en función del tiempo para la película de M1 a diferentes concentraciones de dióxido de nitrógeno.



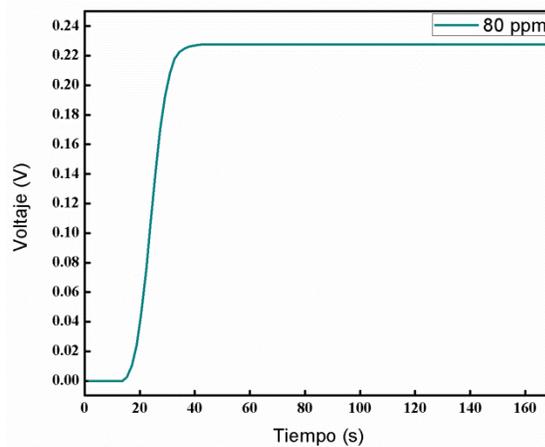
**Gráfica No. 17.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película M1 con todas las concentraciones de NO<sub>2</sub> a la que fue expuesta.



**Gráfica No. 18.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película M1 expuesta a 20 ppm de NO<sub>2</sub>.



**Gráfica No. 19.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película M1 expuesta a 40 ppm de NO<sub>2</sub>.



**Gráfica No. 20.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película M1 expuesta a 80 ppm de NO<sub>2</sub>.

En la **gráfica No. 17**, se muestran todas las mediciones que se realizaron sobre la película de M1, en la cual se aprecia la diferencia en la magnitud y la forma del cambio que presenta el voltaje al momento de ser expuesta a diferentes concentraciones de NO<sub>2</sub>.

La **gráfica No. 18** presenta el cambio en el voltaje de la película M1 cuando fue expuesta a 20 ppm de NO<sub>2</sub>, se observa un tiempo muerto de 20 s, además el cambio es lento y gradual, ya que

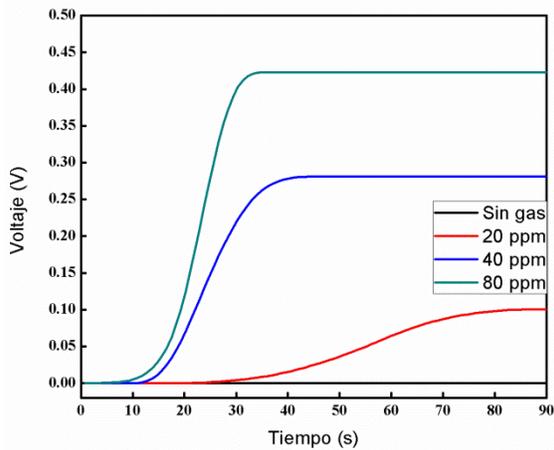
alcanza un equilibrio hasta los 150 s, en donde se vuelve constante, siendo el voltaje máximo de 0.07 V.

En el caso de la **gráfica No. 19**, cabe señalar que existe un tiempo muerto de 23 s, tiempo que tarda en observarse un cambio gradual en el voltaje, dicho cambio dura 80 s y alcanza los 0.16 V, resultando ser un poco más del doble en el obtenido en la **gráfica No. 18**, además se mantiene constante una vez alcanzado el punto máximo a los 120 s.

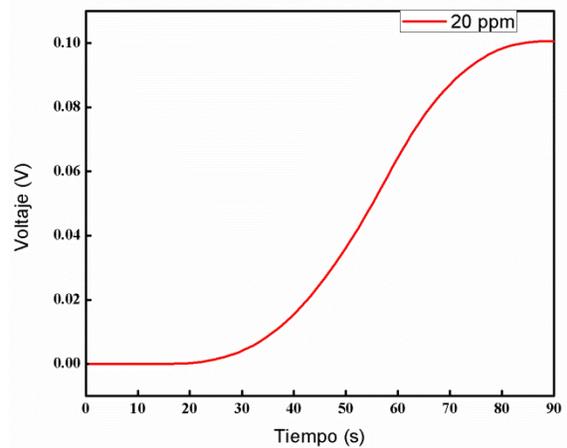
Finalmente, en la **gráfica No. 20**, se sigue observando un tiempo muerto, que en este caso es de 17 s, tiempo en donde se da un cambio abrupto en el voltaje durando 13 s, sin embargo, el valor máximo alcanzado de 0.23 V, que corresponde a tres veces el obtenido en el experimento de la **gráfica No. 18**.

Estos resultados muestran que las películas de M1, tiene una buena respuesta en valor de voltaje al exponerse al gas, ya que éste crece cuando la concentración aumenta, haciéndola una buena candidata como sensor químico de NO<sub>2</sub>, sin embargo la existencia de los tiempos muertos hace que la medición sea lenta en una aplicación real. Por otro lado los cambios en el voltaje no son tan grandes como los que se dan en la película de H<sub>2</sub>TPP. Estructuralmente hablando la diferencia de la M1 con la H<sub>2</sub>TPP, son los ligantes, por lo que se puede pensar que ellos son los causantes de que el cambio en el voltaje no sea tan grande posiblemente debido a un bajo ordenamiento que evita un traslape orbital que favorezca la migración de carga.

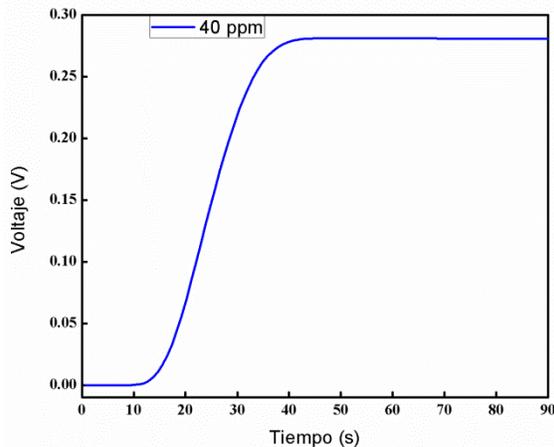
A continuación las gráficas de voltaje en función del tiempo para la película de M1Cu a diferentes concentraciones de dióxido de nitrógeno.



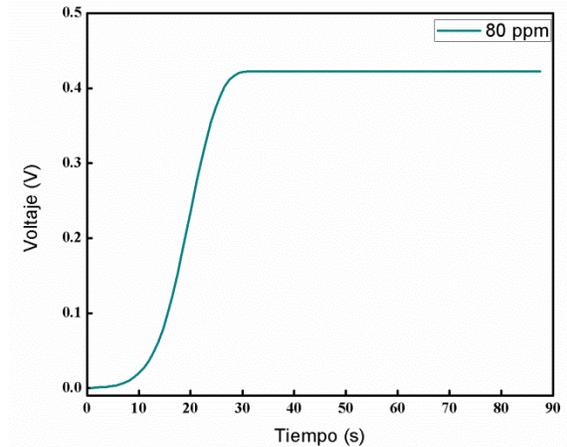
**Gráfica No. 21.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película M1Cu con todas las concentraciones de  $\text{NO}_2$  a la que fue expuesta.



**Gráfica No. 22.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película M1Cu expuesta a 20 ppm de  $\text{NO}_2$ .



**Gráfica No. 23.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película M1Cu expuesta a 40 ppm de  $\text{NO}_2$ .



**Gráfica No. 24.** Gráfica de V vs t, obtenido para la película M1Cu expuesta a 80 ppm de  $\text{NO}_2$ .

En la **gráfica No. 21**, se muestran todas las mediciones que se realizaron sobre la película de M1, en la cual se aprecia la diferencia en la magnitud y la forma del cambio que presenta el voltaje al momento de ser expuesta a diferentes concentraciones de  $\text{NO}_2$ .

La **gráfica No. 22** presenta el cambio en el voltaje de la película M1Cu cuando fue expuesta a 20 ppm de  $\text{NO}_2$ , se observa un tiempo muerto de 20 s, además el cambio es lento y gradual ya que a los 80 s es cuando alcanza la saturación llegando a 0.10 V en donde se vuelve constante.

En el caso de la **gráfica No. 23**, cabe señalar que existe un tiempo muerto de 12 s, tiempo que tarda en observarse un cambio gradual y más rápido en el voltaje, dicho cambio dura 30 s y alcanza los 0.27 V, resultando ser un casi el triple en el obtenido en la **gráfica No. 22**, además se mantiene constante una vez alcanzado el punto máximo a los 38 s.

Finalmente, en la **gráfica No. 24**, se sigue observando un tiempo muerto, que en este caso es de 5 s, tiempo en donde se da un cambio abrupto en el voltaje durando 15 s, llegando a la saturación a los 20 s en donde se vuelve constante, el valor máximo alcanzado de 0.42 V, que corresponde a cuatro veces el obtenido en el experimento de la **gráfica No. 22**

Estos resultados muestran que las películas de M1Cu, tiene una buena respuesta en valor de voltaje al exponerse al gas, ya que éste crece cuando la concentración aumenta, haciéndola una buena candidata como sensor químico de NO<sub>2</sub>. Cabe señalar que a las concentraciones el tiempo de respuesta es malo, pero mejora sustancialmente al aumentar la concentración del gas. Tal vez se debe a que el mismo gas interfiere cuando se hace la medición y sólo cuando alcanza cierta concentración es cuando se observa cambio en el voltaje explicando que sea de manera abrupta. Por otro lado los cambios en el voltaje son un poco mayores a los que se dan en si similar comercial con metal ZnTPP, (debería ser CuTPP sin embargo la porfirina no se tuvo a tiempo para pruebas, por lo que se utilizó la que se tenía disponible en el laboratorio). Estructuralmente hablando la diferencia de la M1Cu con la ZnTPP, es el centro metálico y los ligantes, por lo que estas dos variantes son las que afectan en la medición del voltaje de la película, sabiendo que los ligantes hacen que el cambio en el voltaje sea pequeño como se vio en los experimentos de la porfirina M1, se puede intuir que el centro metálico juega un papel muy importante ya que hace que el voltaje para la M1Cu sea más grande en comparación con la ZnTPP, aunque en ambos casos fueron menores a la porfirina sin metal original.

Para tener una idea más clara sobre las diferencias de voltaje y la velocidad con la que ocurre en las películas al ser expuestas a NO<sub>2</sub> se hizo la siguiente tabla:

**Tabla No. 12** Comparación del  $\Delta V$  y V/s en las películas de porfirina.

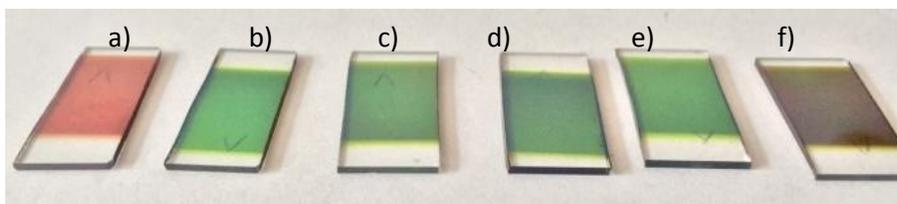
	20 ppm ( $\Delta V$ )	20 ppm (V/s)	40 ppm ( $\Delta V$ )	40 ppm (V/s)	80 ppm ( $\Delta V$ )	80 ppm (V/s)
H <sub>2</sub> TPP	0.055	$6.52 \times 10^{-4}$	0.35	$4.34 \times 10^{-2}$	0.87	$8.43 \times 10^{-2}$
ZnTPP	0.09	$2.83 \times 10^{-3}$	0.15	$7.41 \times 10^{-3}$	0.21	$3.60 \times 10^{-2}$
M1	0.07	$4.52 \times 10^{-4}$	0.16	$2.83 \times 10^{-3}$	0.23	$2.29 \times 10^{-2}$
M1Cu	0.10	$2.81 \times 10^{-3}$	0.27	$1.53 \times 10^{-2}$	0.43	$3.09 \times 10^{-2}$

En la **tabla No. 12**, se muestra la existencia de una correlación entre la concentración de NO<sub>2</sub> con el cambio en el voltaje, ya que a mayor concentración de gas, el cambio de voltaje es más grande, aunque no igual en las películas comerciales o de nueva síntesis, los cambios más significativos se observan en las películas H<sub>2</sub>TPP y M1Cu. Por otro lado, la velocidad con lo que ocurre este cambio en el voltaje, de manera general presenta el mismo comportamiento ya que a mayor concentración de gas, el cambio es más rápido. Esto puede deberse a varias cosas, por ejemplo las estructuras químicas de las porfirinas, los centros metálicos, las características físicas de las películas, es por ello que se está haciendo una caracterización de las películas antes y después de ser expuestas al gas.

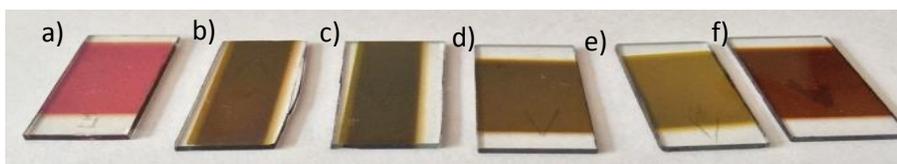
## **Análisis del cambio en la morfología de las películas**

### **1. Color de las películas de porfirina**

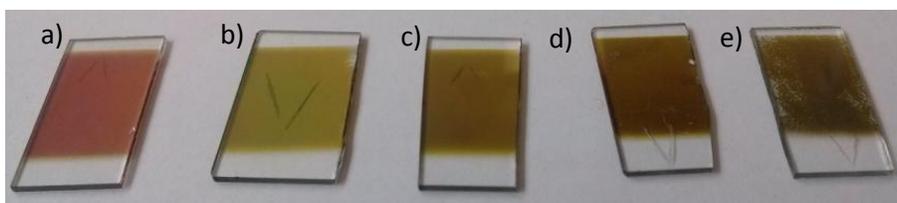
Posterior al análisis de voltaje vs tiempo, se procedió a hacer un estudio similar ahora de las películas después de haber sido expuestas al gas para determinar cambios en su morfología, las cuales parecían evidentes dados los cambios en el color de las películas como se observan en las **figura No. 25 a 28**.



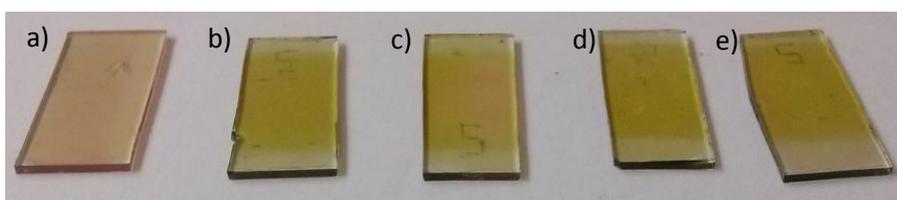
**Figura No 25.** Imagen de la película de H<sub>2</sub>TPP después de haber sido expuesta a NO<sub>2</sub> a) sin gas, b) 20 ppm, c) 40 ppm, d) 60 ppm, e) 80 ppm y f) 100 ppm



**Figura No. 26.** Imagen de la película de ZnTPP después de haber sido expuesta a NO<sub>2</sub> a) sin gas, b) 20 ppm, c) 40 ppm, d) 60 ppm, e) 80 ppm y f) 100 ppm



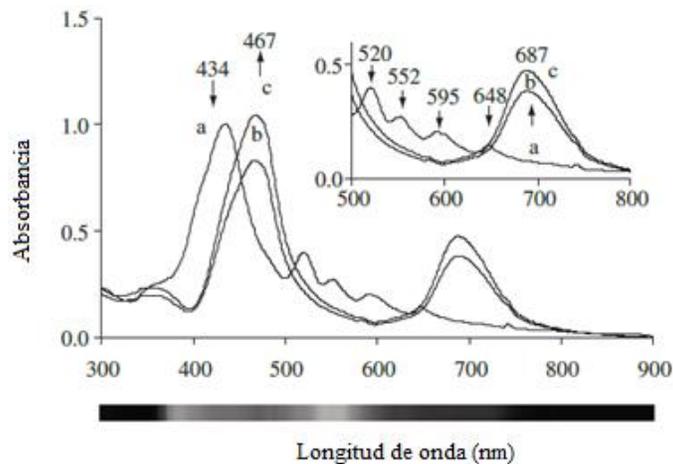
**Figura No. 27.** Imagen de la película de M1 después de haber sido expuesta a NO<sub>2</sub> a) sin gas, b) 20 ppm, c) 40 ppm, d) 60 ppm y e) 80 ppm



**Figura No. 28.** Imagen de la película de M1Cu después de haber sido expuesta a NO<sub>2</sub> a) sin gas, b) 20 ppm, c) 40 ppm, d) 60 ppm y e) 80 ppm

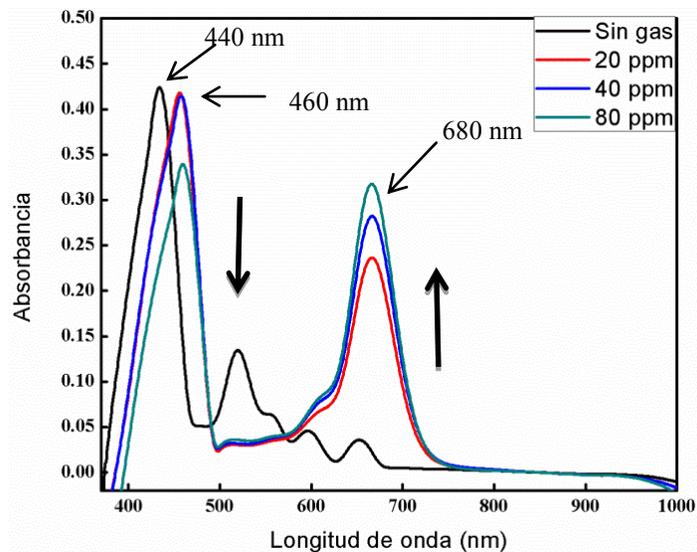
## 2. UV-Vis en presencia de NO<sub>2</sub>

Esta prueba se realizó después de que las películas fueron expuestas al dióxido de nitrógeno, ya que de acuerdo con la literatura [14], existiría un cambio en el espectro UV-Vis obtenido para la película original. Además de que el estudio resulto ser obvio y necesario. Para el análisis es necesario retomar la **figura No. 10**.



