

Fabricación y caracterización de semiconductores poliméricos basados en ftalocianina verde  
Fabrication and characterization of polymeric semiconductors based on phthalocyanine green

J. A. Hernández-Méndez <sup>a,\*</sup>, M. E. Sánchez-Vergara <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Anáhuac México Norte, Avenida Universidad Anáhuac 46, Col. Lomas Anáhuac, Huixquilucan 52786, Estado de México, México.

## Resumen

En el presente estudio se fabricaron películas compuestas semiconductoras orgánicas, basadas en polimetilmetacrilato (PMMA) como matriz, y la ftalocianina de cobre verde (CuPc green) como refuerzo. Las películas fueron depositadas por la técnica de inyección directa, empleando sustratos de vidrio Corning, obleas de silicio-n y vidrio recubierto con óxido de indio y estaño (ITO). La morfología y propiedades mecánicas de las películas se estudiaron por microscopía de fuerza atómica (MFA). Posteriormente, las películas compuestas PMMA-CuPc green, fueron analizadas en su comportamiento óptico, empleando espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis); lo anterior con el fin de obtener el porcentaje de transmitancia (%T) y la absorbancia (A). Con estos parámetros, se determinaron el coeficiente de absorción, la energía del fotón y, por consecuencia, la banda prohibida óptica. Finalmente, se fabricaron dispositivos simples de una capa, y se evaluó su comportamiento eléctrico utilizando el método colineal de cuatro puntas. Durante la evaluación corriente-voltaje (I-V), los dispositivos se sometieron a diferentes condiciones de iluminación, para determinar la posible aplicación de estas películas semiconductoras PMMA-CuPc green, en dispositivos optoelectrónicos.

**Palabras Clave:** Ftalocianina de Cobre, Polimetilmetacrilato, Película Compuesta, Propiedades Ópticas, Comportamiento Eléctrico.

## Abstract

In the present study, organic semiconductor composite films were manufactured, based on polymethylmethacrylate (PMMA) as matrix, and copper phthalocyanine green (CuPc green) as reinforcement. The films were deposited by the direct injection technique, using Corning glass substrates, silicon-n wafers, and indium tin oxide (ITO) coated glass. The morphology and mechanical properties of the films were characterized using atomic force microscopy (AFM). Subsequently, the PMMA-CuPc green hybrid films were evaluated in their optical properties by Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV-Vis), to obtain the percentage of transmittance (%T) and the absorbance (A). With these parameters, the absorption coefficient, photon energy, and, consequently, the optical bandgap, were calculated. Finally, simple single-layer devices were fabricated, and their electrical properties were evaluated, using the four-point collinear probe method. Throughout the current-voltage (I-V) evaluation, the devices were subjected to different lighting conditions, to determine the possible application of PMMA-CuPc green semiconductor films, in optoelectronic devices.

**Keywords:** Copper phthalocyanine; Polymethylmethacrylate; Composite Film; Optical Properties; Electrical Behavior.

## 1. Introducción

Hoy en día no podríamos imaginar un mundo sin todo el potencial tecnológico que se ha desarrollado en los últimos años, donde sin duda alguna, los dispositivos electrónicos han

sido mejorados gracias a los circuitos integrados, mismos que han sido potenciados por múltiples investigaciones en el campo de los semiconductores eléctricos (Bronstein, *et al.*, 2020). Dentro de este tipo de materiales, los semiconductores orgánicos han logrado posicionarse como apoyo al silicio, el

\*Autor para la correspondencia: jcsosa@ipn.mx

**Correo electrónico:** jcsosa@ipn.mx (Julio C. Sosa-Savedra), marton\_95@hotmail.com (M. A. Trejo-Estrella), agarciag@ipn.mx (A. L. García-García), obarceinas@ipn.mx (J. D. O. Barceina-Sanchez), roberto.sostrand86@gmail.com (R. S. Velazquez-Gonzalez), rhtovar@ipn.mx (R. Hernández-Tovar).

cual, hasta el día de hoy, es considerado el semiconductor más importante.

Los semiconductores orgánicos son materiales que contienen entidades moleculares basadas en carbono, y poseen características atractivas para su uso en dispositivos optoelectrónicos como son: su bajo costo de producción, fabricación sencilla y de bajo impacto ambiental, son ligeros, con flexibilidad mecánica, y se pueden modular sus propiedades (Bronstein *et al.*, 2020), (Chen, 2018; Khambhati & Nelson, 2022), (Zhang *et al.*, 2022). Aunado a esto, sus aplicaciones son ilimitadas, pudiendo emplearse en la fabricación de diodos emisores de luz, transistores, sensores bioeléctricos y biométricos, celdas solares, dispositivos electrónicos portátiles, pantallas flexibles, fotodetectores y láseres, por mencionar algunos (Chen, 2018), (Khambhati & Nelson, 2022), (Zhang *et al.*, 2022).

