



Universidad Autónoma del Estado de México



Facultad de Química

Oxidación térmica de nanoislas de Cobre obtenidas por evaporación a alto vacío: Estudio morfológico, estructural y evaluación de sus propiedades ópticas y eléctricas.

TESIS

para obtener el grado de:

Maestro en Ciencia de Materiales

Por:

Fís. Gabriel Nute Castañeda

Dirigida por:

Dr. Enrique Viguera Santiago

Dra. Susana Hernández López

Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda

Toluca, México a de del 2019

RESUMEN

Se obtuvieron capas delgadas de Cobre, eléctricamente conductoras y translúcidas mediante la técnica de Evaporación Térmica, a una presión de vacío de 10^{-3} Torr, y bajo dos configuraciones de depósito. La primera se depositó en condición de percolación (nanoislas) y en la segunda se obtuvieron películas delgadas (capas conductoras).

Las muestras fueron analizadas morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM). Posteriormente se realizó un análisis mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), a partir de donde se evidenció que el cobre depositado en los sustratos, al estar en contacto con el medio ambiente se recubren por una capa delgada de Óxido Cúprico (CuO). Lo anterior fue verificado con un análisis adicional de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR). Al analizar las propiedades ópticas por Espectroscopía UV-VIS, se encontró que existía transmisión de luz a la longitud de onda del plasmón superficial (~ 580 nm).

El proceso de oxidación fue estudiado mediante Termogravimetría (TG), y se obtuvo que en una atmósfera de O_2 presenta dos etapas de ganancia de peso; la primera a $200^\circ C$ mientras que la segunda se observa a $400^\circ C$. Así mismo, se hicieron tratamientos isotérmicos a dichas temperaturas y adicionales a $800^\circ C$. Se encontró que se favorece la presencia del Óxido Cuproso (Cu_2O) acorde al porcentaje de ganancia en peso.

Mediante Espectroscopía Raman se determinó que los depósitos de Cobre tratados térmicamente a $200^\circ C$ están en la fase Cu_2O , mientras que las tratadas a $400^\circ C$ presentan una combinación de fases ($Cu_2O + CuO$), lo cual se confirma también a través de Difracción de Rayos X (XRD). Los tratamientos térmicos también se llevaron a cabo en condiciones con distinto contenido de oxígeno en la atmósfera oxidante.

Abstract

Thin, electrically conductive and translucent Copper films were obtained by the Thermal Evaporation technique, at a vacuum pressure of 10^{-3} Torr, and under two deposition configurations. The first was deposited in percolation condition (nanoislands) and in the second, thin films (conductive layers) were obtained.

The samples were analyzed morphologically by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Subsequently, an X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis was performed, which showed that the copper deposited on the substrates, when in contact with the environment they are covered by a thin layer of Cupric Oxide (CuO). The above was verified with an additional analysis of Electronic Paramagnetic Resonance (EPR). Also, when analyzing the optical properties by UV-VIS spectroscopy, it was found that there was light transmission at the wavelength of the surface plasmon (~ 580 nm).

The oxidation process was studied by Thermogravimetric (TG), and it was obtained that in an O₂ atmosphere it presents two stages of weight gain, one at 200°C and another at 400°C. Likewise, isothermal treatments were made at these temperatures and even at 800°C, but it was found that the presence of Cupric Oxide (Cu₂O) was favored according to the weight gain percentage.

Using Raman spectroscopy, it was determined that Copper deposits treated thermally at 200°C are in the Cu₂O phase, while those treated at 400°C have a combination of phases (Cu₂O + CuO), which is also confirmed by X-ray diffraction (XRD). The thermal treatments were also carried out under conditions with different oxygen content in the oxidizing atmosphere.

Contenido

Dedicatoria.....	¡Error! Marcador no definido.
AGRADECIMIENTOS	¡Error! Marcador no definido.
RESUMEN	2
Abstract	3
Introducción	7
Bibliografía.....	9
1 Marco Teórico	10
1. Cobre.....	10
1.1. Propiedades.....	11
1.1.1. Físicas.....	11
1.1.2. Químicas.....	12
1.2. Ciencia, Ingeniería de Materiales y Nanociencias.....	13
1.2.1. Nanomateriales oxidados.....	17
1.2.1.1. Óxido cuproso (Cu ₂ O).....	18
1.2.1.2. Óxido cúprico (CuO).....	21
1.2.2. Aplicaciones.....	24
1.3. Métodos de Síntesis.....	25
1.3.1. Métodos Físicos.....	25
1.3.2. Métodos Químicos.....	28
1.3.3. Métodos Biológicos.....	29
1.4. Síntesis de los Óxidos de Cu.....	30
1.5. Justificación.....	31
BIBLIOGRAFÍA.....	32
2 Técnicas de Caracterización	36
2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	36
2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM y HR-TEM).....	37
2.3. Espectrometría de Fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS).....	39
2.4. Resonancia Paramagnética Electrónica.....	40
2.5. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	42
2.6. Difracción de Rayos X (XRD).....	43
2.7. Espectroscopía UV-vis.....	45
2.8. Espectroscopía Raman.....	47