**Figura No. 10.** Espectro UV-Vis del compuesto H<sub>2</sub>TPP; **a** antes de ser expuesta a NO<sub>2</sub>, **b** y **c** después de ser expuesto a NO<sub>2</sub> [14].

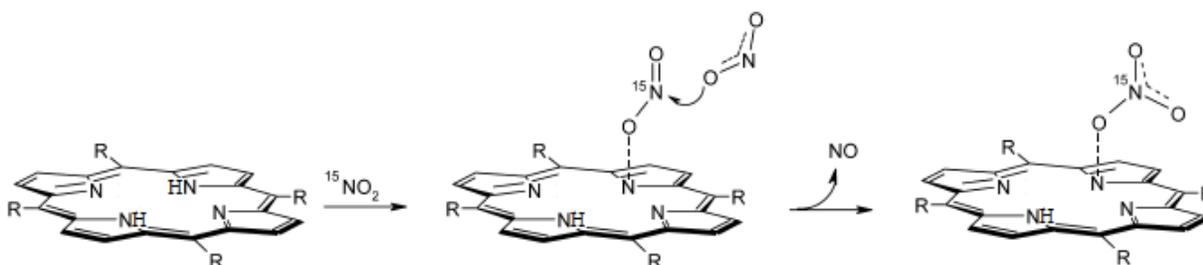
Análisis óptico de la película de porfirina H<sub>2</sub>TPP después de exponerse a NO<sub>2</sub>.



**Gráfica No. 25.** Espectro UV-Vis de la película de H<sub>2</sub>TPP expuesta a diferentes concentraciones de NO<sub>2</sub>.

Al comparar la **figura No. 10** con la **gráfica No. 25** se confirman los cambios que sufre el espectro UV-Vis de la película de H<sub>2</sub>TPP después de ser expuesta a varias concentraciones de NO<sub>2</sub>. De manera general se observa una disminución en la intensidad de la banda de Soret, la cual sigue disminuyendo al aumentar la concentración de gas, con un ligero desplazamiento batocrómico, además se observa la desaparición de las bandas Q y el surgimiento de una nueva señal a 680 nm, la cual aumenta cuando la concentración de gas a la que es expuesta aumenta.

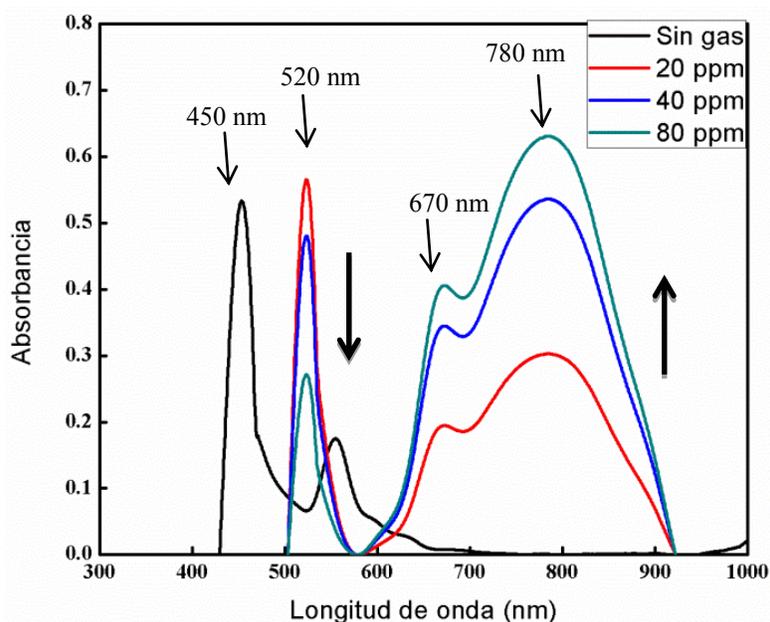
La aparición de esta nueva banda se puede deber a la presencia del NO<sub>2</sub> adsorbido en la película de H<sub>2</sub>TPP. El **mecanismo No. 1** presenta una propuesta de mecanismo para la reacción entre la porfirina H<sub>2</sub>TPP y el NO<sub>2</sub>.



**Mecanismo No. 1.** Posible arreglo estructural que toma la porfirina H<sub>2</sub>TPP después de ser expuesta a NO<sub>2</sub> [25].

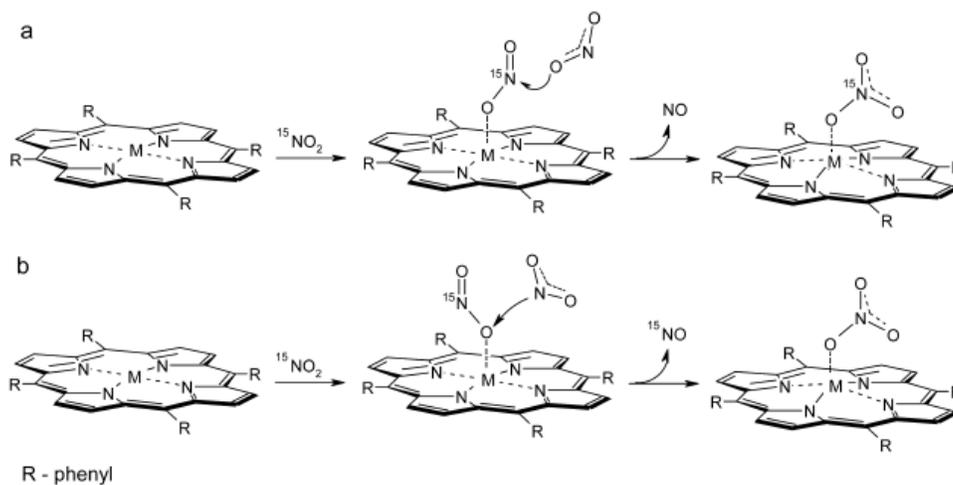
Análisis óptico de la película de porfirina ZnTPP después de exponerse a NO<sub>2</sub>.

En la **gráfica No. 26** se observan los mismos cambios en el espectro UV-Vis en la película de ZnTPP de la **gráfica No. 25**. El desplazamiento de la banda de Soret, su disminución en su intensidad conforme aumenta la concentración de NO<sub>2</sub>, además de la desaparición de la banda Q. Como en el caso de la película de H<sub>2</sub>TPP hay un pico en 670 nm, sin embargo aquí aparece como un hombro de una señal más grande que aparece a 780 nm. Ya que la única diferencia entre la H<sub>2</sub>TPP y la ZnTPP es la presencia del Zn, este cambio en el UV-Vis se puede deber al zinc.



**Gráfica No. 26.** Espectro UV-Vis de la película de ZnTPP expuesta a diferentes concentraciones de  $\text{NO}_2$ .

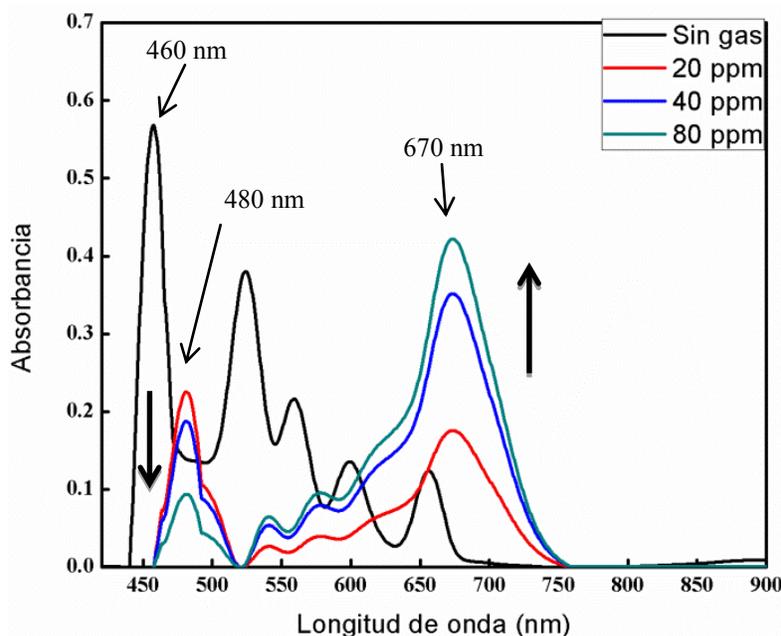
El **mecanismo No. 2** muestra dos opciones de reacción que se pueden llevar a cabo entre una metaloporfirina y el  $\text{NO}_2$ , en donde la presencia del metal, en este caso el Zn, es el posible causante de que aparezca el pico en 780 nm.



**Mecanismo No. 2.** Posibles mecanismos de reacción que toma una metaloporfirina después de ser expuesta a  $\text{NO}_2$

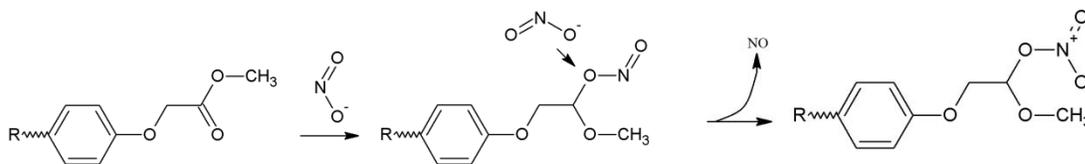
[25]

Análisis óptico de la película de porfirina M1 después de exponerse a  $\text{NO}_2$ .



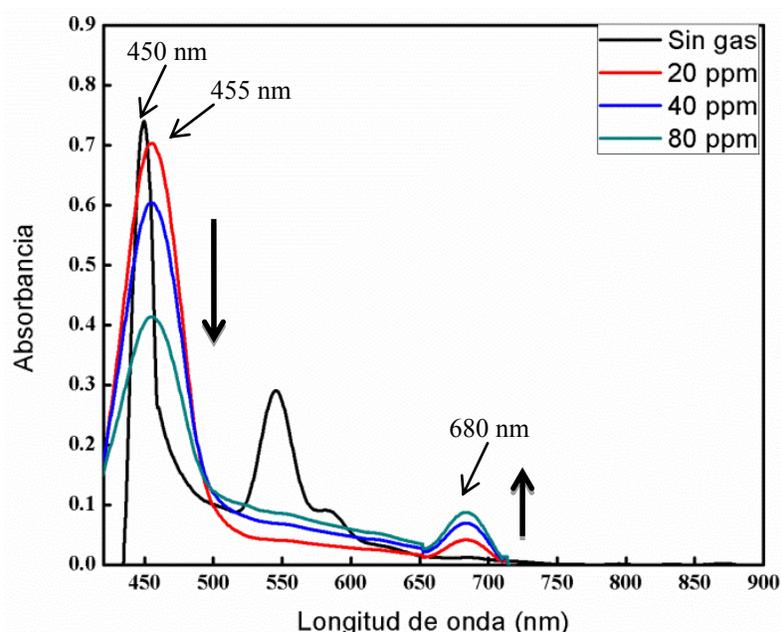
**Gráfica No. 27.** Espectro UV-Vis de la película de M1 expuesta a diferentes concentraciones de  $\text{NO}_2$ .

En la **gráfica No. 27**, al igual que las **gráficas No. 25** y **No. 26**, se muestra una disminución en la intensidad de la banda de Soret conforme aumenta la concentración de gas a la que es expuesta, con un corrimiento batocrómico, la desaparición de las bandas Q y el surgimiento de una nueva señal a 670 nm, la cual aumenta cuando aumenta la concentración de gas. Retomando la **figura No. 10** y la **gráfica No. 25**, se aprecia el mismo comportamiento de la  $\text{H}_2\text{TPP}$ , por lo que la aparición de la señal en 670 nm es muy posiblemente es debida a la presencia del  $\text{NO}_2$ . Por lo que es probable que el **mecanismo No.1** se esté llevando a cabo durante la exposición al gas. Además la diferencia entre la M1 y la  $\text{H}_2\text{TPP}$  son los ligantes, los cuales pueden proporcionar más sitios de interacción entre la porfirina y el gas. El **mecanismo No. 3** propone un mecanismo de reacción entre el gas y el ligante de la porfirina M1, en donde solamente se toma en cuenta un oxígeno, sin embargo podría ocurrir en cualquiera de los oxígenos presentes.



**Mecanismo No. 3.** Posible mecanismo entre el ligante de la porfirina M1 y el NO<sub>2</sub>.

Análisis óptico de la película de porfirina M1Cu después de exponerse a NO<sub>2</sub>.



**Gráfica No. 28.** Espectro UV-Vis de la película de M1Cu expuesta a diferentes concentraciones de NO<sub>2</sub>

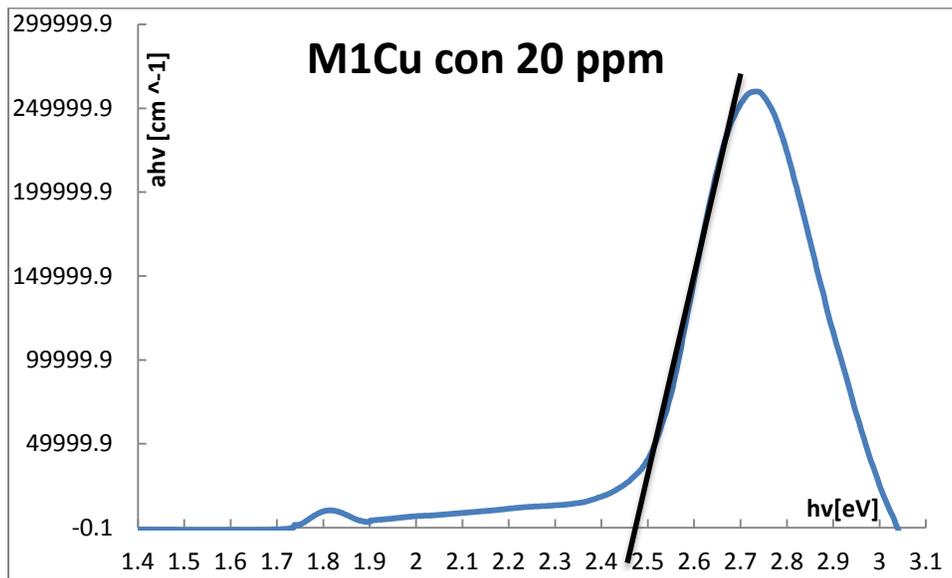
Era de esperar que la **gráfica No. 28** presentara el mismo comportamiento que las películas anteriores (**gráficas No. 25 - 27**) ya que la banda de Soret disminuye su intensidad al aumentar la concentración de gas, además de sufrir un ligero desplazamiento batocrómico y las bandas Q desaparecen. A 680 nm aparece la banda de absorción que puede ser provocada por la presencia del NO<sub>2</sub> en la película, el hecho de que son pequeñas puede deberse a que la película tiene Cu como centro metálico, haciendo que se vea disminuida o tal vez se deba a que la película fue desgastada durante su exposición al gas, y por lo tanto no queda material suficiente para ser detectado por el equipo de UV-Vis. Esta última explicación es la más viable ya que como se

muestra en la **figura No. 28** se logra ver un ligero tono verdoso en las películas de M1Cu. Los **mecanismos No. 2 y 3** son los que puedan dar una explicación de hacia donde se podría llevar un enlace con el  $\text{NO}_2$  y la porfirina de M1Cu

Todos estos resultados muestran en general una tendencia a la reportada en la literatura [12, 14, 15 y 25] en donde el proceso de adsorción de gas en películas de porfirina, provoca un desplazamiento batocrómico de las bandas de Soret con un decremento mientras aumenta la concentración de gas a la que es expuesta, la desaparición de las bandas Q y la aparición de una banda alrededor de 670 nm, que muy probablemente se debe a la presencia de  $\text{NO}_2$ , las películas de ZnTPP y de M1Cu mostraron tener cambios en su espectro UV-Vis después de ser expuestas al gas, muy probablemente debido a la presencia del metal dentro del macrociclo, ya que modifican el mecanismo de reacción que se propone.

### 3. Determinación de la brecha óptica a través del espectro UV-Vis.

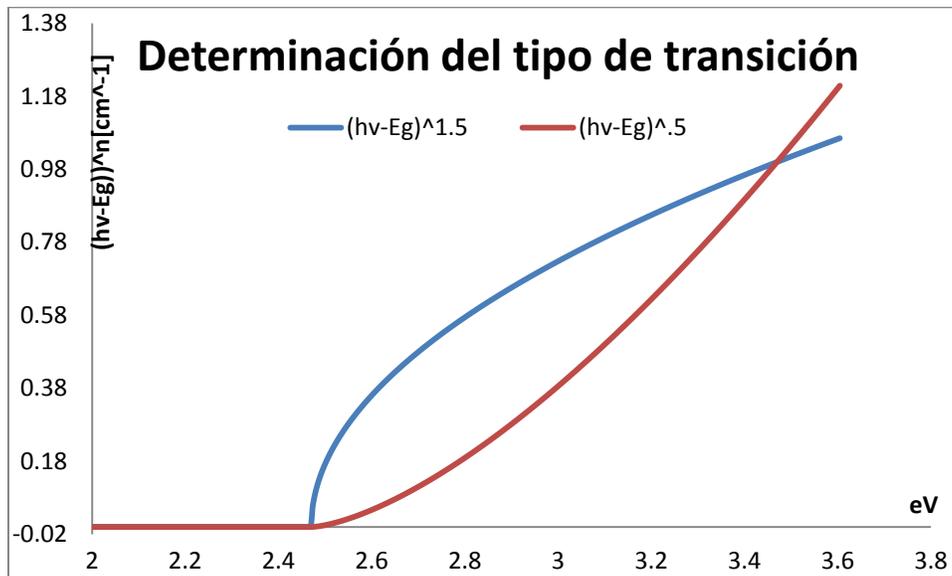
La **gráfica No. 29** muestra la curva obtenida para una de las películas.