Los semiconductores orgánicos pueden clasificarse en dos tipos de unidades básicas: las moléculas pequeñas y los polímeros. Las primeras, pueden formar películas delgadas a través de técnicas como la evaporación térmica al alto vacío (Raghuwanshi & Tiwari, 2023), o en dispersión como el spin-coating. Por otro lado, los semiconductores poliméricos poseen una unidad monomérica, misma que se repite a lo largo de sus largas cadenas, y a diferencia de las moléculas pequeñas, poseen la ventaja de un procesamiento sencillo que les permite ser depositados como películas delgadas, disueltos previamente en diferentes solventes orgánicos (Khambhati & Nelson, 2022), (Raghuwanshi & Tiwari, 2023).

Dentro de las moléculas pequeñas más destacadas se encuentran las ftalocianinas (Fts), las cuales son macrociclos metálicos obtenidos por la interacción del ftalonitrilo con haluros metálicos (Serra & Yamamoto, 2001). En este sentido, cuando el radio de un ion metálico es compatible con el radio de la cavidad del macrociclo, es decir, con el ftalonitrilo, el ion metálico es capaz de introducirse en el centro del macrociclo, y se logran generar moléculas muy estables que tienen la tendencia a ordenarse en fases cristalinas, esto debido a la fuerza de atracción entre los anillos de la ftalocianina (Fouriaux *et al.*, 1996), (Sakamoto & Ohno-Okumura, 2009). Las Fts presentan propiedades llamativas para su investigación en la fabricación de semiconductores orgánicos, debido a que ofrecen excelentes características de transporte de carga, y también presentan interesantes propiedades ópticas, en una región de longitud de onda de absorción ampliamente notable (Dong *et al.*, 2012), (Vivo *et al.*, 2009).

Actualmente, se ha logrado introducir más de 70 iones metálicos y no metálicos en la cavidad de la Ft, siendo las Fts de Cu, Zn y Ni las más comunes para su uso en equipos optoelectrónicos (Hains *et al.*, 2010). Dentro de estos tipos de Fts, la ftalocianina de cobre (CuFt), es una candidata destacable por sus propiedades y características llamativas como son; sus altas estabildades térmica y química, además de la posibilidad de ser modificada en sus propiedades semiconductoras, con la presencia de radicales y grupos funcionales en su estructura molecular. Un ejemplo es la *CuFt green*, que es un compuesto con un color verde azulado debido a sus propiedades ópticas, y en el que los 16 átomos de hidrógeno del anillo de su estructura externa, se remplazan por átomos de cloro (Christie & Abel, 2021). En la Figura 1 se puede observar la estructura química de la *CuFt green*.

Por otro lado; se ha dado un importante crecimiento en las investigaciones relacionadas a los semiconductores

poliméricos, mismos que tienen un alto impacto en la bioelectrónica, biointerfaces y otras aplicaciones, gracias a su flexibilidad intrínseca tan característica (Kim *et al.*, 2022). Un claro ejemplo de estos polímeros es el polimetilmetacrilato (PMMA), que es una resina sintética que parte de la polimerización del metacrilato de metilo (MMA) ( $C_5H_8O_2$ ). Dicho polímero, es un termoplástico que cuenta con una excelente resistencia mecánica, como también una buena flexibilidad y elasticidad, y también posee una baja capacidad de absorción del agua, un bajo costo y una estabilidad térmica alta (Gohil *et al.*, 2017).

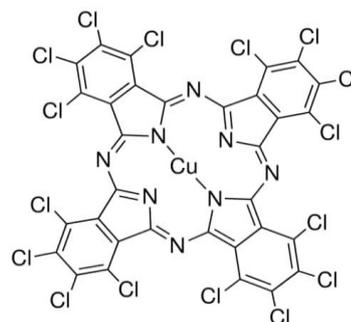


Figura 1: Estructura de ftalocianina de cobre *green*, obtenida de Sigma-Aldrich. (2023). Phthalocyanine Green. Merck KGaA, Darmstadt, Alemania: Sigma-Aldrich Corp.  
<https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/aldrich/cds000384>

Con base en lo anterior, el objetivo del presente trabajo es estudiar el comportamiento óptico y eléctrico de la *CuFt green*, cuando se encuentra formando parte de películas semiconductoras con arquitectura de heterounión dispersa, también conocidas como películas compuestas. En el presente estudio, estas películas después de ser depositadas, se caracterizaron en su morfología, propiedades mecánicas, ópticas y su comportamiento eléctrico bajo diferentes condiciones de iluminación. Todo lo anterior, con el fin de evaluar las posibilidades que presenta esta película: PMMA-*CuPc green*, de ser empleada en dispositivos optoelectrónicos.