BIBLIOGRAFÍA.....	49
3 Metodología Experimental	52
3.1. Preparación de sustratos	53
3.2. Técnicas Experimentales	55
3.2.1. Evaporación Térmica	55
3.2.2. Oxidación Térmica.....	62
3.3. Equipos utilizados.....	64
3.3.1. FESEM	64
3.3.2. XRD	65
3.3.3. TEM	66
3.3.4. UV-Vis	67
3.3.5. Raman.....	68
BIBLIOGRAFÍA.....	69
4 Resultados	70
4.1 Depósitos de Cobre por Evaporación Térmica.....	70
4.1.1 Morfología y Estructura.....	70
4.2.1 Análisis XPS	75
4.3.1 Espectros UV-vis	78
4.4.1 Análisis Adicionales (EPR).....	80
4.2 Oxidación Térmica.....	80
4.2.1 Termogravimetría	80
4.2.2 Morfología y Estructura.....	84
4.2.3 Espectroscopía Raman	87
4.2.4 Difracción de Rayos X	91
4.3 Oxidación Térmica en diferentes atmósferas.....	92
4.3.1 Morfología.....	92
4.3.2 Espectros UV-Vis.....	94
BIBLIOGRAFÍA.....	95
5 Conclusiones	97
Anexos.	100
Anexo A.	100
Anexo B.	101
Anexo C.	103

Anexo D	105
Anexo E	114

Introducción.

En el presente trabajo se muestra la obtención de nanoestructuras denominadas nanoislas de Cobre usando la técnica de evaporación térmica a alto vacío. Tras la obtención de las nanoislas mediante tratamientos térmicos, se indujo la oxidación de las mismas.

El cobre, y en general los metales, son materiales básicos bien conocidos para la fabricación de dispositivos nanométricos y el desarrollo de nuevas tecnologías. [1] Las estructuras metálicas nanométricas tienen propiedades únicas en comparación con las macroscópicas.

En el trabajo se tiene el objetivo de estudiar la morfología, estructura y propiedades ópticas y eléctricas de los óxidos de cobre generados por la oxidación térmica de islas de cobre a diferentes temperaturas y composición de oxígeno en la atmósfera oxidante.

Se plantea el estudio a escala nanométrica bajo una configuración muy poco usada, es decir, mediante las nanoislas, que cuando se deposita un metal sobre un sustrato y el grosor de la masa depositada está en el intervalo de unos pocos nanómetros, el metal generalmente sigue el modo de crecimiento que se caracteriza por la formación de nanopartículas aisladas -en lugar de una película continua- soportadas en forma de capa delgada [2].

Esto debido a que en la literatura se ha, planteado en su mayoría, el estudio mediante películas delgadas desde 50 nm hasta unas cuantas micras e incluso obtener las películas usando como precursores los óxidos [3.4.5.6.7].

En este sentido, el trabajo de investigación desarrollado, se llevó a cabo con el interés de estudiar y comprar las propiedades de los depósitos mediante evaporación térmica de nanoislas, y de película delgadas mediante diversas técnicas, así como el estudio posterior del proceso de oxidación en atmósferas con diferente contenido de oxígeno.

Para el desarrollo del presente trabajo, fue necesario encontrar las condiciones necesarias para realizar los depósitos de Cobre en dos condiciones distintas: percolación (nanoislas) y capa conductora.

La caracterización de los depósitos obtenidos se llevó a cabo mediante SEM y TEM, cuyos resultados permitieron determinar la morfología presentada por las muestras obtenidas. Los resultados mostraron que el espesor de las muestras juega un papel importante en la caracterización y puede llevar a diversos inconvenientes técnicos.

Se realizó una segunda caracterización estructural mediante XPS, de donde se obtuvo información sobre la rápida oxidación de las muestras. Se estudiaron sus propiedades ópticas mediante UV-VIS, encontrándose un fenómeno distinto al esperado en los resultados, y que se tuvo que hacer uso de la técnica de EPR para verificar dicho resultado.