**Gráfica No. 29.**  $ah\nu$  vs  $h\nu$ . Aplicado a la película de M1Cu después de haber sido expuesta a 20 ppm de  $\text{NO}_2$ .

A partir de la **gráfica No. 29**, se puede obtener el valor de la brecha óptica, como se mencionó en la metodología se extrapola el punto donde comienza el pico que corresponde a la nueva banda que se genera cuando la película es expuesta al NO<sub>2</sub>, que para la película de M1Cu, resultando un valor de 2.48 eV.

Además para determinar a qué tipo de transición electrónica correspondía se hicieron las gráficas con todos los valores permitidos para  $\eta$  de la **Ec. No. 2**. La **gráfica No. 30** muestra las dos mejores curvas obtenidas para la película de M1Cu después de ser expuesta a 20 ppm de gas.



**Gráfica No. 30.**  $(hv-Eg)^n$  vs  $h\nu$ . Aplicado a la película de M1Cu después de haber sido expuesta a 20 ppm de NO<sub>2</sub>.

La **gráfica No. 30**. Muestra que el valor de  $\eta$  que mejor se ajusta a una recta es  $\eta = \frac{1}{2}$  (0.5), lo que corresponde a una transición electrónica directa de acuerdo con el modelo de Tauc.

A continuación se muestran (**tabla No. 13**) todos los valores de la brecha óptica que se obtuvieron para todas las películas a las diferentes concentraciones a las que fueron expuestas.

**Tabla No. 13** Brechas ópticas para las películas de porfirinas utilizadas en este trabajo

	Sin gas eV	20 ppm eV	40 ppm eV	80 ppm eV
H2TPP	2.60	2.50	2.50	2.50
ZnTPP	2.60	2.20	2.15	2.10
M1	2.60	2.40	2.38	2.35
M1Cu	2.70	2.48	2.45	2.40

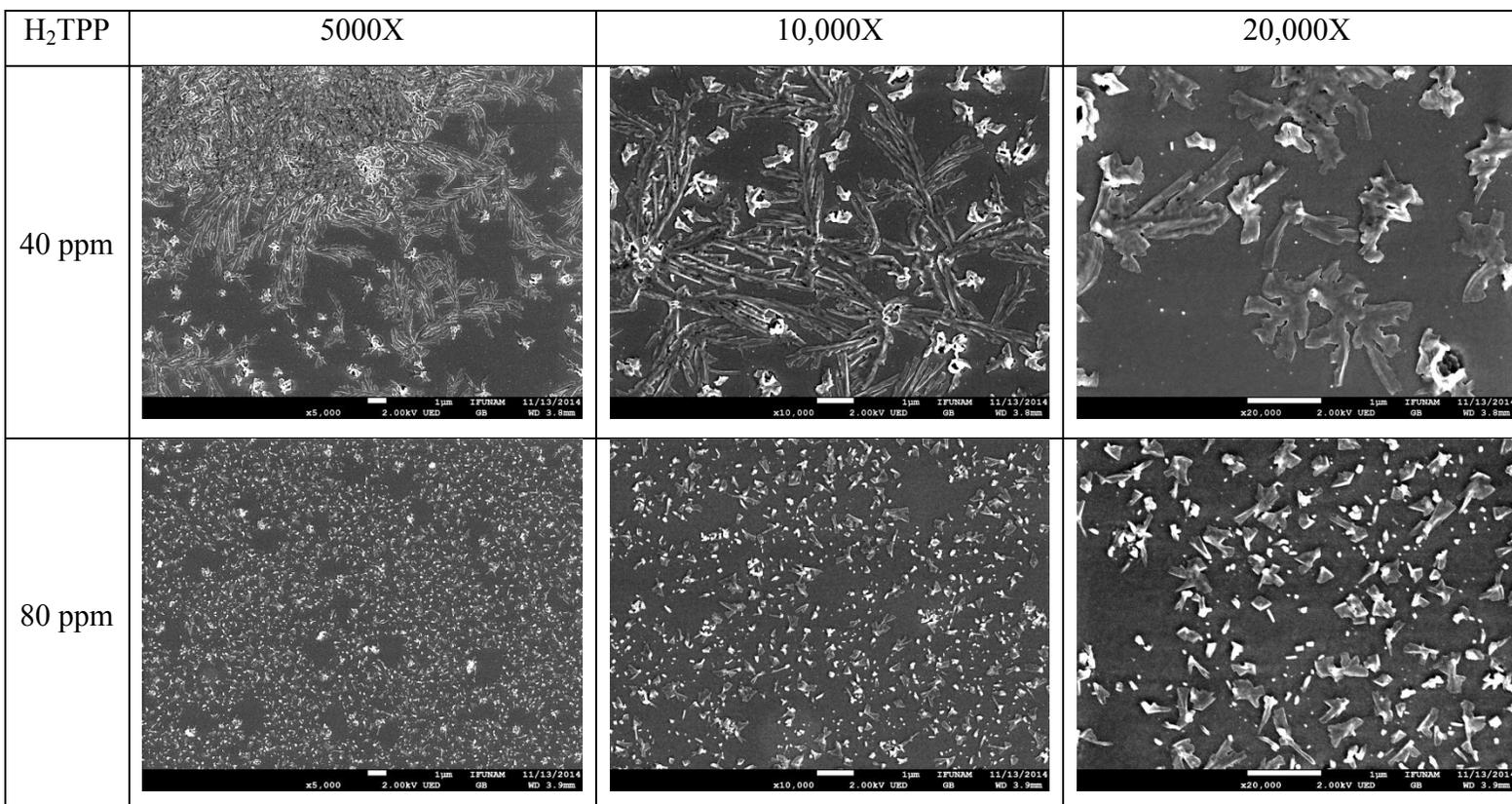
La **tabla No. 13** resume todas las brechas ópticas obtenidas, cabe señalar que el valor que se obtiene para las películas que no han sido expuestas al gas son en su mayoría de 2.6 eV, valor muy cercano al valor típico reportado para los semiconductores orgánicos (2.5 eV [27]), además se observa que después de la exposición al gas, las brechas se ven ligeramente disminuidas, lo cual indica que hay una mejor conducción después de la exposición, reforzando los resultados de las pruebas de voltaje.

Por otro lado al hacer el análisis para determinar el tipo de transición que se da, resulto que todas las películas respondían de la misma forma ajustándose al modelo de Tauc correspondiente a  $\eta = \frac{1}{2}$ , haciendo que las transiciones que se presentan en las películas después de ser expuestas al gas corresponden a transiciones directas.

#### 4. Microscopia Electrónica de Barrido y Análisis por Dispersión de Energía

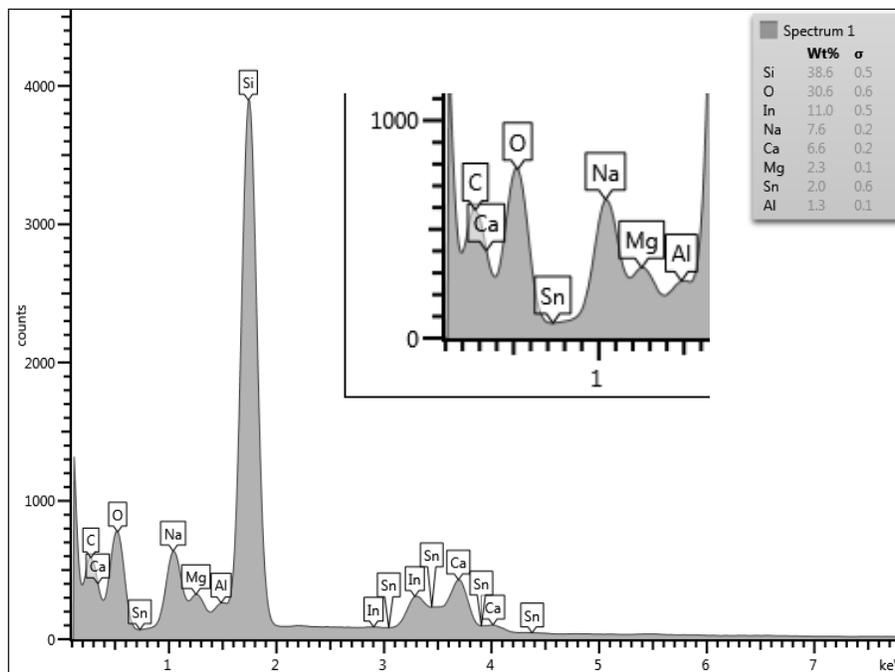
A continuación, se muestran las superficies de las películas después de haber sido expuestas al gas empleando microscopia electrónica de barrido.

**Tabla No. 14.** SEM de la película H<sub>2</sub>TPP sobre ITO después de haber sido expuesta al NO<sub>2</sub> a diferentes magnificaciones.



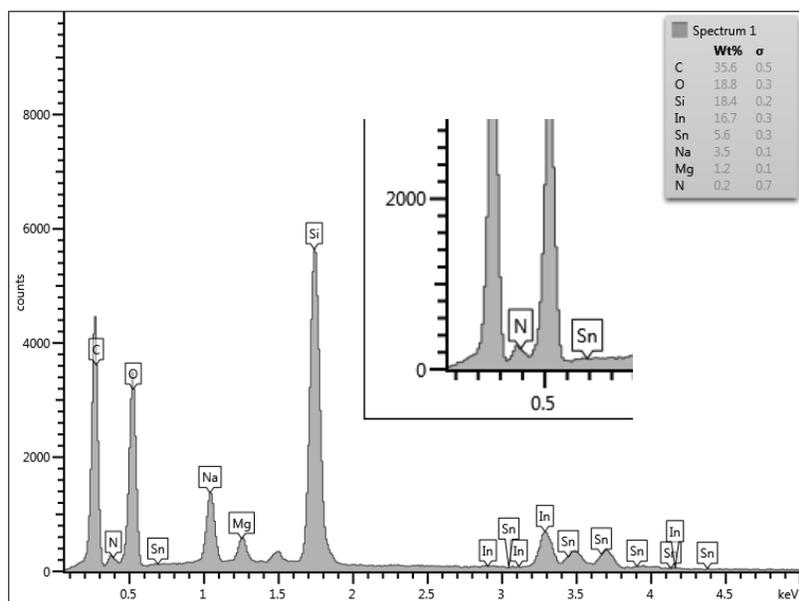
La **tabla No. 14** muestra el cambio en la morfología en la película de H<sub>2</sub>TPP es asombroso. En la película que fue expuesta a una concentración de 40 ppm de NO<sub>2</sub>, presenta una especie de crecimiento cristalino distribuido aleatoriamente sobre la superficie de la película.

Sin embargo, la película expuesta a 80 ppm, muestra estructuras similares aunque de menor tamaño, como si hubieran sido fragmentadas. Para determinar qué tipo de elementos estaban presentes en estos cristales, se hizo un estudio comparativo de EDS. A continuación se muestran los espectros elementales de cada muestra antes y después de haber sido expuesta a  $\text{NO}_2$ .



**Figura No. 29.** EDS de la película  $\text{H}_2\text{TPP}$  antes de ser expuesta a  $\text{NO}_2$ .

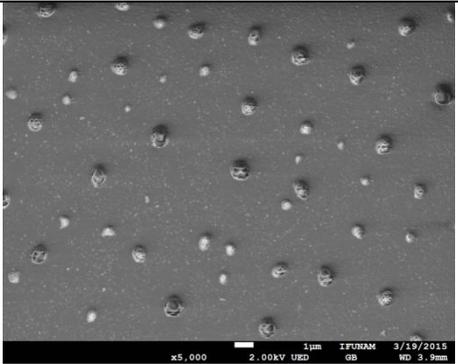
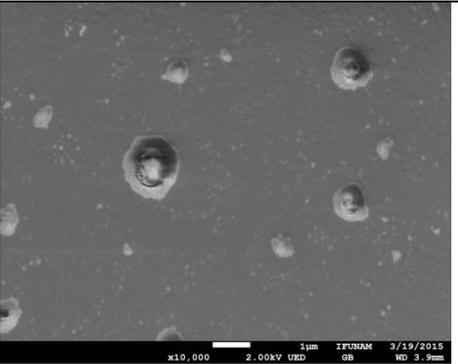
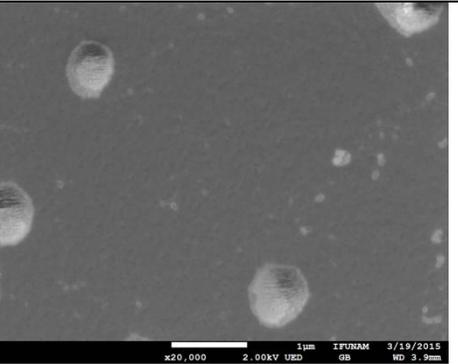
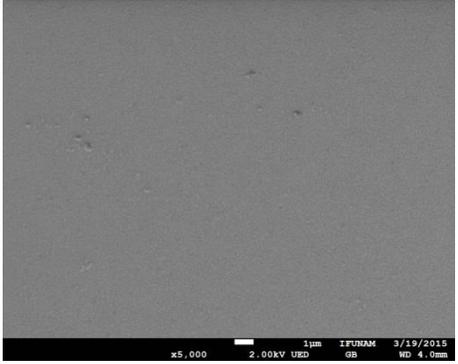
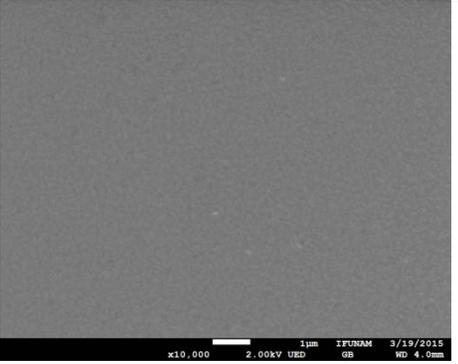
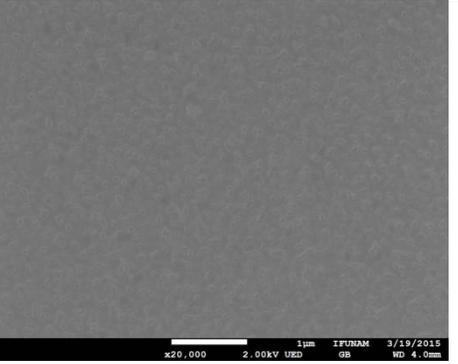
La **figura No. 29** muestra los diversos elementos presentes en la muestra antes de ser expuesta a  $\text{NO}_2$ , por ejemplo aparecen los elementos correspondientes al sustrato más gruesos en este caso es el vidrio, siendo silicio, magnesio, aluminio, calcio y sodio, además aparecen los elementos que corresponden al ITO, indio, estaño y oxígeno, para la porfirina se observa la aparición del carbón, ya que son los elementos de mayor abundancia dentro del macrociclo.



**Figura No. 30.** EDS de una de las partículas de la película de H<sub>2</sub>TPP después de haber sido expuesta a 80 ppm de NO<sub>2</sub>.

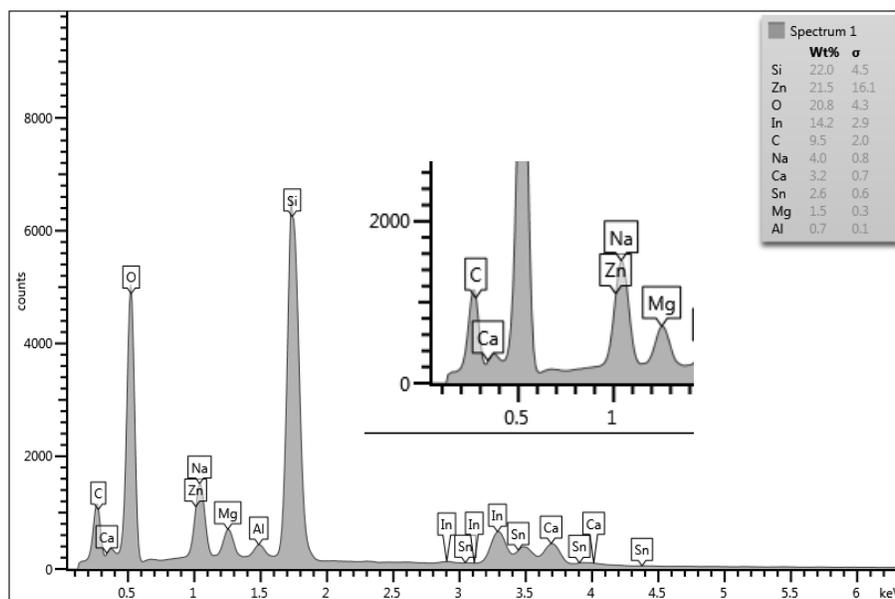
Utilizando la técnica de EDS se analizaron las partículas que se formaron en la película de H<sub>2</sub>TPP después de su exposición a 80 ppm de gas, en la **figura No. 30** se aparecen los elementos correspondientes al vidrio, siendo silicio, magnesio, aluminio, calcio y sodio, además aparecen los elementos que componen al ITO, indio, estaño y oxígeno, para la porfirina se observa la presencia del carbón, además de todo esto aparece la señal que corresponde al nitrógeno y aumenta significativamente la cantidad de oxígeno presente en la muestra al compararlo con la **figura No. 29**, todo esto indica la presencia de N y O en las partículas por lo que se puede pensar que hay gas absorbido en la película.