## 2. Materiales y metodología

El polimetilmetacrilato (PMMA;  $[CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)]_n$ ; pureza de  $\geq 99\%$ ), la ftalocianina de cobre *green* (*CuPc green* C32Cl16CuN8; pureza de  $\geq 99.95\%$ ) y el cloroformo ( $CHCl_3$ ; pureza de  $\geq 99.5\%$ ), se obtuvieron de proveedores comerciales (Sigma-Aldrich) y se utilizaron sin purificación previa a su empleo. Para la fabricación de las películas compuestas se emplearon sustratos de vidrio Corning, obleas de silicio-n y vidrio recubierto con capa conductora de óxido de indio y estaño (ITO). Es importante remarcar que los sustratos de vidrio Corning y de vidrio con capa transparente del óxido conductor ITO, fueron previamente lavados de forma secuencial, en un baño ultrasónico con cloroformo, metanol y acetona. Por su lado; el silicio-n se lavó con una solución “p” (10 mL de HF, 15 mL de  $HNO_3$  y 300 mL de  $H_2O$ ), para eliminar el óxido superficial.

Con la finalidad de preparar la matriz polimérica de las películas semiconductoras, se emplearon 0.9 g de PMMA disueltos previamente en 8 mL de cloroformo y puestos en baño maría a una temperatura entre 50 y 55 °C, durante un intervalo de 10 a 15 minutos. Posteriormente, se extrajeron 2.2

mL del polímero disuelto, al que se le adicionaron 0.05 g de la CuPc *green* hasta saturar la disolución. Para el depósito de la mezcla anterior sobre los sustratos previamente mencionados, se realizó la técnica de inyección directa. En esta técnica se empleó una jeringa de plástico con la que se aplicaba 0.6 mL en la superficie del sustrato y, posteriormente, se esparcía la dispersión del PMMA-CuPc *green* con la misma aguja de la jeringa. La duración entre el depósito y la distribución de la dispersión se llevaba a cabo durante 15 segundos. Inmediatamente después de esparcir la mezcla, las películas se calentaban a 55°C durante 5 minutos, en un horno de secado Briteg SC-92898. Esto aceleró el proceso de polimerización de la película, y evitó que las muestras se deterioraran y agrietaran durante el secado.

Los sustratos de silicio-n se utilizaron para la evaluación y reconocimiento de la topografía y propiedades mecánicas, que se obtuvieron con un microscopio de fuerza atómica (MFA), utilizando una plataforma Ntegra Nanosurf. La absorbancia y transmitancia se obtuvieron en las películas depositadas sobre sustratos de vidrio Corning, utilizando un espectrofotómetro Ultravioleta-visible (UV-Vis) 300 Unicam, en un rango de longitud de onda de 200 a 1100 nm. El óxido de indio con estaño (ITO) se utilizó como ánodo, para fabricar los dispositivos simples, y medir las características de corriente-voltaje (I-V). Para ello se usó un picoamperímetro de alcance automático Keithley 4200-SCS-PK1 con el método colineal de cuatro puntas, en una estación de detección con circuitos de iluminación y control de temperatura de Next Robotix. Las muestras se iluminaron con LEDs comerciales de longitudes de onda entre 400 y 700 nm, utilizando un circuito controlador de iluminación de Next Robotix. Para estos LED, los voltajes operativos típicos variaron entre 1.8 y 2.8 V, con una corriente operativa típica de 18 mA. En la Figura 2, se ilustra una representación gráfica de la estructura del dispositivo de una capa, fabricado con ITO como ánodo y plata (Ag) como cátodo.

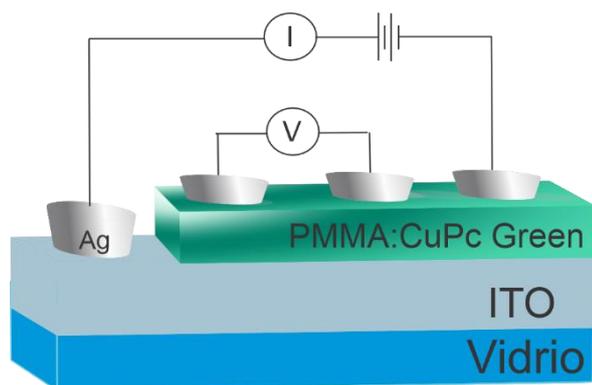


Figura 2: Estructura del dispositivo PMMA:CuPc *green*.