Posteriormente se hizo un análisis termogravimétrico para obtener las condiciones de oxidación del material, obteniéndose dos etapas en la cuales se obtendrían los óxidos más estables del cobre.

En base a los resultados antes mencionados, se les realizó un tratamiento térmico posterior a las muestras en condiciones ambientales de trabajado, así como en condiciones controladas en atmósferas con diferente contenido de oxígeno.

Nuevamente se hizo uso de técnicas para verificar los cambios morfológicos de las muestras, así como de otras técnicas tales como DRX, Espectroscopía Raman y UV-VIS.

En general este trabajo tiene como objetivo estudiar la morfología, estructura y propiedades ópticas y eléctricas de los óxidos de cobre generados por la oxidación térmica de nanoislas de cobre a diferentes temperaturas y composición de oxígeno en la atmósfera oxidante.

En el capítulo I se presentan el estado del arte, en donde se mencionan características y propiedades físicas y químicas del cobre, y se da un planteamiento general del área de estudio que es la ciencia de materiales y los métodos de síntesis de nanomateriales utilizados en el trabajo, así como otros que existen en el área.

En el capítulo II se explica de manera general el funcionamiento de las técnicas de caracterización utilizadas.

En el capítulo III se presenta el desarrollo experimental de proyecto donde se explican el proceso de preparación y obtención de las muestras, así como detallar los equipos utilizados para su caracterización.

Los resultados, análisis y discusión se presentan en el capítulo IV, así como un pequeño reporte derivado de una estancia de investigación.

Y finalmente en el capítulo V se darán las conclusiones del presente trabajo de investigación.

Bibliografía.

[1] Bonyár, A., Csarnovics, I., Veres, M., Himics, L., Csik, A., Kámán, J., ... Kökényesi, S. (2018). Investigation of the performance of thermally generated gold nanoislands for LSPR and SERS applications. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 255, 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.063>

[2] Lončarić, M., Sancho-Parramon, J., Zorc, H., Šegota, S., Dubček, P., & Bernstorff, S. (2015). Optical and structural characterization of gold island films on glass substrates. *Thin Solid Films*, 591, 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.031>

[3] Figueiredo, V., Elangovan, E., Gonçalves, G., Franco, N., Alves, E., Park, S. H. K., ... Fortunato, E. (2009). Electrical, structural and optical characterization of copper oxide thin films as a function of post annealing temperature. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 206(9), 2143–2148. <https://doi.org/10.1002/pssa.200881797>

[4] Huang, L. S., Yang, S. G., Li, T., Gu, B. X., Du, Y. W., Lu, Y. N., & Shi, S. Z. (2004). Preparation of large-scale cupric oxide nanowires by thermal evaporation method. *Journal of Crystal Growth*, 260(1–2), 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.08.012>

[5] Ooi, P. K., Ng, S. S., Abdullah, M. J., Abu Hassan, H., & Hassan, Z. (2013). Effects of oxygen percentage on the growth of copper oxide thin films by reactive radio frequency sputtering. *Materials Chemistry and Physics*, 140(1), 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.028>

[6] Papadimitropoulos, G., Vourdas, N., Vamvakas, V. E., & Davazoglou, D. (2005). Deposition and characterization of copper oxide thin films. *Journal of Physics: Conference Series*, 10(1), 182–185. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/10/1/045>

[7] Plascencia Barrera, Gabriel; Utigard, Torstein A.; Marín Alvarado, T. (2005). Oxidación de Cu₂O a CuO en Aire a Altas Temperaturas. *Acta Universitaria*, 15(1), 22–28. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=41615103>

1 Marco Teórico

1. Cobre

El cobre (Cu) es el elemento número 29 de la tabla periódica, es tipo metal y su configuración electrónica es $[\text{Ar}]3s^13d^{10}$. ^[1] Su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades físicas, químicas y su abundancia natural. ^[2]