**Tabla No. 15.** SEM de la película de ZnTPP sobre ITO después de haber sido expuesta a NO<sub>2</sub>

ZnTPP	5000X	10,000X	20,000X
40 ppm			
80 ppm			

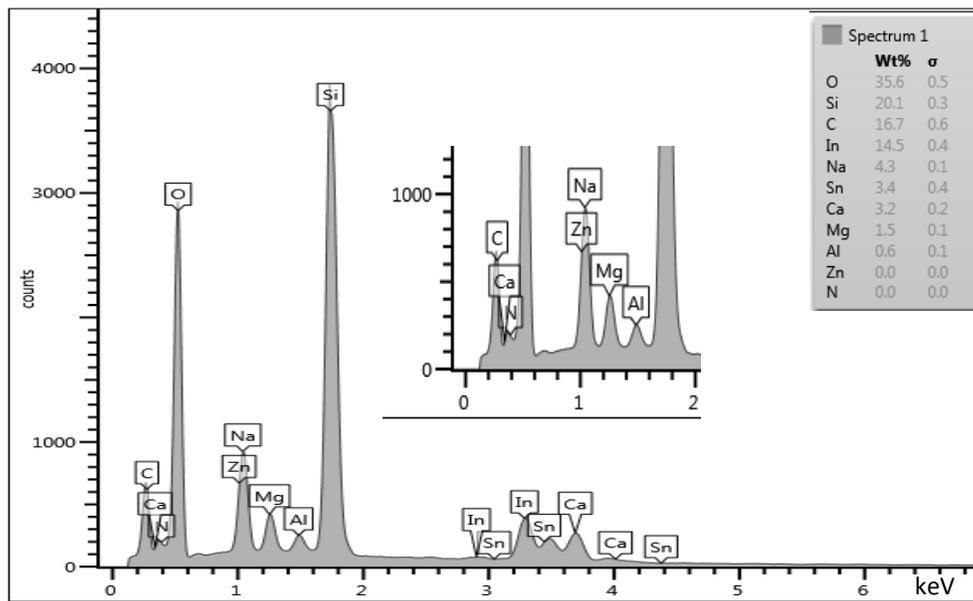
La **tabla No. 15** muestra a la película de ZnTPP después de ser expuesta a una concentración de 40 ppm de NO<sub>2</sub> en donde forma una especie de cúmulos cuyos tamaños oscilan entre 0.5 y 1.0 micra. Estas estructuras pueden deberse a la adsorción de NO<sub>2</sub>, como se vio en la película de H<sub>2</sub>TPP, mientras que a una concentración de 80 ppm la película no muestra cambios aparentes por la exposición al gas.

En base a los resultados en el análisis EDS para la película de H<sub>2</sub>TPP se decidió hacer el mismo análisis para la película de ZnTPP y así corroborar que hubo una adsorción de NO<sub>2</sub>. A continuación se muestran los espectros de EDS de la película de ZnTPP antes y después de ser expuesta al gas.



**Figura No. 31.** EDS de la película ZnTPP antes de ser expuesta al NO<sub>2</sub>.

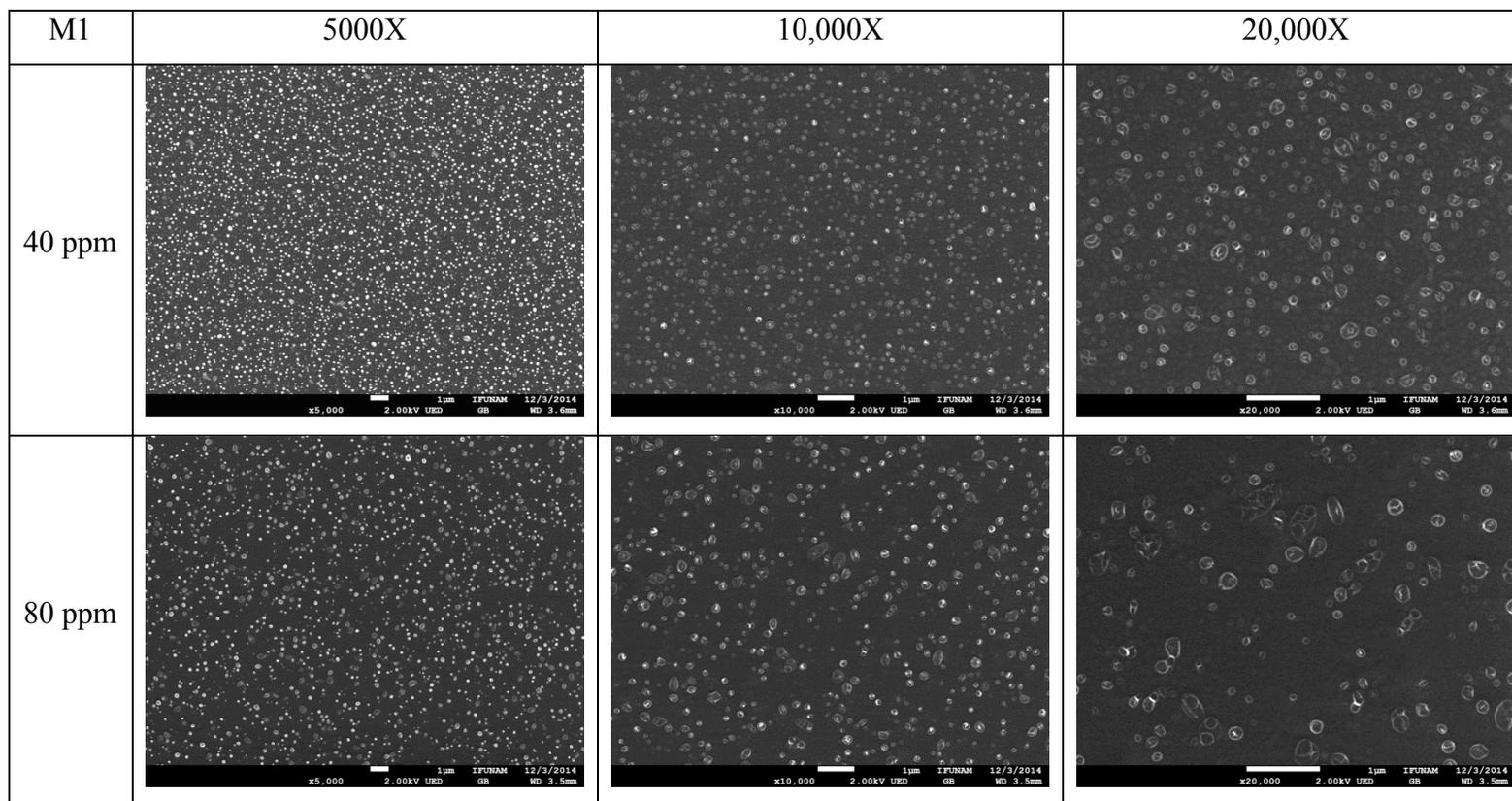
La **figura No. 31** muestra los diversos elementos presentes en la película de ZnTPP antes de ser expuesta a NO<sub>2</sub>, al igual que el análisis a la película de H<sub>2</sub>TPP, aparecen los elementos correspondientes al sustrato más gruesos en este caso es el vidrio, siendo silicio, magnesio, aluminio, calcio y sodio, además aparecen los elementos que corresponden al ITO, indio, estaño y oxígeno, para la porfirina se observa la aparición del carbón y el zinc, ya que son los elementos de mayor abundancia dentro del macrociclo.



**Figura No. 32.** EDS de una de las esferas de la película de ZnTPP después de haber sido expuesta a 40 ppm de  $\text{NO}_2$ .

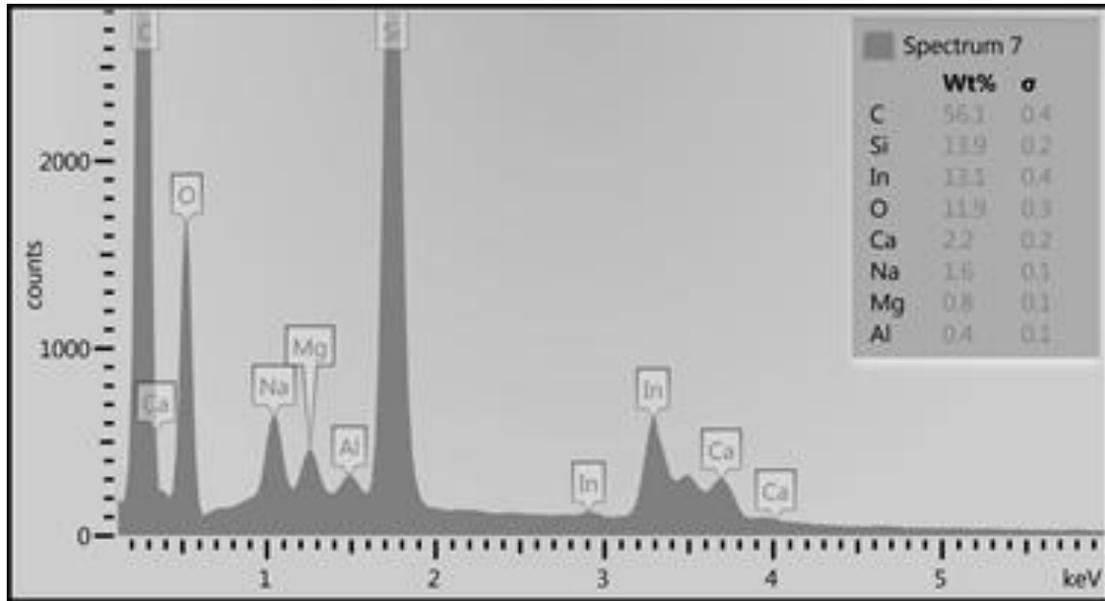
La **figura No. 32** pertenece a una película de ZnTPP después de ser expuesta a 40 ppm de  $\text{NO}_2$  en donde se analizaron las esferas que se formaron, los elementos que aparecen corresponden al vidrio, (silicio, magnesio, aluminio, calcio y sodio), además aparecen los elementos que componen al ITO (indio, estaño y oxígeno), para la porfirina se observa la presencia del carbón y zinc, además aparece la señal que corresponde al nitrógeno al compararlo con la **figura No. 31**, todo esto indica la presencia de N en las esferas por lo que se puede pensar que hay gas absorbido en la película.

**Tabla No. 16.** SEM de la película M1 sobre ITO después de haber sido expuesta a NO<sub>2</sub>



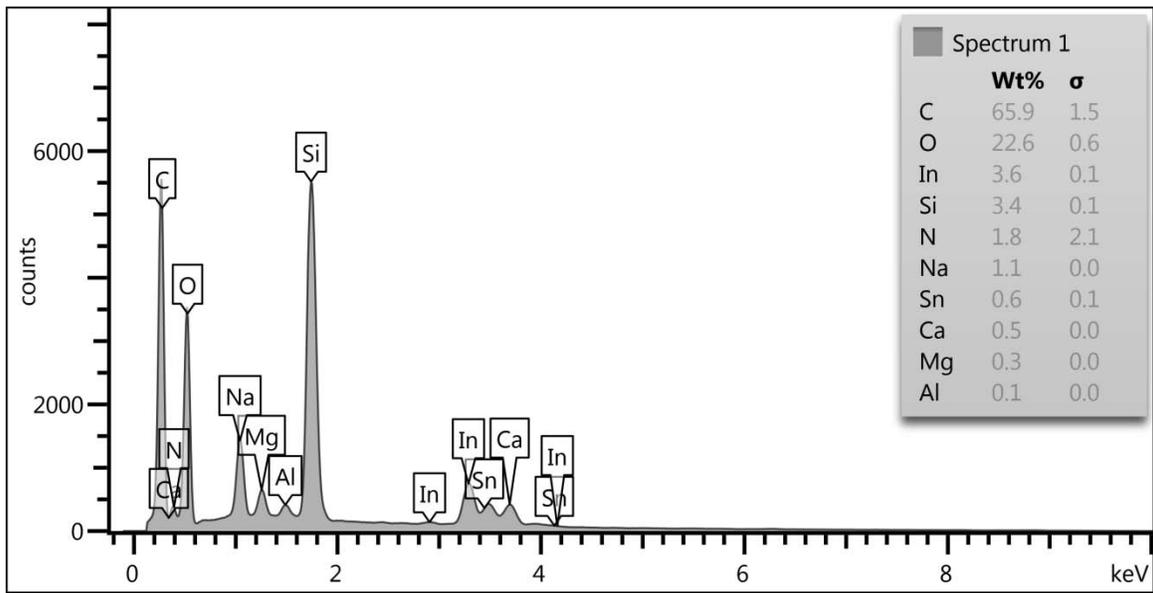
En las películas del compuesto M1 (**tabla No. 16**) después de la exposición al gas, se forman pequeños agregados uniformemente distribuidos cubriendo en su totalidad la superficie de la película. Estos agregados, cambian ligeramente de tamaño al aumentar la concentración de gas y disminuyen en cantidad sobre la superficie de la película. Lo cual, nos indicaría que hay un fenómeno de coalescencia cuyos agregados terminan con tamaños entre 0.1 y 0.5 µm.

Para corroborar que efectivamente hay una adsorción de  $\text{NO}_2$  en la película de M1, se realizó un estudio comparativo entre análisis de EDS antes y después de la exposición.



**Figura No. 33.** EDS de la película M1 antes de ser expuesta a  $\text{NO}_2$

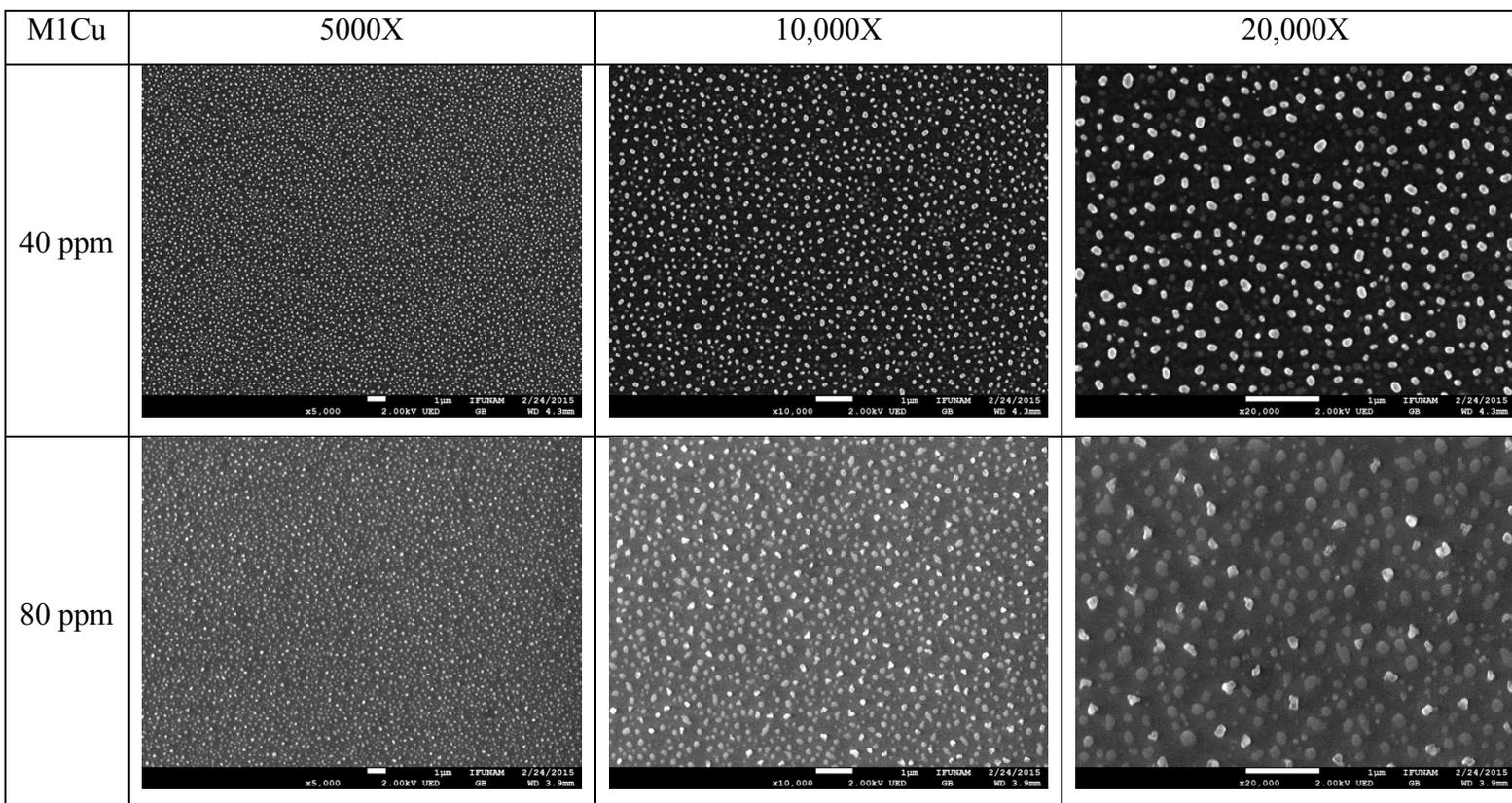
La **figura No. 33** muestra los diversos elementos presentes en la película de M1 antes de ser expuesta a  $\text{NO}_2$ , al igual que el análisis de las películas comerciales, aparecen los elementos correspondientes al sustrato más gruesos en este caso sigue siendo el vidrio, compuesto de silicio, magnesio, aluminio, calcio y sodio, además aparecen los elementos que corresponden al ITO, indio y oxígeno, para la M1 se observa la aparición del carbón, siendo todos los elementos de mayor abundancia dentro de la muestra.