### 3. Resultados y discusión

Con la finalidad de evaluar la topografía de las películas de PMMA:CuPc *green*, se llevó a cabo MFA. La topografía de las películas semiconductoras influye en gran medida en sus propiedades de transporte de cargas. En la Figura 3, se muestra la imagen MFA de la película PMMA:CuPc *green*, de la que es posible destacar que, el material presenta irregularidades, teniendo un crecimiento mayor en ciertas zonas de la

superficie. Se debe destacar que la heterogeneidad de la película es debida, por un lado; a la presencia de dos fases: polímero y ftalocianina y, por otro lado; a la técnica de depósito por inyección directa, en la que, con la ayuda de una jeringa y su aguja, se esparce el material, tratando de mantener uniformidad en la película. Al ser una técnica no precisa y manual, se presentan irregularidades y zonas de crecimiento preferencial con mayor concentración del material. Además, considerando las características poliméricas del PMMA-CuPc *green*, las películas estudiadas son amorfas. Por ende, las moléculas que integran la matriz, no están alineadas ni ordenadas, generándose un desorden intrínseco molecular. Dicho desorden puede dificultar el movimiento de las cargas portadoras a lo largo de la película (Li, *et al.*, 2014), (Yoo & Kim, 2015), lo que debe verificarse posteriormente con el estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de esta misma película PMMA-CuP *green*. Por otro lado; también debe considerarse su simple preparación, bajo costo y menores tiempos de depósito. Estos aspectos hacen a la técnica de fabricación, adecuada para la obtención de este tipo de películas compuestas de bajo costo.

Adicionalmente, por medio del MFA se obtuvo en la película una rugosidad promedio (Ra) de 54.48 nm, mientras que la rugosidad media cuadrática (RMS) fue de 46.97 nm. También, se evaluó la microdureza media de 5.41 en la escala de Knoop (HK), aplicando una carga de 990 Newtons. Se observó que la dureza en esta película PMMA:CuPc *green* es mayor, en comparación con los resultados obtenidos en estudios realizados con ftalocianina de zinc (ZnPc), donde se presentan microdurezas de 0.59 HK y 0.58 HK (Sánchez-Vergara, *et al.*, 2022). Esta alta dureza permitiría una mayor resistencia de la película en condiciones de servicio.

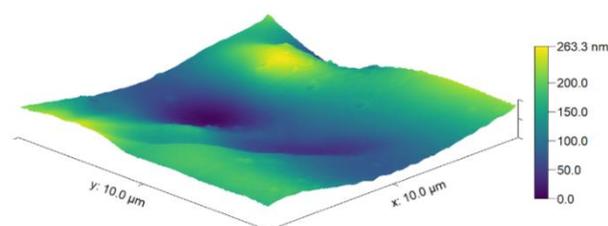


Figura 3: Imagen de MFA de la película PMMA:CuPc *green*, depositada sobre silicio-n.

Referente a las propiedades ópticas de la película de PMMA:CuPc *green*, se midió la transmitancia y la absorbancia mediante la espectroscopía UV-Vis, misma que es de suma importancia, por su finalidad de obtener las transiciones  $\pi-\pi^*$  de la CuPc *green*. En este sentido, se midió la distribución espectral de la transmitancia (%T) y de la absorbancia (A), todo en función de la longitud de onda de la película. En la Figura 4a, se muestran las mediciones de transmitancia de la película, considerándose el intervalo entre 250 y 1050 nm. En el espectro se observa que alrededor de los 500 nm, la película alcanza un máximo de 43%, dicho valor es bajo en comparación de otros trabajos reportados de películas de ftalocianinas metálicas, como la ftalocianina de cobre (CuPc) (Mali, *et al.*, 2012), la ftalocianina de zinc (ZnPc), la ftalocianina de magnesio (MgPc) (Socol, *et al.*, 2016), y la ftalocianina de lantano hiperramificada con sulfonilo unido con grupos antraquinona (HLaPc-HAQ) (Ding, *et al.*, 2020), donde cada uno presenta un porcentaje de

transmitancia superior al 50%. Por ende, el porcentaje presentado en la película de PMMA:CuPc *green* es bajo, para ser considerada una película transparente que pueda ser empleada como ánodo, en dispositivos como por ejemplo las celdas solares.