El cobre es uno de los metales más antiguos que se conocen y de los primeros metales que usaron las culturas humanas (el oro fue el otro). Es probable que el descubrimiento del metal ocurriera alrededor del año 6000 a.C. En esa época, el cobre se encontró en estado metálico libre. Los antiguos pueblos fabricaron implementos y armas por medio del golpeo del metal (forja en frío). Al ser golpeado, el cobre se hacía más fuerte (endurecimiento por deformación); esto y su color rojo atractivo, lo hacían valioso para las primeras civilizaciones. Alrededor del año 4000 a.C, se descubrió que el cobre podría fundirse para que adoptara formas útiles. Después, se observó que mezclado con estaño podía fundirse y trabajarse con más facilidad que como metal puro. Esto llevó a que se extendiera el uso del bronce y posteriormente se dio el nombre de Edad de Bronce, a la época que transcurrió aproximadamente desde 2000 a.C. al periodo de Cristo. Para los romanos antiguos, la isla de Chipre era casi la única fuente de cobre. Llamaban al metal *aes cyprium* (mineral de Chipre). Este nombre se abrevió a *Cyprium* y después a *Cuprium*, de ahí deriva el símbolo químico Cu ^[3]. Hoy día, los depósitos naturales de Cobre son más difíciles de encontrar y el metal se extrae de minerales que en su mayoría son sulfuros, como la *calcopirita* (CuFeS_2), *calcocita* (Cu_2S) y *malaquita* ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), estos se encuentran en menas, que son depósitos que contienen a los metales en cantidades económicamente explotables ^[1,3].

De los diversos usos o aplicaciones que se le pueden dar al cobre se encuentran ^[4,5]: en sistemas electrónicos, acuñación de monedas, telecomunicaciones, diseño de interiores y objetos del hogar, atención sanitaria, entre otros (Figura 1-1).



Figura 1-1 Ejemplos de usos y aplicaciones del Cobre. [<http://www.steren.com.mx/cables>, [4], <http://feltonconstructions.com.au/interior-update-rose-gold-contemporary-house-designs/>].

1.1. Propiedades

1.1.1. Físicas

El cobre puro tiene un color rojizo o rosa distintivo como se muestra en la Figura 1-2, su propiedad más notable es su baja resistividad eléctrica; debido a esta propiedad, y a su abundancia relativa en la naturaleza, el cobre puro comercial se usa como conductor eléctrico (la cual puede disminuir al agregar elementos si se realiza una aleación). También es un conductor térmico excelente. El cobre es uno de los metales nobles (junto con el oro y la plata), ya que es resistente a la corrosión. Todas esas propiedades se combinan para que el cobre sea uno de los metales más importantes [3].



Figura 1-2 Cobre en estado puro. [<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7223304>]

En la siguiente tabla se presenta el valor correspondiente algunas propiedades físicas del cobre.

Tabla 1-1. Propiedades Físicas del Cobre [1.6.7].

Propiedad	Valor
Resistividad	$1.67 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$
Conducción eléctrica	$5.98 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conducción Térmica	$400 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Punto de Fusión	1083 °C
Punto de Ebullición	2595 °C
Densidad	8.96
Módulo elástico	$11 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$

Otras propiedades del Cu y que le dan su carácter metálico son [8]:

- *Maleabilidad*, que es la capacidad de deformación de un metal para ser laminado o martillado en chapas delgadas.
- *Ductilidad*, es la capacidad de un material de ser deformado permanentemente sin que ocurra ruptura cuando se le aplica una fuerza, es decir, se puede estirar en alambre.
- *Rigidez*, es la medida cualitativa de la deformación elástica, un material rígido tiene un alto módulo de elasticidad.
- *Brillo metálico*, se explica cuando se hace incidir a un haz de luz en una superficie de metal, parte de la radiación es reflejada. También debido a que existen diferentes niveles de energía, los electrones tienen la posibilidad de poder absorber radiación dentro del espectro de luz visible, por lo cual los metales son opacos. Los electrones emiten también radiaciones de frecuencia igual a la que ha sido incidida, por lo que la superficie del metal consigue reflejar la luz [9].

1.1.2. Químicas

Tabla 1-2. Propiedades Químicas del Cobre [1.9].

Propiedad	Valor
Masa molar	63.54 g/mol
Radio Atómico	1.28 Å
Radio Iónico	0.96 Å (+1), 0.72 Å (+2)
Valencia	1, 2
Estado de oxidación	+2, +1
Electronegatividad	1.9

La mayoría de los metales reacciona con el oxígeno u otros gases, en particular a altas temperaturas, por lo que pueden oxidarse [5]. Se llama *corrosión* a la “conversión de un metal en un compuesto metálico, por medio de una reacción entre el metal y alguna sustancia de su entorno. Al corroerse el metal pierde electrones para formar cationes” [1].

A la pérdida de electrones que experimenta una sustancia se conoce como **oxidación** [1]. También debido a que los metales suelen tener energías de ionización bajas como se muestra en la Figura 1-3, fácilmente tienden a formar iones positivos, y el material se *oxida*, esto es, experimenta una reacción química con el oxígeno del ambiente.