**Figura No. 34.** EDS de una de los agregados de la película de M1 después de haber sido expuesta a 80 ppm de NO<sub>2</sub>.

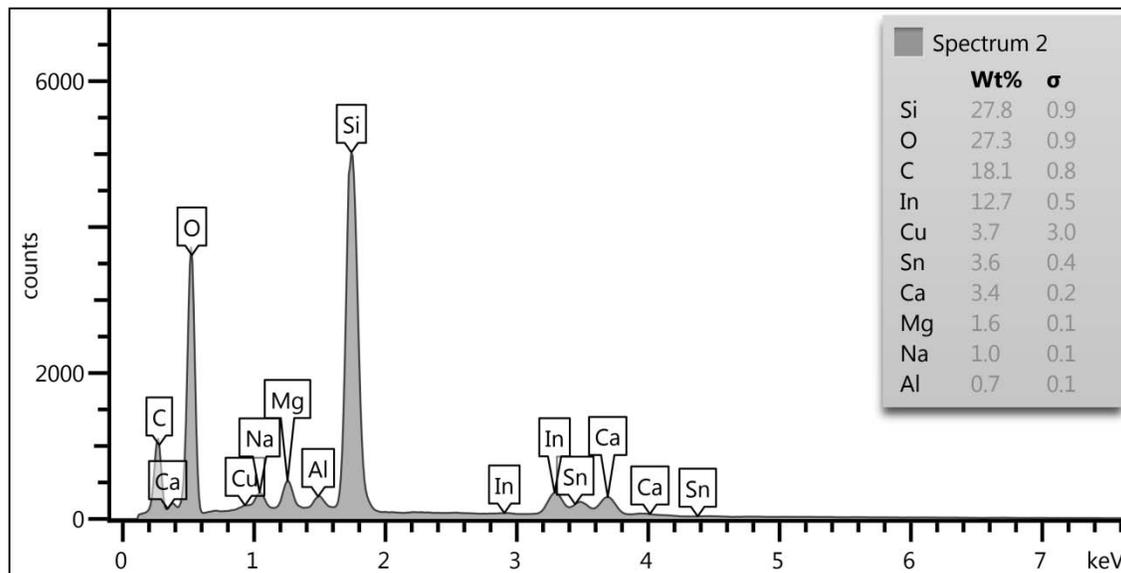
La **figura No. 34** pertenece a una película de M1 después de ser expuesta a 80 ppm de NO<sub>2</sub> en donde se analizaron el agregado que se formaron, los elementos que aparecen corresponden al vidrio, (silicio, magnesio, aluminio, calcio y sodio), además aparecen los elementos que componen al ITO (indio, estaño y oxígeno), para la porfirina se observa la presencia del carbón, además aparece la señal que corresponde al nitrógeno al compararlo con la **figura No. 33**, es indicativo a la presencia de N en los agregados por lo que se puede pensar que hay gas absorbido en la película.

**Tabla No. 17.** SEM de la película de M1Cu sobre ITO después de haber sido expuesta a NO<sub>2</sub> a diferentes magnificaciones.



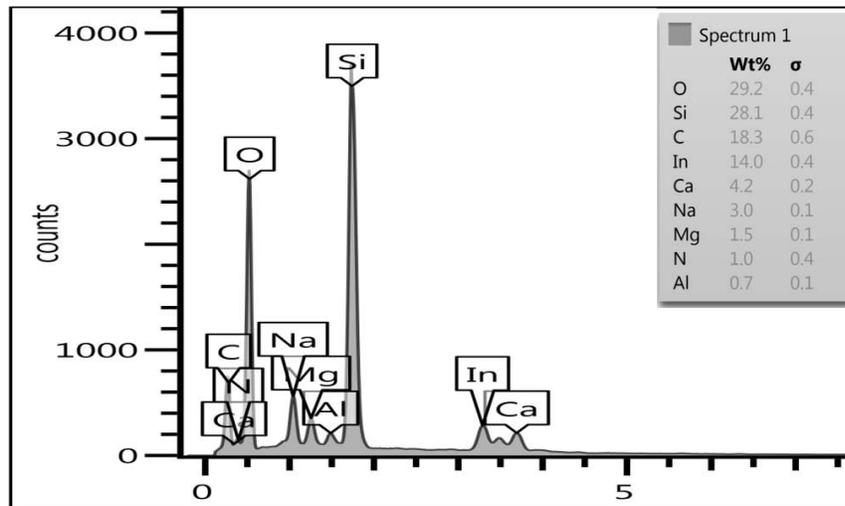
Para ambas concentraciones de gas a la que se expuso la película M1Cu, (**tabla No. 17**) aparecen defectos con forma granular que cubren por completo la superficie de la película de manera homogénea, sin embargo, a 80 ppm los granos son más grandes y se encuentran un poco más separados.

A continuación se muestra el estudio comparativo de química elemental por EDS, para identificar la composición química de los agregados obtenidos debido a la exposición al  $\text{NO}_2$ .



**Figura No. 35.** EDS de la película M1Cu antes de ser expuesta al  $\text{NO}_2$

La **figura No. 35** muestra los diversos elementos presentes en la película de M1Cu antes de ser expuesta a  $\text{NO}_2$ , al igual que el análisis de las películas comerciales, aparecen los elementos correspondientes al sustrato más gruesos en este caso sigue siendo el vidrio, compuesto de silicio, magnesio, aluminio, calcio y sodio, además aparecen los elementos que corresponden al ITO, estaño, indio y oxígeno, para la M1Cu se observa la aparición del cobre y como es de esperarse aparece el carbón, siendo todos los elementos de mayor abundancia dentro de la muestra.



**Figura No. 36.** EDS de uno de los granos de la película de M1Cu después de haber sido expuesta a 80 ppm de  $\text{NO}_2$ .

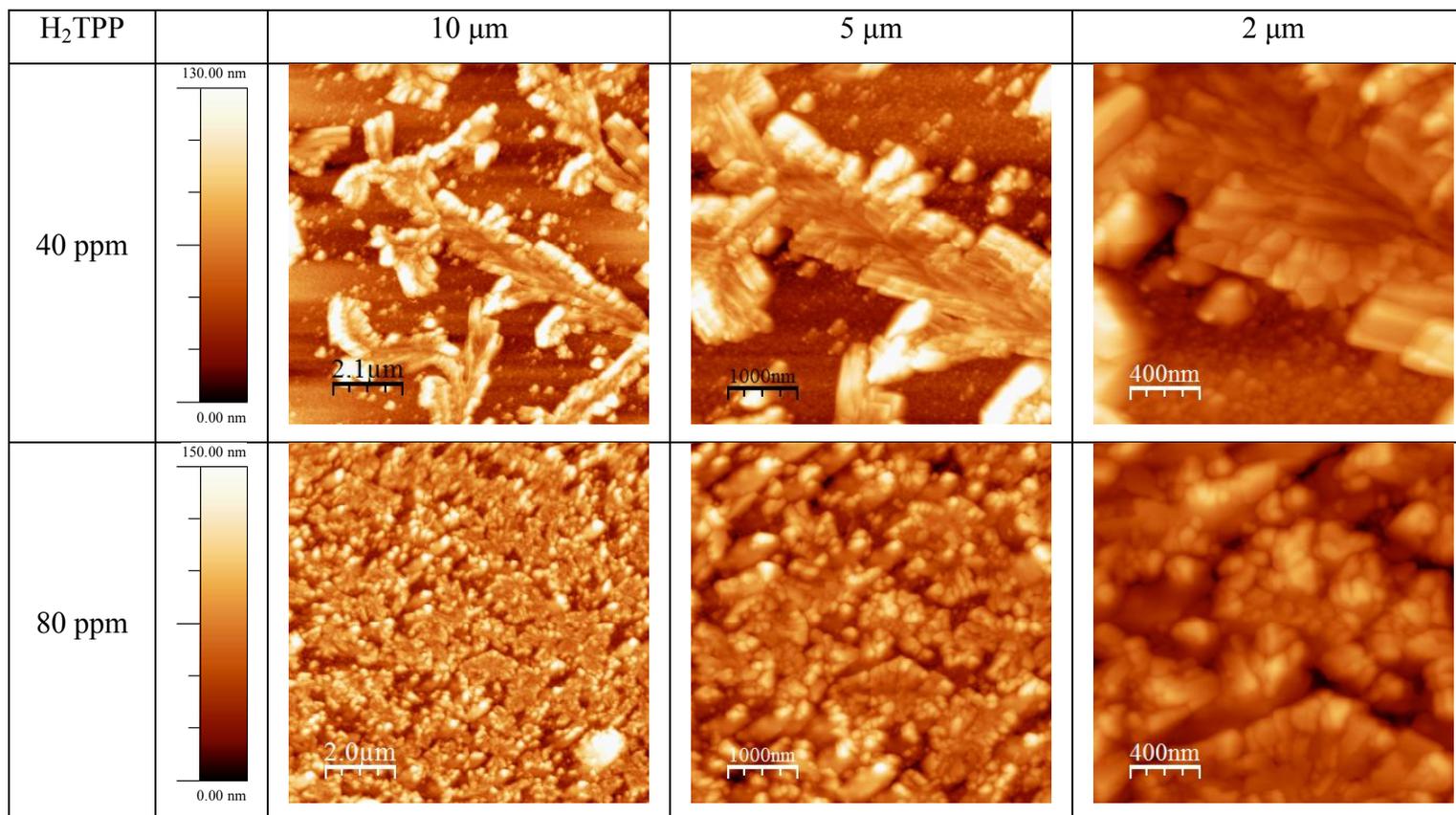
La **figura No. 36** pertenece a una película de M1Cu después de ser expuesta a 80 ppm de  $\text{NO}_2$  en donde se analizaron los granos que se formaron, los elementos que aparecen corresponden al vidrio, (silicio, magnesio, aluminio, calcio y sodio), además aparecen los elementos que componen al ITO (indio, estaño y oxígeno), para la porfirina se observa la presencia del cobre y carbón, además aparece la señal que corresponde al nitrógeno, al compararlo con la **figura No. 35**, es indicativo a la presencia de N en los granos por lo que se puede pensar que hay gas absorbido en la película.

Cabe señalar que los picos observados de nitrógeno que denotan la presencia del gas son muy pequeños. Lo anterior se debe principalmente a dos causas; la primera, las concentraciones usadas del gas fueron pequeñas y después de un tiempo el gas se desorbía como proceso natural. Por otro lado, estos estudios se llevaron a cabo en un microscopio de barrido de alto vacío, ya que es el de mejor resolución para observar los cambios morfológicos de las películas. Al introducir la película a la cámara de vacío, la poca cantidad de nitrógeno absorbida se veía reducida aún más por la extracción del aire dentro de la cámara. Finalmente, hay que resaltar que a pesar de esto, fue posible detectar la presencia del gas únicamente en los casos de las películas expuestas al mismo.

## 5. Microscopía de Fuerza Atómica

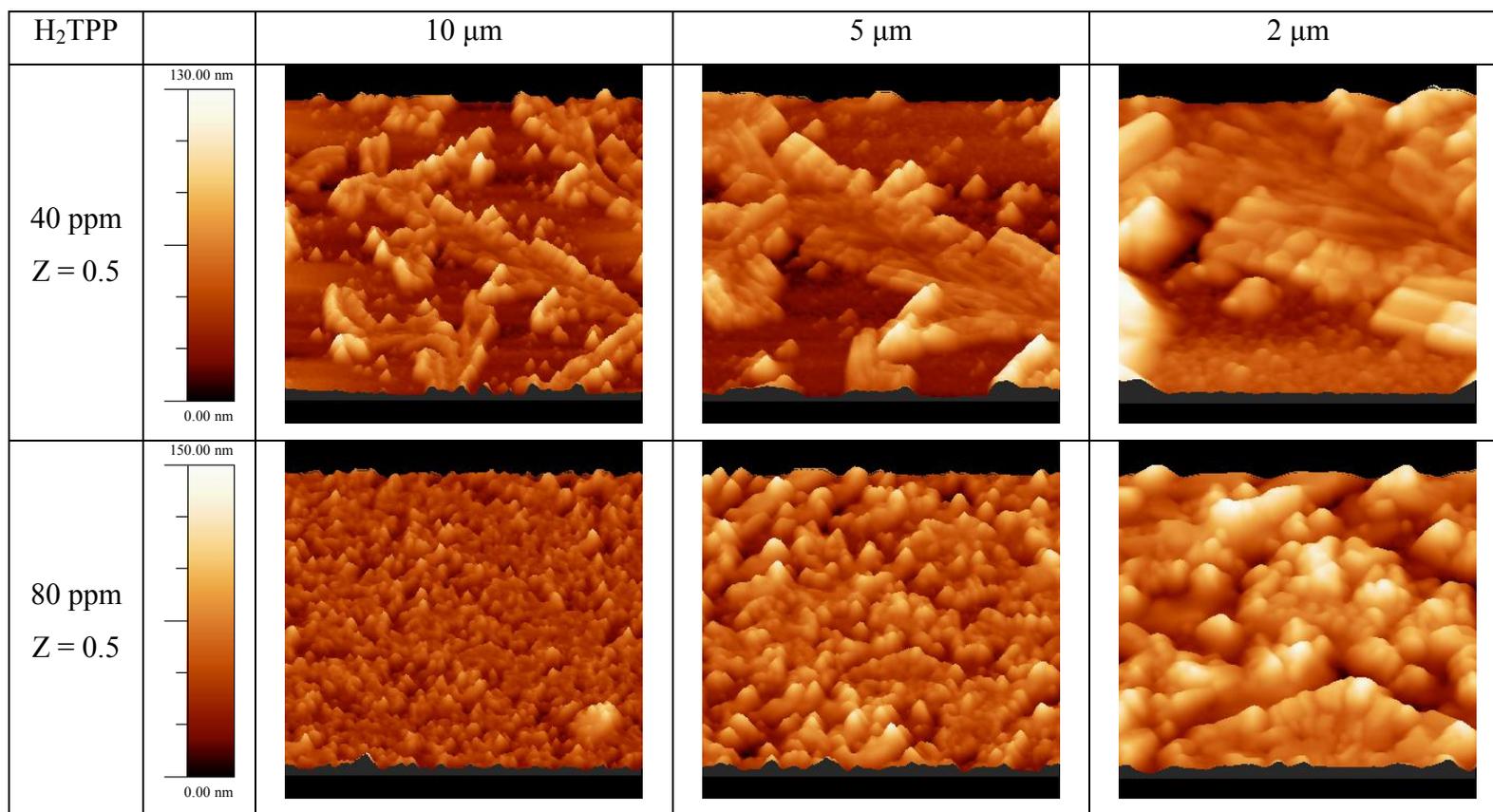
Para completar el estudio morfológico también se realizaron análisis por microscopia de fuerza atómica, para establecer la forma y tamaño de las estructuras formadas después de la exposición al gas.