Por otro lado, la distribución espectral de la absorbancia evaluada con una incidencia normal en el rango de longitud de onda entre 200 a 1000 nm, se presenta en la Figura 4b. Es importante tener en cuenta que, el espectro de absorbancia de las ftalocianinas se caracteriza por la presencia de dos bandas notorias: la banda-Q, presente entre los 610-810 nm, así como la banda-B, que puede presentarse alrededor de los 340-480 nm (Abuelwafa *et al.*, 2015), (El-Nahass *et al.*, 2011), (Frag, 2007). Estas bandas están relacionadas con los orbitales moleculares del sistema aromático del macrociclo con 18 electrones  $\pi$ , así como también; con el orbital superpuesto en el átomo de cobre. En este sentido, las bandas B y Q se asocian directamente a las transiciones  $\pi-\pi^*$ , mismas que surgen de la estructura de la CuPc. Por un lado, la banda-B se identifica como las transiciones electrónicas  $\pi-\pi^*$ , dentro de los orbitales  $a_{2u}$  y  $b_{2u}$ , mismos que van al LUMO  $e_g$  (Frag, 2007), (Lee *et al.*, 2010), (Sánchez-Vergara *et al.*, 2020). Por otro lado; la banda-Q, que se divide en dos picos, se encuentra asignada a las mismas transiciones electrónicas  $\pi-\pi^*$  del HOMO al LUMO, aunque correspondientes a los orbitales  $a_{1u}$  al orbital  $e_g$  (Frag, 2007), (Sánchez-Vergara *et al.*, 2020), (Socol *et al.*, 2016).

En el caso de la película compuesta del presente trabajo, se observa la banda de absorción correspondiente a la banda-Q, que se muestra en la región UV del espectro, y en la cual es posible identificar sus dos picos característicos entre 650-690 nm y entre 730-760 nm, mientras que la banda-B, se encuentra en la región visible entre los 360-390 nm, tal y como se muestra en la Figura 4b. Asimismo, la banda-Q, coincide con estudios realizados con diferentes concentraciones de CuPc *green* en la polianilina. Dicho estudio, presenta sus dos picos característicos entre los 580-650 nm y alrededor de 750 nm (Radhakrishnan & Deshpande, 2002). No obstante, se muestra una notable diferencia respecto a la banda-B, puesto que la banda de absorción principal en el estudio comparado, se presenta en el rango de los 320-420 nm. De este modo, se deduce que dicha banda depende del polímero utilizado y la cantidad de CuPc *green* administrada (Radhakrishnan & Deshpande, 2002). Otro aspecto a remarcar es el hecho de que la matriz polimérica no afecta la presencia de las bandas de absorción de la ftalocianina.

Referente a la energía de activación óptica, también conocida como band gap o banda prohibida óptica ( $E_g^{opt}$ ), se determinó a través de la extrapolación de la tendencia lineal presente en la dependencia de  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  de la energía del fotón ( $h\nu$ ) (Mali *et al.*, 2012), (Urbach, 1953). Para ello, los datos de absorción se acoplan al comportamiento del modelo de Tauc (Sánchez-Vergara *et al.*, 2020):

$$(\alpha h\nu) = G(h\nu - E_g^{opt})^r. \quad (1)$$

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la frecuencia ( $\nu$ ), se obtienen a partir de la transmitancia, la absorbancia y la longitud de onda, obtenidos por el espectro de UV-Vis. Con respecto a la ecuación anterior,  $G$  es una constante que depende de la probabilidad de transición y  $h$  la constante de

Planck; del mismo modo,  $E_g^{opt}$  es la brecha de la banda prohibida óptica, mientras que  $r$ , es el número que caracteriza las transiciones, siendo  $r = \frac{1}{2}$  y  $r = 2$ , para transiciones electrónicas directas e indirectas respectivamente (Mali *et al.*, 2012), (Sánchez-Vergara *et al.*, 2020), (Urbach, 1953).