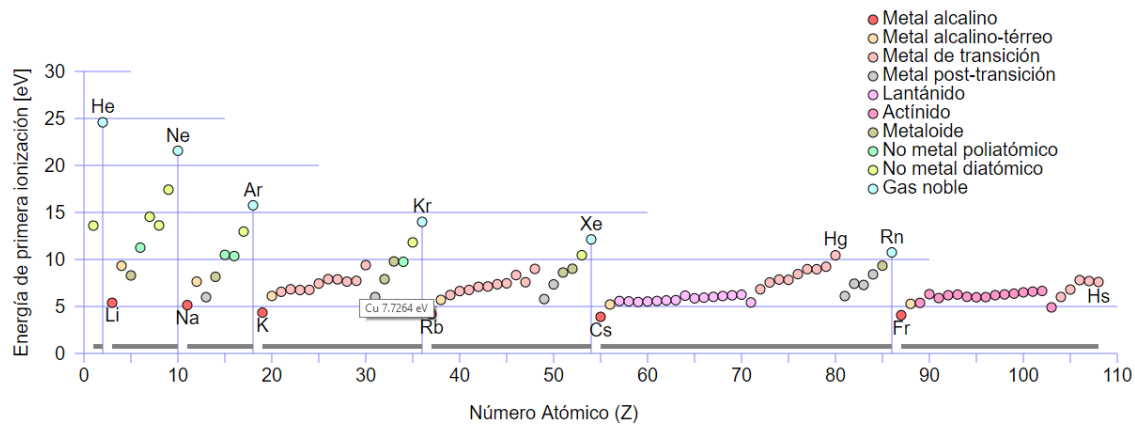


Figura 1-3. Valor de la primera energía de ionización en eV, para los diferentes elementos (Cu 7.72 eV). [https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=24696016]

1.2. Ciencia, Ingeniería de Materiales y Nanociencias

La *Ciencia e Ingeniería de Materiales* es un campo interdisciplinario que estudia y manipula la composición y estructura de los materiales a través de diferentes escalas de longitud, para controlar las propiedades de los materiales por medio de la síntesis y el procesamiento [6].

Algunas veces es útil subdividir esta disciplina en subdisciplinas de ingeniería de materiales y ciencia de materiales. Estrictamente hablando, la *Ciencia de los Materiales* implica investigar las relaciones que existen entre la síntesis y el procesamiento, las estructuras y las propiedades de los materiales. En contraste, la *ingeniería de materiales* es el diseño o la ingeniería de la estructura de un material para convertir o transformar los materiales en dispositivos o estructuras útiles [6.10].

Los principales aspectos a estudiar en la Ciencia e Ingeniería de Materiales para la obtención de un material, se representa en el tetraedro de la Figura 1-4.

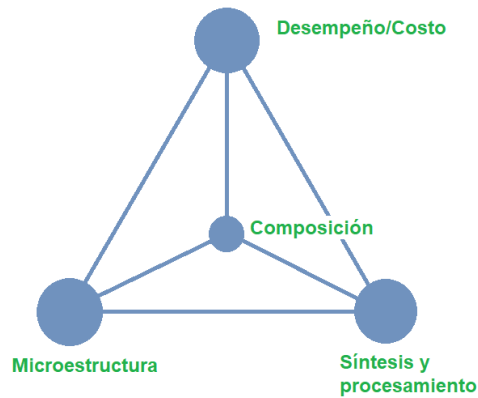


Figura 1-4. Tetraedro de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. [Imagen propia]

La *Nanociencia* es el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escala nanométrica, y la *Nanotecnología* es el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia a escala nanométrica [11].

El prefijo *nano* en la palabra nanotecnología significa una billonésima (1×10^{-9}). La nanotecnología trata con varias estructuras de materia que tienen dimensiones del orden de mil millonésimas de metro [12]. En la Figura 1-5 se presenta a manera de comparación las dimensiones de diversos objetos respecto los de tamaño nanométrico.