**Tabla No. 18.** AFM de la película H<sub>2</sub>TPP sobre ITO después de haber sido expuesta al NO<sub>2</sub>



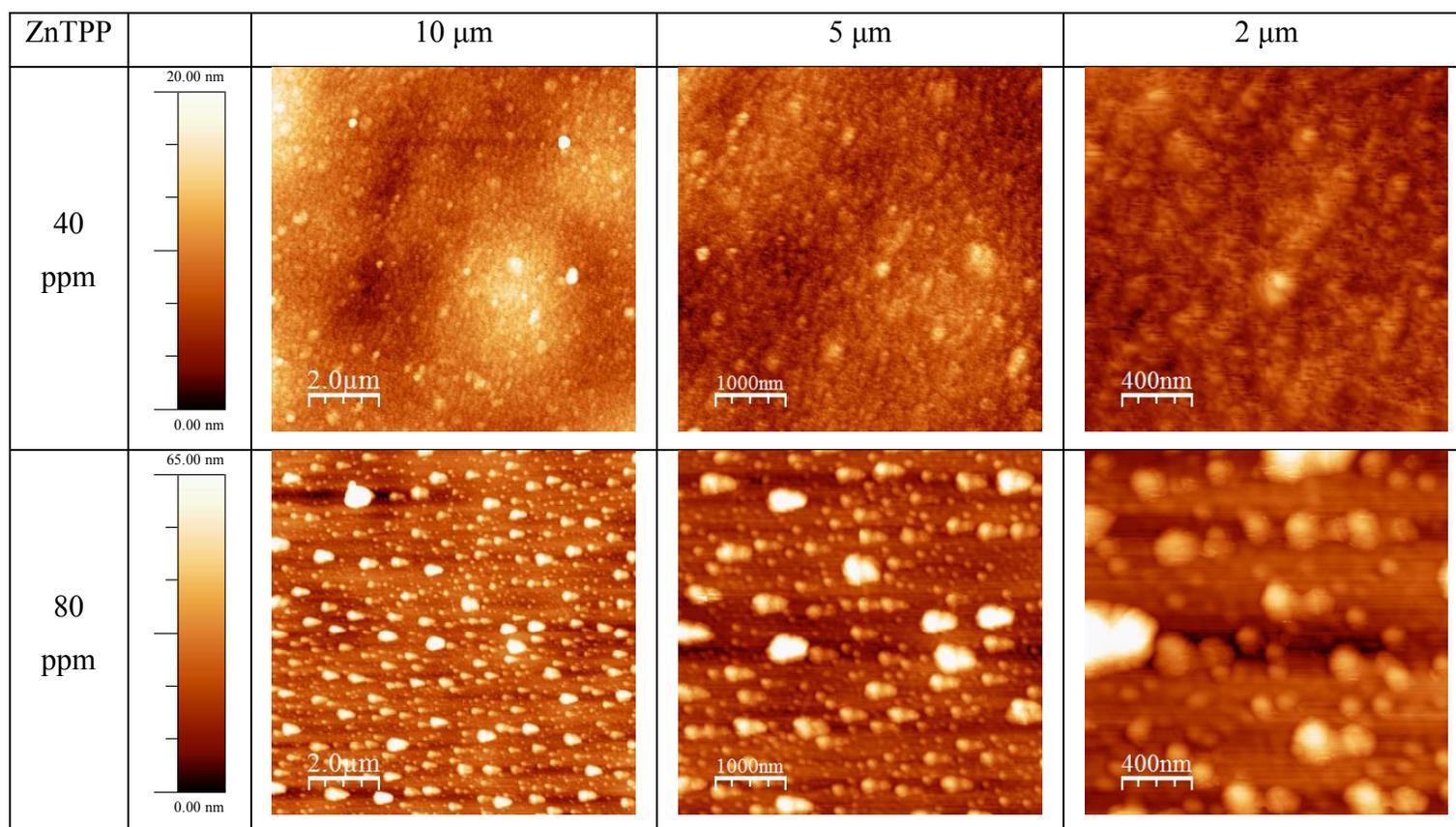
Con las imágenes obtenidas por ésta técnica (**tabla No. 18**), se confirma que sí hubo una adsorción de  $\text{NO}_2$  en la película de  $\text{H}_2\text{TPP}$ , al haber un cambio tan evidente en la topografía de la película. Las estructuras que se observan presentan un crecimiento de tipo ramificado que cubre parcialmente la superficie de la película. Al aumentar la concentración de  $\text{NO}_2$ , se observa un recubrimiento más completo sobre la superficie. Para visualizar de mejor forma las estructuras encontradas, se muestran a continuación imágenes en 3D.

**Tabla No. 19.** AFM de la película  $\text{H}_2\text{TPP}$  sobre ITO después de haber sido expuesta al  $\text{NO}_2$  en formato 3D.



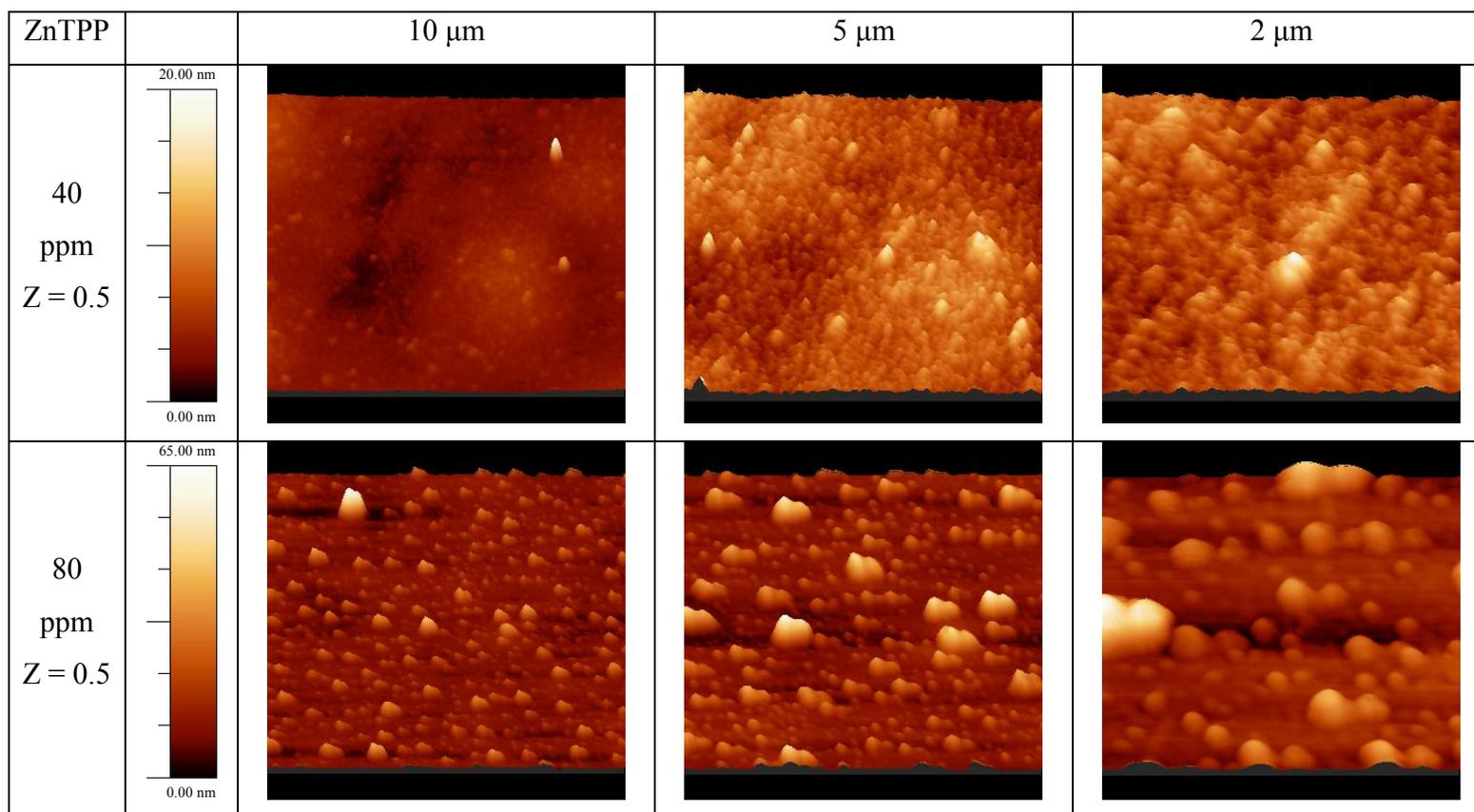
Las imágenes 3D de la **tabla No. 19**, muestran que efectivamente, se da un crecimiento sobre la superficie de la película al ser expuestas diferentes concentraciones de  $\text{NO}_2$ , en donde aumenta considerablemente la formación imperfecciones conforme aumenta la concentración del gas. Cabe destacar que la altura de los agregados oscila entre los 130 y 150 nm.

**Tabla No. 20.** AFM de la película ZnTPP sobre ITO después de haber sido expuesta al  $\text{NO}_2$



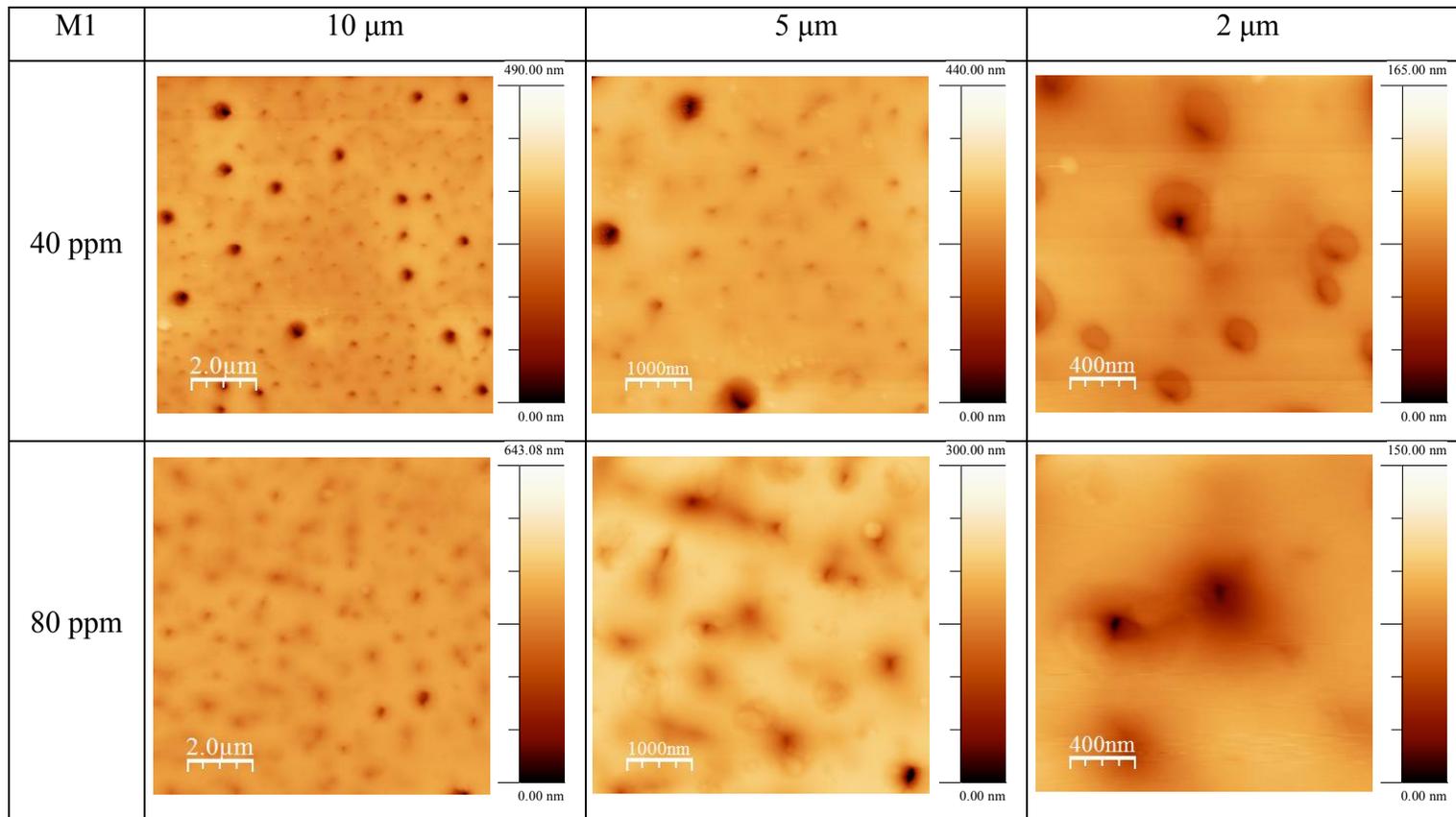
En la **tabla No. 20** se muestra a la película expuesta a 40 ppm presenta agregados de 4  $\mu\text{m}$  que no se aprecian claramente debido a las ampliificaciones utilizadas, sin embargo, a mayor ampliación se observa que la película se mantiene uniforme, mientras que a 80 ppm se forman agregados de tamaño promedio de 0.5  $\mu\text{m}$ , que se distribuyen por toda la superficie.

**Tabla No. 21.** AFM de la película ZnTPP sobre ITO después de haber sido expuesta al  $\text{NO}_2$  en formato 3D.



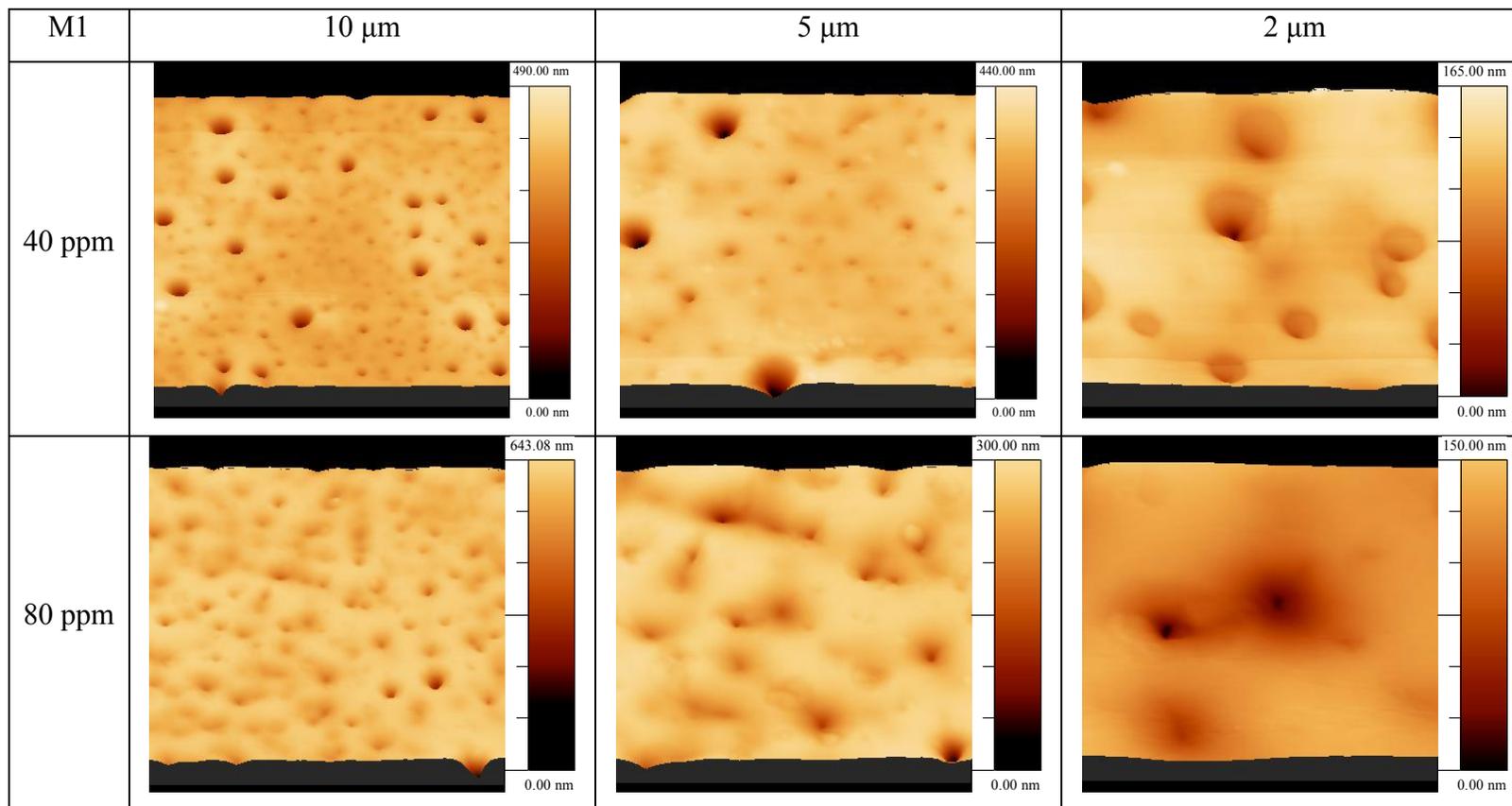
Con el análisis de las imágenes 3D de la **tabla No. 21**, se puede comparar el cambio que existe en la topografía de las películas, a 40 ppm los defectos son más amplios y no tan altos, mientras que a 80 ppm son más finos y dispersos.

**Tabla No.22.** AFM de la película M1 sobre ITO después de haber sido expuesta al NO<sub>2</sub>.



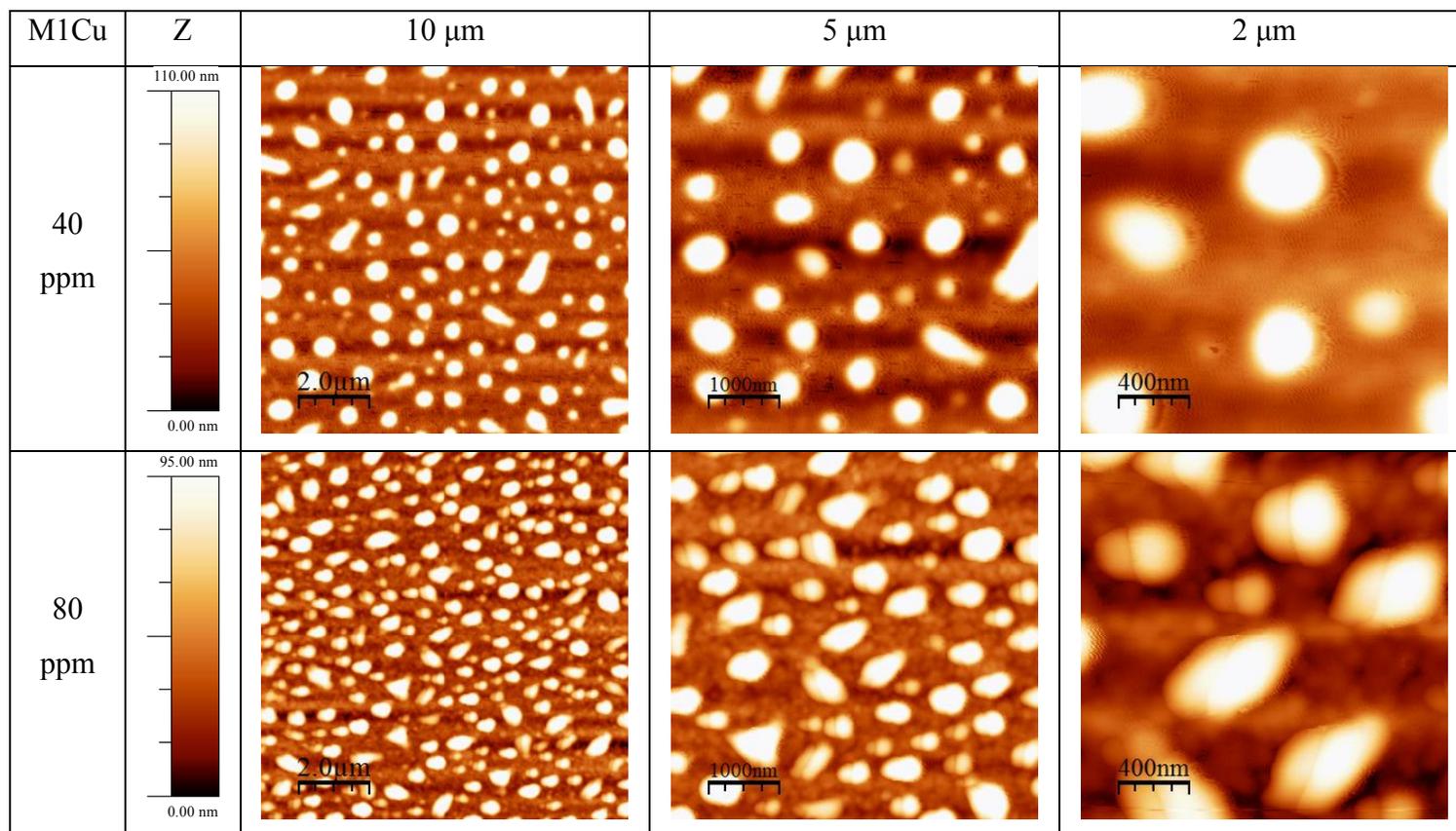
Como se muestra en las imágenes de la **tabla No. 22**, los cambios que se presentan son diferentes a los observados en las porfirinas comerciales, quienes mostraron la formación de agregados después de exponerse al gas. En este caso, los cambios se presentan en forma de poros de diferentes tamaños distribuidos aleatoriamente sobre las películas.