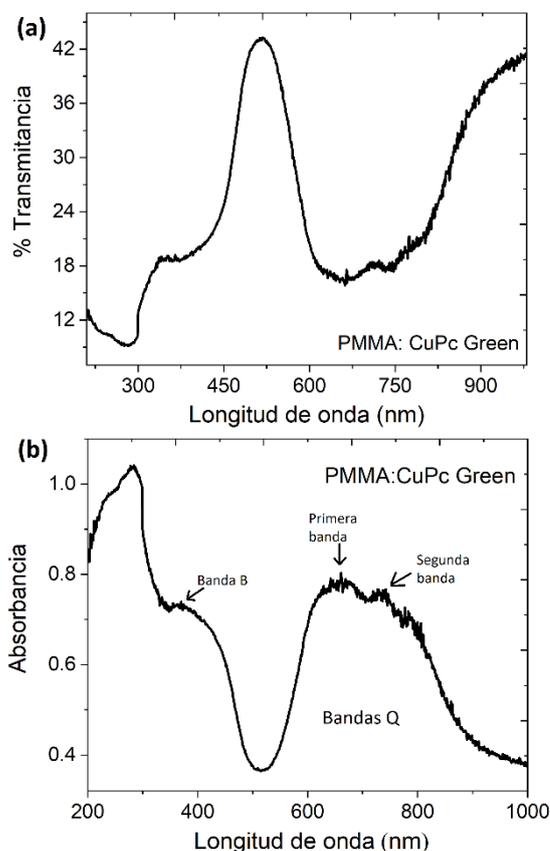


Figura 4: (a) % Transmittancia y (b) Absorbancia de la película PMMA:CuPc *green*, depositada sobre vidrio Corning.

Con respecto al band gap de la película de PMMA-CuPc *green*, se calculó a partir de  $\alpha$  y  $h\nu$  para transiciones indirectas, debido al carácter amorfo de la película PMMA-CuPc *green*. De acuerdo con la Figura 5, los valores obtenidos son de 1.31 y 2.22 eV para el onset gap y para el band gap óptico respectivamente. Estos resultados sitúan a la película, dentro del rango de los semiconductores orgánicos, siendo importante, debido a que la matriz polimérica no afecta el valor de band gap. Tanto el onset gap como el band gap óptico se mantienen en el rango de los semiconductores, lo que indica que la heterogeneidad entre las fases polímero-CuPc observadas mediante MFA (Figura 3), aparentemente no disminuye el transporte de cargas. Esto se debe verificar con la evaluación del comportamiento eléctrico de la película compuesta.

Con el fin de obtener y evaluar las propiedades eléctricas de las películas de PMMA:CuPc *green*, se obtuvieron las curvas características I-V, utilizando el método colineal de cuatro puntas, esto bajo diferentes condiciones de iluminación. Para lo anterior, se construyeron dispositivos simples, cuyo esquema es mostrado en la Figura 2. Al analizar las gráficas de la Figura 6 se deduce que para la película de PMMA:CuPc *green*, a voltajes mayores de 0.6 V, genera una corriente eléctrica constante, alcanzando un valor máximo de 0.01 A, mientras que en voltajes menores a 0.6 V, el material

presenta un comportamiento óhmico. Referente al comportamiento del dispositivo frente a las diferentes condiciones de iluminación, comprendidas entre el rojo y el violeta del espectro electromagnético, se observa que este tipo de iluminación no ejerce influencia significativa en la cantidad de corriente transportada. Además, la película de PMMA:CuPc *green*, presenta un comportamiento eléctrico ambipolar. Dicho comportamiento se origina por la similitud de curvas observadas en los cuadrantes 1 y 3 de la gráfica I-V. Aparentemente para este dispositivo con la película compuesta, es indistinto el comportamiento de ánodo o cátodo que tomen los electrodos ITO y Ag.

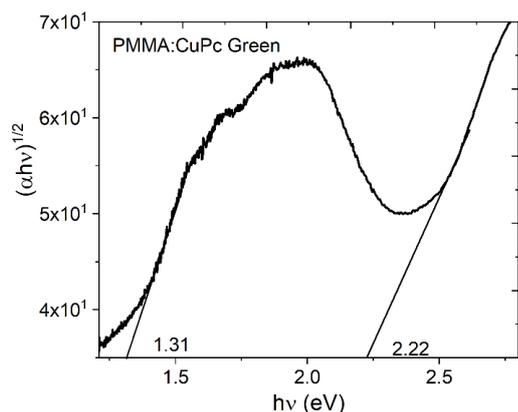


Figura 5:  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs energía del fotón,  $h\nu$  de la película PMMA:CuPc *green*, depositada sobre vidrio Corning.

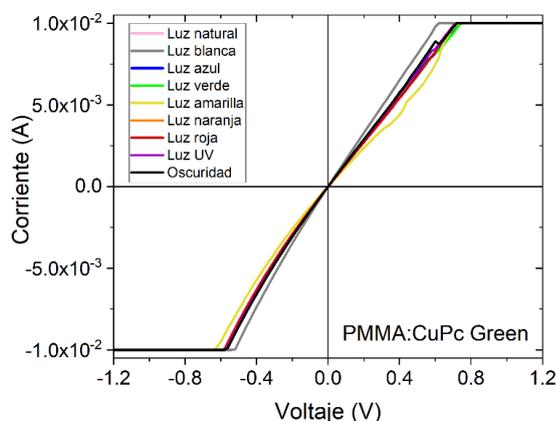


Figura 6:  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs energía del fotón,  $h\nu$  de la película PMMA:CuPc *green*, depositada sobre vidrio con capa conductora de ITO.