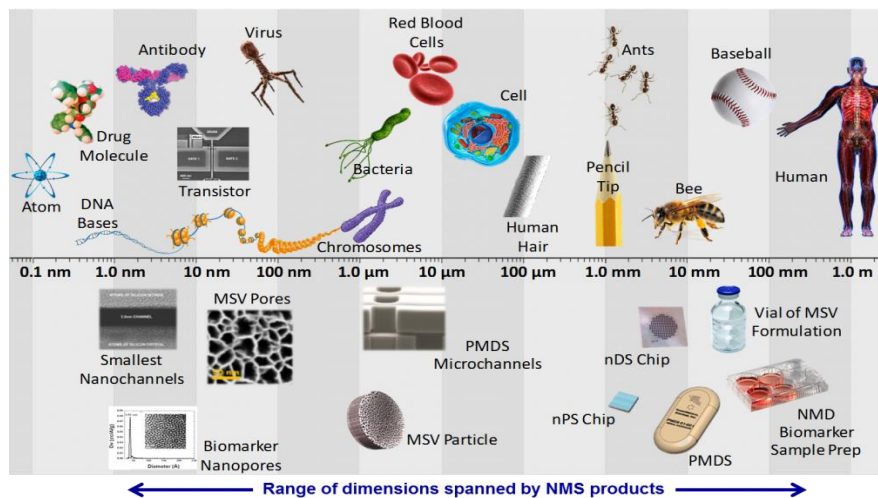


Figura 1-5. Comparación del tamaño de distintos objetos a nivel macroscópico y objetos de nivel nanométrico. [<http://nanomedsys.com/technology/what-is-nanotechnology/>]

Las referencias iniciales a la nanotecnología fueron presentadas en 1959 por el físico norteamericano Richard Feynmann en una conferencia titulada: "*There's Plenty of Room at the Bottom*", en la cual vislumbró la posibilidad de manipular materiales a escala atómica y molecular. Sin embargo, el término "Nanotecnología" fue usado por primera vez en 1974 por Norio Taniguchi, un investigador de la Universidad de Tokio, quien señalaba así la capacidad de manejar materiales a nivel nanométrico [11].

A lo largo de la historia el ser humano ha usado la "nanotecnología" durante siglos; por ejemplo, nanopartículas de oro y plata se han utilizado como pigmentos colorantes para cristales desde el siglo X d.C. Dependiendo de su tamaño, dichas nanopartículas pueden parecer rojas, azules o dorada. Otro claro ejemplo es la llamada "Copa de Licurgo" (Figura 1-6), un utensilio que se encuentra en el Museo Británico, en Londres. Es de origen romano, data del siglo IV y tiene una particularidad: puede cambiar de color de acuerdo a la posición en la que se coloca el observador [11,13].



Figura 1-6 Su cambio depende de la dirección de la luz. Cuando se la alumbró por delante, su color es verde y opaco, pero cuando se lo ilumina por detrás, toma una tonalidad roja, completamente diferente a la inicial. [<https://www.infobae.com/tendencias/2017/05/01/nanotecnologia-en-el-siglo-iv-la-misteriosa-copa-bicolor-de-licurgo/>]

Entonces, "la Nanociencia y la Nanotecnología se ocupan principalmente de la síntesis, caracterización, exploración y explotación de materiales nanoestructurados" [14].

Los nanomateriales se pueden definir, de acuerdo a la Comisión Europea (CE), que redactó una definición en 2011: "Nanomaterial significa un material natural, incidental o manufacturado que contiene partículas, en un estado no unido o como un agregado o como un aglomerado y donde, por 50% o más de las partículas en la distribución de tamaño de número, una o más dimensiones externas están en el rango de tamaño 1-100 nm "; y / o "tiene estructuras internas o superficiales en una

o más dimensiones en el rango de tamaño 1-100 nm"; y / o "tiene un área superficial específica por volumen mayor que $60 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$, excluyendo materiales que consisten en partículas con un tamaño inferior a 1 nm" [15].

Pero una definición más significativa y precisa de *Nanomateriales* es: "Los nanomateriales son materiales que tienen al menos una escala de longitud característica en el rango 1-100 nm, y con al menos una propiedad que es considerablemente diferente de la de la contraparte en bulto como resultado de las dimensiones a nanoescala" [15].

Las nanoestructuras constituyen un puente entre las moléculas y los sistemas en bulto (*bulk systems*). Las nanoestructuras individuales incluyen cúmulos, puntos cuánticos, nanocristales, nanohilos y nanotubos, mientras que las colecciones de nanoestructuras implican matrices, conjuntos y superredes de las nanoestructuras individuales. En la Tabla 1-3 se presenta las dimensiones típicas de los nanomateriales y en la Figura 1-7 se representan por sus dimensiones los tipos de materiales nanoestructurados [14].

Tabla 1-3. Nanoestructuras y sus ensamblajes [14].