**Tabla No. 23.** AFM de la película M1 sobre ITO después de haber sido expuesta al NO<sub>2</sub> en formato 3D.



La tabla No. 23 muestra a las imágenes 3D de la película de M1 en donde se aprecia de manera más clara la formaron de poros a lo largo de la superficie de la película.

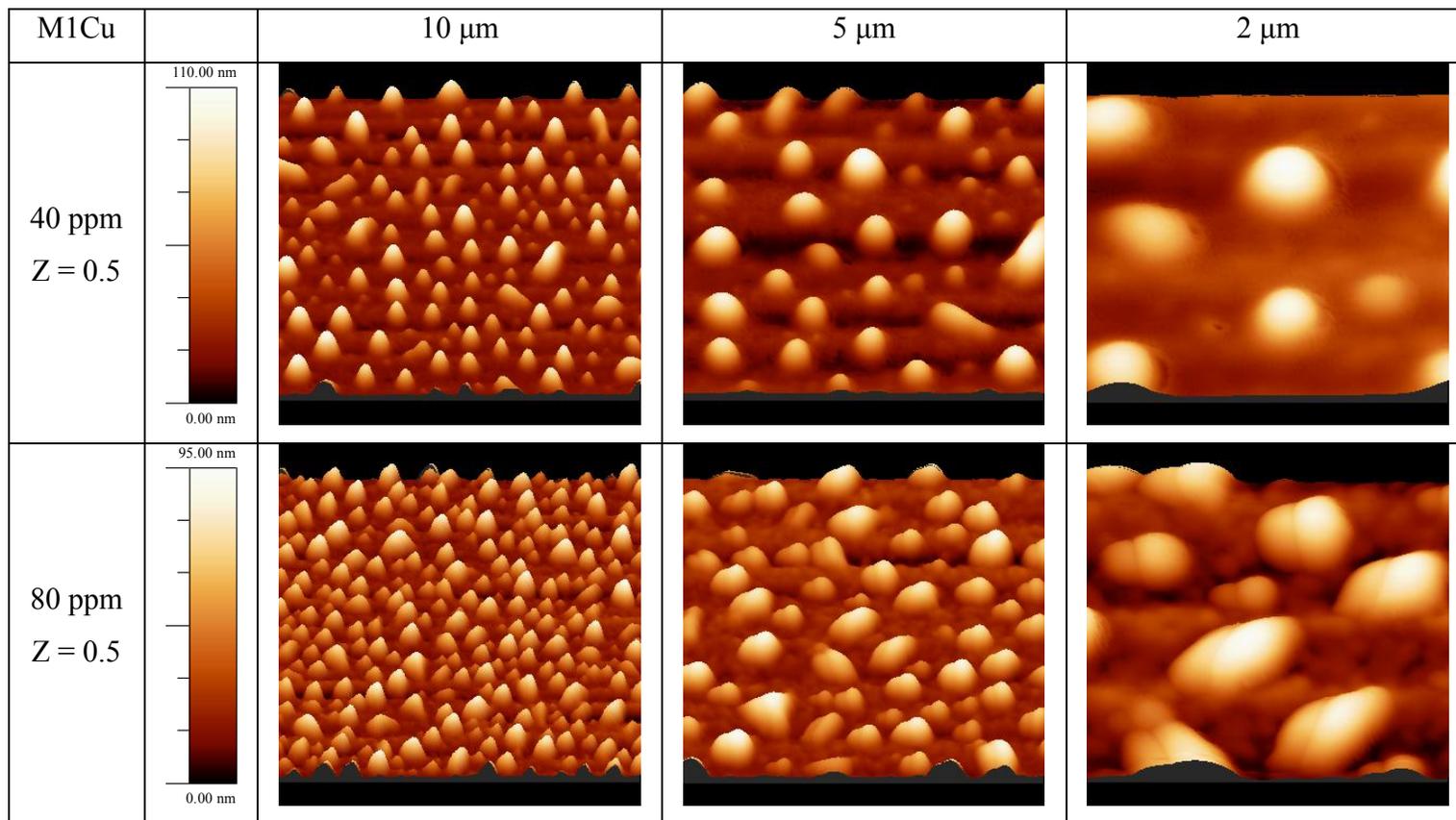
**Tabla No. 24.** AFM de la película M1Cu sobre ITO después de haber sido expuesta al NO<sub>2</sub>.



Los cambios en la topografía de la película son bastante apreciables en la **tabla No 24**, lo que cabe destacar es que a una concentración de 40 ppm los defectos son en su mayoría agregados de forma esférica distribuidos a lo largo de la película. A 80 ppm, los defectos pierden la forma esférica y se vuelven irregulares quizá por efecto de coalescencia entre ellos.

Con las imágenes de la **tabla No. 24** se aprecia de manera más clara el cambio en la topografía de la película de M1Cu al ser expuesta a diferentes concentraciones de gas.

**Tabla No. 24.** AFM de la película M1Cu sobre ITO después de haber sido expuesta al NO<sub>2</sub> en formato 3D.



## 6. Análisis de rugosidad

Después de haber realizado el estudio de las imágenes de AFM de las todas las películas, se realizó un análisis de la rugosidad de las películas antes y después de ser expuesta al  $\text{NO}_2$  con el mismo software WSxM 5.0 Develop 7.0, con el objetivo de conocer la magnitud del cambio en la rugosidad de las películas. Se utilizaron imágenes de 10  $\mu\text{m}$  por lado, para realizar este estudio.

**Tabla No. 26.** Rugosidad de las películas de porfirina comercial y de nueva síntesis a diferentes concentraciones de  $\text{NO}_2$ .

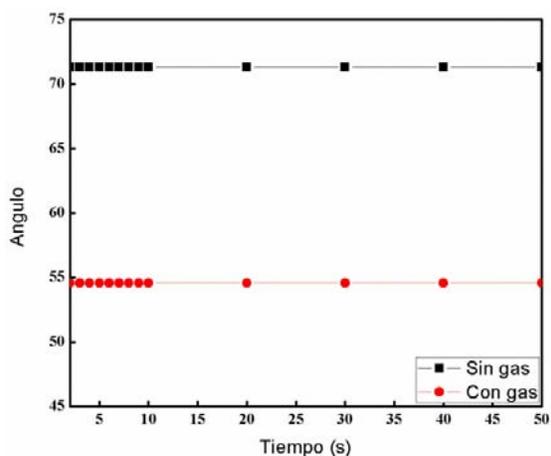
	H <sub>2</sub> TPP	ZnTPP	M1	M1Cu
Sin gas	1.0742	0.6079	1.6160	1.7631
40 ppm	28.1139	3.3649	27.9071	33.8825
80 ppm	23.7926	11.9297	19.1950	26.4560

En la **tabla No.26** se recabaron las rugosidades de todas las películas de porfirina estudiadas en este proyecto, como ya se vio en los estudios de SEM y AFM previos, las películas tienen un cambio en su topografía y con este análisis se observa que existe una variación muy importante en la rugosidad en todas las películas después de ser expuestas al dióxido de nitrógeno. La física de superficies sugiere que a mayor rugosidad, una superficie conductora vera disminuida su capacidad de conducir, por lo que con este análisis se pretende conocer si existe una relación entre la rugosidad y los cambios de voltaje que se observaron en los experimentos previos, ya que en dichos experimentos mostraron que había un mayor cambio en el voltaje a mayor concentración de  $\text{NO}_2$ .

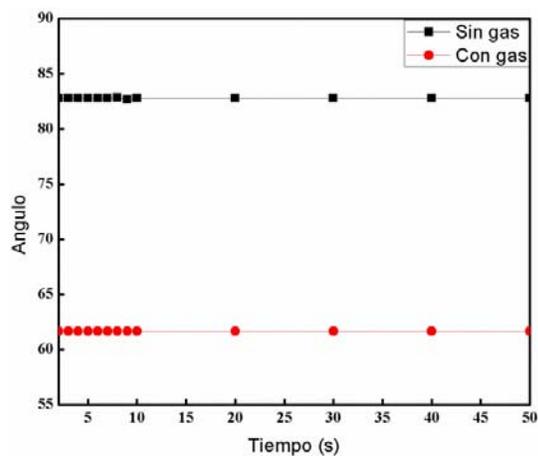
Se podría pensar que a mayor concentración de  $\text{NO}_2$  la rugosidad es mayor, sin embargo la mayoría de las películas mostraron tener una rugosidad mayor a 40 ppm, con excepción de la película de ZnTPP, en donde la rugosidad mayor fue a los 80 ppm del gas, indicándonos que no hay una correlación entre la rugosidad y el voltaje obtenido.

## 7. Ángulo de contacto

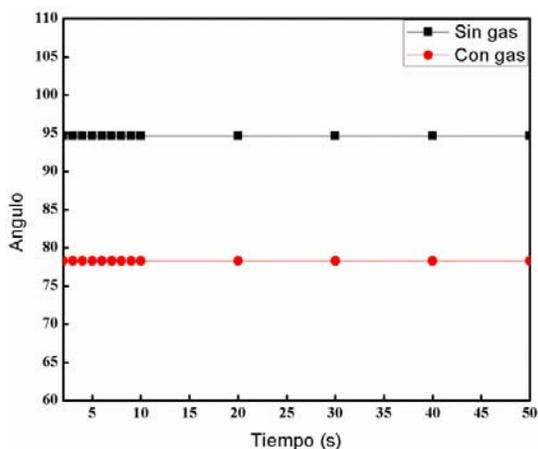
Finalmente se realizaron mediciones de ángulo de contacto para determinar las características de hidrofobicidad de las películas (**tablas No. 29-32**), con la idea de identificar este efecto antes y después de exponer las películas al gas. Se puede considerar que este estudio puede dar información sobre el comportamiento de las películas al ser expuestas a ambientes húmedos.



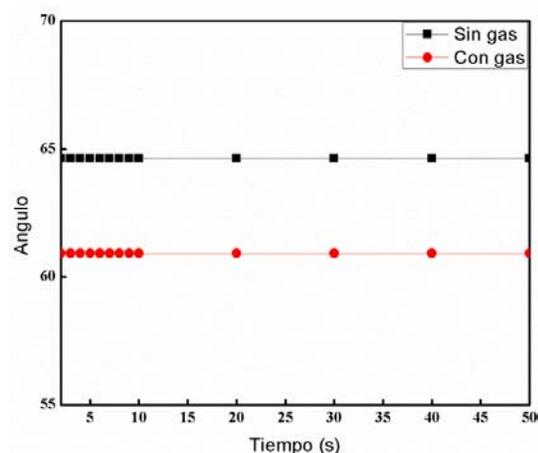
**Gráfica No. 31.** Ángulos de contacto de la película de H<sub>2</sub>TPP antes y después de exponerse a NO<sub>2</sub>



**Gráfica No. 32.** Ángulos de contacto de la película de ZnTPP antes y después de exponerse a NO<sub>2</sub>



**Gráfica No. 33.** Ángulo de contacto de la película de M1 antes y después de exponerse a NO<sub>2</sub>



**Gráfica No. 34.** Ángulo de contacto de la película de M1Cu antes y después de exponerse a NO<sub>2</sub>

De manera general, se observa que la exposición al gas cambia la forma de las películas haciéndolas más hidrofílicas, ya que todas las películas presentan una disminución en su ángulo de contacto al ser expuestas a  $\text{NO}_2$ .

## Conclusiones

- Se logró formar y caracterizar las películas de porfirinas comerciales y de nueva síntesis para ser empleados como elementos de detección de  $\text{NO}_2$ , haciendo comparaciones en las diferencias que existen en los ligantes y el tipo de átomo central.
- Se realizaron pruebas de cambio de voltaje con el método de 2 puntas las cuales mostraron que las películas son estables al estar expuestas a una corriente constante. Sin embargo al ser expuesta al dióxido de nitrógeno se obtienen cambios en su respuesta de voltaje. Las películas que mostraron un cambio más significativo de voltaje fueron las  $\text{H}_2\text{TPP}$  y la  $\text{M1Cu}$ , pensando en la estructura de ambas porfirinas, la causa de que estas hayan sido las mejores para detectar el  $\text{NO}_2$ , podría deberse a que los ligantes en el caso de la  $\text{H}_2\text{TPP}$  son aromáticos y facilitan la transferencia de electrones, mientras que la  $\text{M1Cu}$  tiene cobre como centro metálico, lo cual influye para facilitar la transferencia de carga.
- Después de exponer las películas de porfirina al  $\text{NO}_2$  se comparó el espectro UV-Vis, en donde se observó que la banda de Soret disminuye en todas las porfirinas, la literatura [12, 14, 15, 18 y 25], señala que esto se debe a la presencia del  $\text{NO}_2$ , ya que posiblemente modifica la estructura de la porfirina al formar enlaces con el macrociclo, los ligantes o el centro metálico, haciendo que la banda de Soret se vea disminuida, además de sufrir un desplazamiento batocrómico. Así mismo, las bandas Q desaparecen y aparece una nueva banda alrededor de 660 - 680 nm, la cual aumenta su intensidad cuando se incrementa la concentración de  $\text{NO}_2$ .

- A partir de los espectros UV-Vis, se determinaron los valores de la energía de la brecha óptica que existe en las películas, en donde resultó que las películas antes de ser expuestas al gas poseían un valor de brecha cercano al reportado en la literatura, además se vio que la energía de brecha óptica disminuyó después de la exposición, lo cual concuerda con el cambio favorable en el voltaje de las películas.
- La morfología macroscópica y la composición de las películas, antes y después de la exposición al gas, fueron analizadas por técnicas de SEM y EDS. De estos resultados, se pudo observar que el NO<sub>2</sub> se adsorbe en la película y provoca cambios importantes en la estructura de las películas. En películas de porfirina comerciales se formaron agregados amorfos o muy bien definidos, mientras que en las películas de porfirinas de nueva síntesis, se formaron poros y agregados los cuales modificaron o degradaron las películas.
- Con la técnica de AFM se confirmó el cambio en la topografía de las películas, además de que sirvió para poder determinar el grosor de las películas, el cual oscila entre los 160 y 200 nm. Finalmente el ángulo de contacto permitió conocer si la película después de ser expuesta al gas adquiere una propiedad más hidrofílica que la película original, al encontrarse el gas adsorbido en la película.

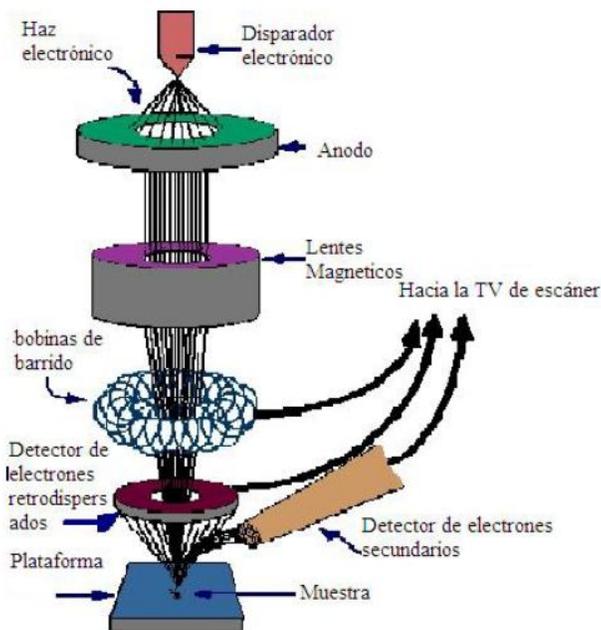
## Apéndice

### 1. Técnicas de caracterización

#### 1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica muy versátil para visualizar y analizar las características micro-estructurales de muestras sólidas debido a su elevada resolución y a su gran profundidad de campo, permitiendo diferentes visualizaciones para el estudio tanto de la morfología como de la composición química de una muestra. La **figura No. 37** muestra un esquema de un microscopio electrónico de barrido.