Otro aspecto a considerar es el hecho de que aún con la heterogeneidad en la película, se genera el transporte de cargas a través de ella, con un comportamiento predominantemente óhmico. Las múltiples interfases polímero-ftalocianina sirven como canales de conducción eléctrica para el transporte de las cargas.

#### 4. Conclusiones

En el presente trabajo, se llevó a cabo la fabricación de películas semiconductoras orgánicas: PMMA:CuPc *green* utilizando la técnica de inyección directa sobre diferentes sustratos (vidrio Corning, obleas de silicio-n y vidrio con capa conductora transparente de ITO). Como es de esperarse, las películas presentan una morfología heterogénea,

correspondiente a los dos materiales empleados en su fabricación. Sin embargo; con respecto a su comportamiento óptico, el material presenta un onset gap de 1.31 eV y un band gap óptico de 2.22 eV. Estos resultados sitúan a la película dentro de la categoría de los semiconductores orgánicos. Con respecto al comportamiento eléctrico de la película, para voltajes mayores de 0.6 V, la cantidad de corriente transportada se vuelve constante, alcanzando un valor máximo de 0.01 A, mientras que en voltajes menores a 0.6 V, el material presenta un comportamiento óhmico. Adicionalmente, la película compuesta PMMA:CuPc *green* presentan un comportamiento eléctrico ambipolar; en el que los electrodos pueden llevar a cabo una función indistinta de ánodo o cátodo, lo que aumenta el potencial de la película de ser utilizada como capa transportadora de huecos o de electrones en dispositivos optoelectrónicos orgánicos, tales como: celdas solares orgánicas.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a Valeria López Valenzuela por su ayuda en las mediciones de MFA. María Elena Sánchez Vergara agradece el apoyo económico de la universidad Anáhuac México, proyecto número PI0000066.

#### Referencias

- Abuelwafa, A. A., El-Denglawey, A., Dongol, M., El-Nahass, M. M., & Soga, T. (2015). Influence of annealing temperature on structural and optical properties of nanocrystalline Platinum octaethylporphyrin (PtOEP) thin films. *Optical Materials*, 49, 271–278. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.09.032>.
- Bronstein, H., Nielsen, C. B., Schroeder, B. C., & McCulloch, I. (2020). The role of chemical design in the performance of organic semiconductors. *Nature Reviews Chemistry*, 4(2), 66–77. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0152-9>.
- Chen, F.-C. (2018). Organic Semiconductors. In B. D. Guenther & D. G. Steel (Eds.), *Encyclopedia of Modern Optics (Second Edition)* (Second Edition, pp. 220–231). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09538-2>.
- Christie, R., & Abel, A. (2021). *Phthalocyanine green pigments*. 6(11), 665–669. <https://doi.org/doi:10.1515/psr-2020-0193>.
- Ding, J., Cui, Z., Dong, N., Li, B., Zhang, Y., Wang, J., & Jiang, Z. (2020). Enhanced optical limiting properties of composite films consisting of hyperbranched phthalocyanine and polyphenylsulfone with high linear transmittance. *Synthetic Metals*, 265, 116405. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116405>.
- Dong, H., Zhu, H., Meng, Q., Gong, X., & Hu, W. (2012). Organic photoresponse materials and devices. *Chemical Society Reviews*, 41(5), 1754–1808. <https://doi.org/10.1039/C1CS15205J>.
- El-Nahass, M. M., Ammar, A. H., Farag, A. A. M., Atta, A. A., & El-Zaidia, E. F. M. (2011). Effect of heat treatment on morphological, structural and optical properties of CoMTPP thin films. *Solid State Sciences*, 13(3), 596–600. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.032>.
- Farag, A. A. M. (2007). Optical absorption studies of copper phthalocyanine thin films. *Optics & Laser Technology*, 39(4), 728–732. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2006.03.011>.
- Fouriaux, S., Armand, F., & Araspin, O. (1996). Effect of the metal on the organization of tetramidometalophthalocyanines in langmuir-blodgett films. *J Phys Chem.*, 16984–16988.
- Gohil, S. V., Suhail, S., Rose, J., Vella, T., & Nair, L. S. (2017). Chapter 8 - Polymers and Composites for Orthopedic Applications. In S. Bose & A. Bandyopadhyay (Eds.), *Materials for Bone Disorders* (pp. 349–403). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802792-9.00008-2>.