Nanoestructura	Tamaño	Material
Clusters, nanocristales, puntos cuánticos	Radio, 1-10 nm	Aislantes, semiconductores, metales, materiales magnéticos.
Otras nanopartículas	Radio, 1-100 nm	Óxidos cerámicos.
Nanobiomateriales, radio fotosintético, centro de reacción	Radio, 5-10 nm	Proteína de membrana.
Nanohilos	Diámetro, 1-100 nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitruros.
Nanotubos	Diámetro, 1-100 nm	Carbono, calcagenuros en capas, BN, GaN
Nanobiorodillos	Diámetro, 5 nm	ADN
Arreglos 2D de nanopartículas	Área, varios $\text{nm}^2 - \mu\text{m}^2$	Metales, semiconductores, materiales magnéticos.
Superficies y películas delgadas	Espesor, 1-100 nm	Aislantes, semiconductores, metales, ADN
Redes 3D de nanopartículas	Varios nm en las tres dimensiones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos.

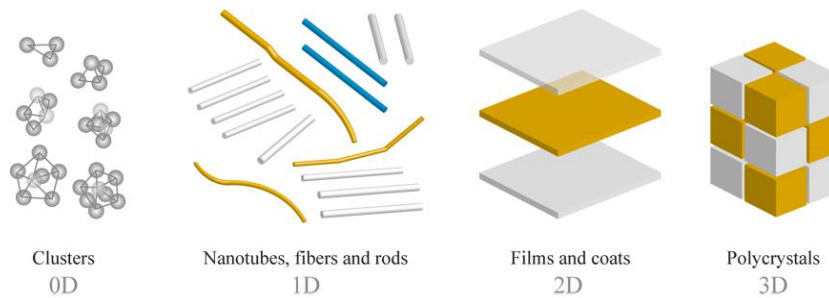


Figura 1-7. Tipos de materiales nanoestructurados por tamaño de sus elementos estructurales: clústeres 0D; Nanotubos, fibras y varillas 1D; Películas y capas 2D (bidimensionales); Policristales 3D. [<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371>]

Las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales pueden diferir significativamente de las de los materiales atómicos-moleculares o *bulk* de la misma composición. La singularidad de las características estructurales, energética, respuesta, dinámica y química de las nanoestructuras constituye la base de la Nanociencia. El control adecuado de las propiedades y la respuesta de nanoestructuras puede conducir a nuevos dispositivos y tecnologías [14].

1.2.1. Nanomateriales oxidados

Entre todos los materiales funcionales que sintetizan a escala nanométrica, los *óxidos metálicos* son candidatos particularmente atractivos, tanto desde el punto de vista científico, como tecnológico. Las características únicas de los óxidos de metal los convierten en la clase más diversa de materiales, con propiedades que cubren casi todos los aspectos de la ciencia de los materiales y la física del estado sólido. Las estructuras cristalinas van desde la simple sal de roca, hasta las estructuras sumamente complejas moduladas, y la naturaleza del enlace metal-oxígeno varía de casi iónica a covalente o metálica [16].

Para el caso de los óxidos de cobre, se han estudiado por varios años debido a que el cobre presenta [17, 18, 19]:

- Abundancia natural y disponibilidad.
- Es un material económico.
- No es tóxico.
- Es sencilla la obtención de óxidos.

Al oxidarse el Cu tiene dos estados de oxidación comunes: +2 y +1, por lo que presenta dos tipos de óxidos que son estables. El óxido cuproso de color rojo y el

óxido cúprico de color negro. La oxidación del cobre es un proceso bien conocido [20].

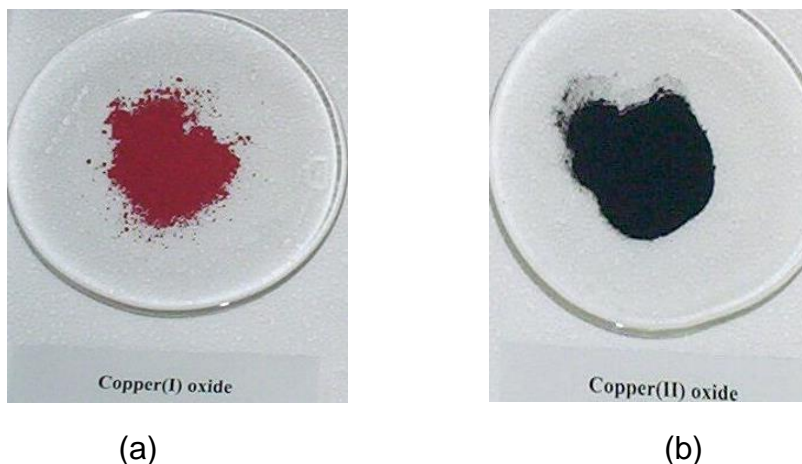
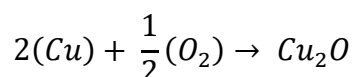


Figura 1-8 (a) Óxido Cuproso. (b) Óxido Cúprico.