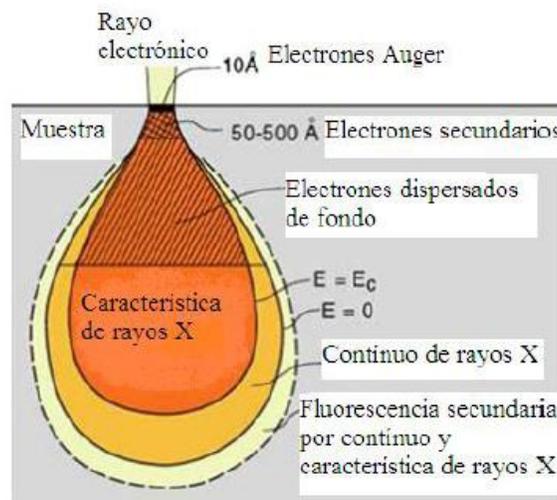
Las imágenes obtenidas por el SEM se generan por la interacción de un haz de electrones que “barre” un área determinada sobre la superficie de la muestra. Debido a la interacción entre los electrones y la muestra, se producen en la superficie diversos tipos de señales que son captadas con diferentes detectores que al analizarse proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. Básicamente son tres las señales de alta importancia recolectadas por el SEM, a saber, electrones retrodispersados, electrones secundarios, y rayos X característicos.



**Figura No. 37.** Esquema de un microscopio electrónico de barrido [16].

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra, es decir, mediante esta señal se obtiene la imagen más nítida de la superficie del material. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (dependiendo del haz emergente del filamento del microscopio), mediante un choque inelástico, ya que cierta energía del electrón ha sido transmitida al material.

La señal proveniente de electrones retrodispersados entrega una imagen cualitativa de zonas en el material con distinto número atómico. Esta señal está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV (en promedio dependiendo del detector). Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material, es decir de un choque elástico, ya que el electrón no transmite energía al material. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material, esto es, a mayor número atómico mayor intensidad, Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. La **figura No. 38** esquematiza la interacción del haz de electrones y una muestra.

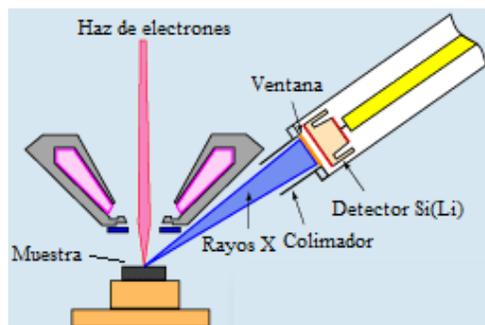


**Figura No. 38.** Esquema de la interacción del haz de electrones y una muestra [16].

### 1.1.1 Espectroscopia de dispersión de energía

Con la incorporación de un detector en estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativos y cuantitativos de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopia de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés, **figura No. 39**) La técnica utiliza los rayos X característicos provenientes de la muestra cuando el haz de electrones interactúa con ella y deja vacancias. Con esto se generan átomos ionizados que cuando regresan a su estado fundamental emiten fotones de rayos X característicos.

Cada vez que un fotón de rayos X incide en el detector se produce un pulso de voltaje proporcional a su energía que pasa a un sistema de análisis el cual identifica a que elemento corresponde esa energía. Con esta información se puede construir un histograma con la cantidad de cuentas y de elementos encontrados en la muestra.

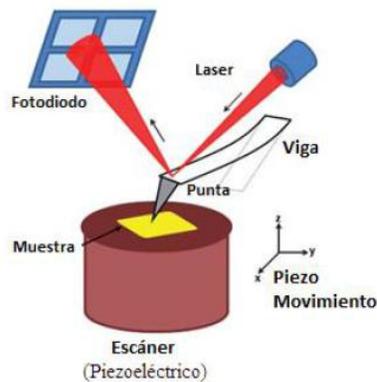


**Figura No. 39.** Esquema de un espectrofotómetro de dispersión de energía. Básicamente consiste en un haz de electrones de alta energía, un detector generador de pulsos y un dispositivo de conteo y clasificación de energías.

### 1.2 Microscopia de Fuerza atómica (AFM)

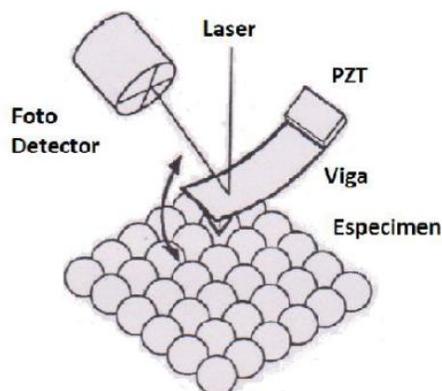
La caracterización por microscopia de fuerza atómica es de gran utilidad en la visualización de la morfologías o propiedades superficiales a escala subnanométrica, ya que puede alcanzar resoluciones inferiores a un nanómetro. A diferencia de otros microscopios, se pueden caracterizar muestras en diferentes medios como vacío, aire, o en líquidos. Una de

sus grandes ventajas es que debido a que no existe el uso de lentes, los efectos de difracción e interferencia no influyen en la resolución del equipo. La **figura No. 40** muestra el esquema de un microscopio de fuerza atómica. Adicionalmente, es la única técnica que a la fecha, permite obtener el relieve de superficies en tres dimensiones con muy alta resolución espacial. La información de la altura, se ve reflejada en una escala de colores arbitrarios en donde por convención, zonas claras corresponde a valles y zonas oscuras a depresiones en la superficie.



**Figura No. 40.** Esquema de los componentes de un microscopio de fuerza atómica [16].

El microscopio de fuerza atómica cuenta con diversos modos de trabajo con los cuales se obtiene información diversa; uno de ellos es el modo intermitente o “tapping” (**figura No.41**). En este modo, la punta oscila perpendicularmente a la muestra en su frecuencia de resonancia con amplitud libre. Cuando la punta se acerca a la superficie de la muestra, la amplitud decrece debido a la interacción entre la punta-muestra. La amplitud puede variar entre 100 y 200 nm. En este modo de trabajo la punta golpea intermitentemente la superficie disminuyendo el tiempo de contacto entre ambas partes. Con este modo de barrido, se eliminan las fuerzas laterales y de presión que pueden dañar muestras suaves, y ocasionar una reducción en la resolución de la imagen.



**Figura No. 41.** Esquema del movimiento de la punta en modo intermitente [16].

La imagen arrojada por el AFM ofrece información topográfica de gran relevancia ya que permite la observación clara de los relieves de la muestra y por lo tanto, proporciona una excelente estimación de la rugosidad. Esta información es de gran utilidad, ya que muchas propiedades físicas de las superficies están íntimamente ligadas al espesor de películas y su rugosidad, como por ejemplo, las pruebas eléctricas en donde se busca tener un área regular y bien definida para hacer más eficiente el transporte de carga en la superficie del material.

### 1.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

En la caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible se usa el espectro electromagnético en el rango de longitudes de onda desde 190 hasta 800 nm; esta técnica es útil para identificar las transiciones electrónicas en diferentes moléculas, y para determinar la cantidad de compuestos orgánicos altamente conjugados presentes en la muestra de estudio. Además, debido a que la espectroscopia UV-Vis mide las transiciones electrónicas de las moléculas cuando están absorbiendo luz tanto en la región ultravioleta como en la visible, es de gran utilidad para determinar la energía de activación óptica en ciertas muestras semiconductoras.

El espectrofotómetro de ultravioleta visible opera con dos fuentes que emiten un haz de luz con longitudes de onda entre 190 y 800 nm la primera es una lámpara con arco de deuterio que emite para la región ultravioleta (190-380 nm), y la segunda es una lámpara incandescente para las longitudes de onda en el rango visible (380-800 nm); un monocromador separa las diferentes longitudes de onda contenidas en el haz que permite el

paso de sólo un haz con una determinada longitud de onda. Así el haz incide en la muestra la cual permitirá que una cierta cantidad de haz incidente pase a través de ella y otra sea absorbida. A continuación se muestra el esquema básico de un espectrofotómetro UV-Vis (**figura No. 42 a**)



**Figura No. 42 a.** Se presenta un esquema básico de los componentes de un espectrofotómetro UV-Vis.

El equipo que se tiene en el laboratorio es similar al esquema presentado en la **figura No. 42 a**. Sin embargo tiene pequeñas diferencias por lo que se muestra en la **figura No. 42 b**. un equipo que es más parecido al equipo que se tiene en el laboratorio.



**Figura No. 42 b.** Muestra un esquema del espectrofotómetro que se tiene en el laboratorio.

El detector y sistema de medición miden la intensidad (I) del haz después de haber pasado a través de la muestra y la comparan con la intensidad (I<sub>0</sub>) de este mismo haz antes de pasar la muestra. La razón I/I<sub>0</sub> es llamada transmitancia (T) y se expresa en porcentaje; por otra parte, pueden llevarse a cabo medidas de absorbancia (a) la cual es posible calcular usando el porcentaje de transmitancia medido mediante la siguiente ecuación.

$$A = -\frac{\ln(\%T)}{\ln(10)}$$

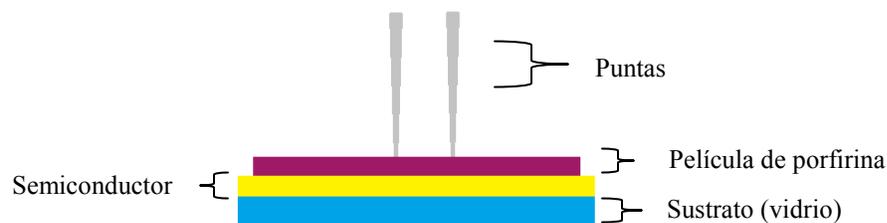
Finalmente, el espectro que se obtiene es una gráfica con el valor de longitud de onda en el eje X, y el porcentaje de transmitancia permitido por la muestra para esa longitud de onda dada en el eje y.

#### 1.4 Medición de conductividad eléctrica

La evaluación eléctrica de materiales requiere de diversas pruebas para medir importantes características como son la relación corriente-voltaje (I-V) capacitancia y resistividad, así como su dependencia con respecto a cambios de temperatura, deformaciones y otras modificaciones micro o macro estructurales que pueda sufrir el material.

Para fines prácticos de este trabajo se hicieron pruebas de corriente-voltaje sobre películas delgadas como parte de la evaluación eléctrica de un material, ya que son una herramienta importante que permite dilucidar comportamientos, aislantes, semi-conductores o conductores de los materiales.

Uno de los métodos más comunes para medir la conductividad superficial es la técnica de dos puntas. En el caso de las películas, éstas pueden ser depositadas sobre cualquier superficie, y su respuesta eléctrica va a depender de las características conductoras tanto de la película como de la superficie de depósito (**figura No. 43**).



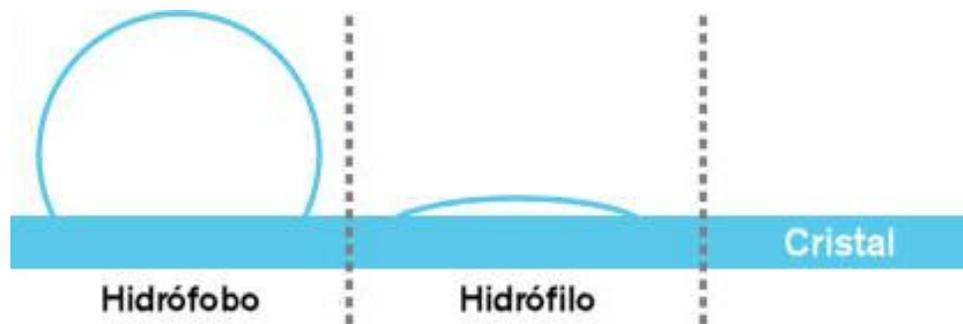
**Figura No. 43.** Esquema de la película durante la medición 2 puntas.

#### 1.5 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es una propiedad termodinámica y provee una definición inequívoca de la mojabilidad respecto al movimiento de la interface sólido-fluido. La mojabilidad se define como la tendencia de un fluido a esparcirse o adherirse a una superficie sólida[17].

La comprensión del equilibrio del ángulo de contacto es uno de los problemas fundamentales en la ciencia de superficies, ya que afecta a todos los procesos que involucren sistemas trifásicos. Es uno de los más antiguos problemas en la teoría de ciencia de superficies [17].

Los problemas fundamentales asociados con el equilibrio del ángulo de contacto pueden ser divididos en dos grupos: aquellos relacionados con la estructura y constitución de la superficie del sólido y los asociados con las interacciones mutuas de las tres fases en las proximidades de la línea de contacto.



**Figura No. 44.** Esquema del comportamiento de un líquido sobre una superficie de cristal, izquierda hidrófobo, centro hidrófilo y derecha cristal o superficie

Simplificando los fenómenos que se llevan a cabo al poner en contacto un líquido con una superficie, se observa (**figura No.44**) que la superficie tiene un carácter hidrófobo si el líquido no se esparce sobre la superficie, mientras que la superficie tiene un comportamiento hidrófilo si el líquido se esparce sobre la superficie.

## Referencias

- [1] Katz, H.E., *J. Mater. Chem.*, **7**, 369-376, (1997).
- [2] Spadavecchia, J. and Ciccarella, G., *Chem. Mater.*, **16**, 2083-2090, (2004).
- [3] Schwartz D.K., *Surf. Sci. Rep.*, **27**, 245, (1997)
- [4] Ulman A., *An introduction to ultrathin organic films: From Langmuir-Blodgett to self-assembly monolayers*, Academic Press, Boston, 1991.
- [5] Flack W., Soong D., Bell A., and D. Hess, *J. Appl. Phys.*, **56**, 1199 (1984).
- [6] Rivera M., Holguin S., Moreno A., Sepulveda-Sanchez J.D. and Hernández-Pérez T. *Journal of the Electrochemical Society*, **149**, E84, (2002).
- [7] Rivera M., Álvarez Toledano C., Moreno A., Sepúlveda-Sánchez J.D., Hernández-Pérez T. and Sánchez-V, M.E., *J. Braz. Chem. Soc.*, **16**, 316, (2005).
- [8] De Rose J.A. and Leblanc R.M., *Surf. Sci. Rep.* **22**, 73, (1995).
- [9] Horowitz, G. *J. Mater. Research*, **19**, 1946-1962, (2004).
- [10] Palaniappan A., Moochhala S., Tay F.E.H., Su X. and Phua N.C.L., *Sensors and Actuators B*, **129**, 184-187, (2008).
- [11] Rodríguez, A. (2009). Síntesis, caracterización y evaluación de propiedades ópticas y eléctricas de materiales moleculares. Tesis de Maestría. UNAM. México.
- [12] Richardson, T., Dooling, C., Jones, L. and Brook, R. *Advances in Colloid and Interface Science*, **116**, 81-96, (2005).
- [13] Horrillo, M. (1992). Estudio y realización de sensores para CO basados en la modulación de la conductividad eléctrica del semiconductor SnO<sub>2</sub>. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España.
- [14] Faria, N., and Sander, H. *Material Research*, Vol. 11, **4**, 477-482, (2008).
- [15] Natale, C., Macagnano, A., Repole, G., Saggio, G, Amico, A., Paolesse, R. and Boschi, T. *Materials Science and Engineering*, **C5**, 209-215, (1998).
- [16] Alpuche, T. Formación y caracterización de películas delgadas organometálicas. Tesis de Licenciatura. UNAM. México.
- [17] Gerber, R. (2001) *La curación vibracional*. España. Ed. Robinbook.
- [18] Rita Giovannetti (2012). *The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins*, Macro To Nano Spectroscopy, Dr. Jamal Uddin (Ed.), ISBN: 978-953-51-

0664-7, In Tech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/macro-to-nano-spectroscopy/the-use-of-spectrophotometry-uv-vis-for-the-study-of-porphyrins>

[19] Smog. (s.f.) Recuperado el 8 de mayo de 2015, de <http://www.inecc.gob.mx/calibre-informacion-basica/569-calibre-smog>

[20] SDS Nitrogen dioxide. (s.f.) Recuperado el 19 de mayo de 2015, de <https://www.airgas.com/msds/001041.pdf>

[21] Ramos, B. (2003). Estudio de la mojabilidad y ángulo de contacto en sistemas crudo/sólido/fluido. Tesis de Licenciatura. Universidad Central de Venezuela. Venezuela.

[22] Cano, M. (2008). Diseño y aplicación de sensores electroquímicos basados en moléculas orgánicas conductoras. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba. España.

[23] Origen y formación del petróleo y gas (s. f.) Recuperado el 5 de junio de 2015, de <http://usuarios.geofisica.unam.mx/gvazquez/explotacionELIA/zonadesplegar/Clases/clase5origenpetroleo.pdf>

[24] Coahuila, M. (2011). Síntesis y caracterización de macrociclos orgánicos enlazados covalentemente a la red de óxido de silicio por el método sol-gel. Tesis Doctoral. UAM-Iztapalapa. México.

[25] Kurtikyan, T., Hayrapetyan, V., Mehrabyan, M. and Ford, P. *Inorg. Chem.*, **53**. 11948 – 11959. (2014).

[26] Ghobadi, N., *International Nano Letters*. **3**. (2). (2013).

[27] M.M. El-Nahass et al. *Synthetic Metals*. **195**. 110-116. (2014).