- Hains, A. W., Liang, Z., Woodhouse, M. A., & Gregg, B. A. (2010). Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6689–6735. <https://doi.org/10.1021/cr9002984>.
- Khambhati, D. P., & Nelson, T. L. (2022). 6 - Semiconductive materials for organic electronics and bioelectronics from renewable resources. In A. Marrocchi (Ed.), *Sustainable Strategies in Organic Electronics* (pp. 209–227). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823147-0.00006-9>.
- Kim, K., Yoo, H., & Lee, E. K. (2022). New Opportunities for Organic Semiconducting Polymers in Biomedical Applications. *Polymers*, 14(14). <https://doi.org/10.3390/polym14142960>.
- Lee, S. U., Kim, J. C., Mizuseki, H., & Kawazoe, Y. (2010). The Origin of the Halogen Effect on the Phthalocyanine Green Pigments. *Chemistry – An Asian Journal*, 5(6), 1341–1346. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/asia.200900601>.
- Li, H., Li, C., Duan, L. and Qiu, Y. (2014), Charge Transport in Amorphous Organic Semiconductors: Effects of Disorder, Carrier Density, Traps, and Scatters. *Isr. J. Chem.*, 54: 918-926. <https://doi.org/10.1002/ijch.201400057>.
- Mali, S. S., Dalavi, D. S., Bhosale, P. N., Betty, C. A., Chauhan, A. K., & Patil, P. S. (2012). Electro-optical properties of copper phthalocyanines (CuPc) vacuum deposited thin films. *RSC Adv.*, 2(5), 2100–2104. <https://doi.org/10.1039/C2RA00670G>.
- Radhakrishnan, S. y Deshpande, S. (2002). Polímeros conductores funcionalizados con ftalocianina como sensores de dióxido de nitrógeno. *Sensores*, 2 (5), 185–194. MDPI AG. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.3390/s20500185>.
- Raghuwanshi, V., & Tiwari, S. P. (2023). Chapter 11 - Flexible electronics and devices with new materials. In A. Sarkar, C. Sarkar, A. Deyasi, D. De, & A. Benfdila (Eds.), *Nanoelectronics: Physics, Materials and Devices* (pp. 237–262). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91832-9.00004-X>.
- Sakamoto, K., & Ohno-Okumura, E. (2009). Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines. *Materials*, 2(3), 1127–1179. <https://doi.org/10.3390/ma2031127>.
- Sánchez Vergara, ME, Toledo Dircio, E., & Zubillaga Serrano, RI (2022). Deposición y Caracterización de Heteroestructuras Basadas en Ferroceno Dopado para Aplicaciones Film-Device. *Recubrimientos*, 12 (12), 1859. MDPI AG. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.3390/coatings12121859>.
- Sánchez-Vergara, M. E., Rios, C., Jiménez-Sandoval, O., & Salcedo, R. (2020). A Comparative Study of the Semiconductor Behavior of Organic Thin Films: TCNQ-Doped Cobalt Phthalocyanine and Cobalt Octaethylporphyrin. *Molecules*, 25(24). <https://doi.org/10.3390/molecules25245800>.
- Serra, O. A., & Iamamoto, Y. (2001). Chromophores: Porphyrin-based Materials. In K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, & P. Veyssièrè (Eds.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (pp. 1227–1229). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00231-X>.
- Sigma-Aldrich. (2023). Phthalocyanine Green [Fotografía]. Merck KGaA, Darmstadt, Alemania: Sigma-Aldrich Corp. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/aldrich/cds000384>.
- Socol, M., Preda, N., Rasoga, O., Breazu, C., Stavarache, I., Stanculescu, F., Socol, G., Gherendi, F., Grumezescu, V., Popescu-Pelin, G., Girtan, M., & Stefan, N. (2016). Flexible heterostructures based on metal phthalocyanines thin films obtained by MAPLE. *Applied Surface Science*, 374, 403–410. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.166>.
- Urbach, F. (1953). The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*, 92(5), 1324. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>.
- Vivo, P., Ojala, M., Chukharev, V., Efimov, A., & Lemmetyinen, H. (2009). Role of a phthalocyanine–fullerene dyad in multilayered organic solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 203(2), 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.12.030>.
- Yoo, S.-J. and Kim, J.-J. (2015). Charge Transport in Electrically Doped Amorphous Organic Semiconductors. *Macromol. Rapid Commun.*, 36: 984-1000. <https://doi.org/10.1002/marc.201500026>.
- Zhang, Q., Hu, W., Siringhaus, H., & Müllen, K. (2022). Recent Progress in Emerging Organic Semiconductors. *Advanced Materials*, 34(22), 2108701. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.202108701>.