[https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cobre_\(I\)#/media/File:Copperloxide.jpg](https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cobre_(I)#/media/File:Copperloxide.jpg), [https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cobre_\(II\)#/media/File:CopperIloxide.jpg](https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cobre_(II)#/media/File:CopperIloxide.jpg)

1.2.1.1. Óxido cuproso (Cu_2O)

El óxido cuproso (Cu_2O) o también llamado óxido de cobre (I), presenta la siguiente reacción química para su formación:



El Cu_2O es un semiconductor tipo-p, tiene una banda prohibida entre 2.1-2.6 eV [19,21]. Estequiométricamente, este óxido cristaliza en una estructura cúbica que tiene la simetría del grupo espacial No. 224 ($O_h^4, Pn\bar{3}m$), donde los iones de oxígeno están ubicados en una subred bcc, mientras que los iones de cobre están en una subred fcc. Al elegir un ion de oxígeno como origen en un sistema de coordenadas (0, 0, 0), los iones de cobre están en las posiciones (1/4, 1/4, 1/4), (1/4, 3/4, 3/4), (3/4, 1/4, 3/4), (3/4, 3/4, 1/4) con parámetros de red $a = 4.2696 \text{ \AA}$; alternatively se puede decir que la subred fcc se traduce por $a(1/4, 1/4, 1/4)$ con respecto al subred bcc. Estas dos subestructuras se interpenetran de tal manera que, cada ion de oxígeno se coloca en las esquinas del cubo con una unidad tetraédrica de Cu_4O en el centro, y cada Cu está coordinado linealmente por dos iones de oxígeno, como se ilustra en la Figura 1-9 [22].

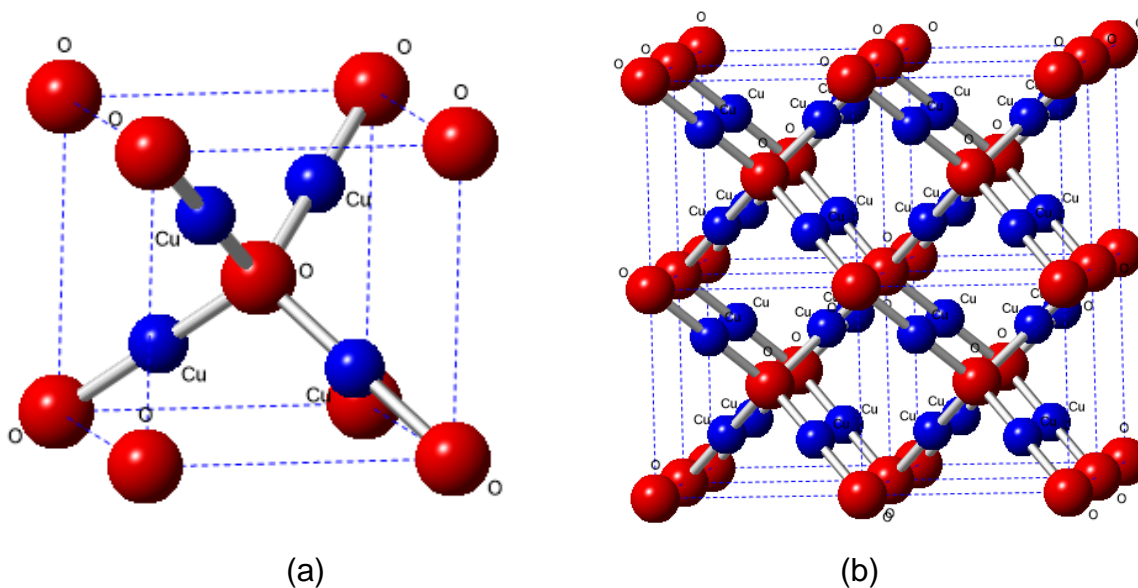


Figura 1-9 En azul los iones de cobre, y en rojo los iones de oxígeno. (a)Celda unitaria del Cu_2O . (b) Red cristalina del Cu_2O ($2 \times 2 \times 2$). [Imágenes propias, realizadas con Crystalmaker]

La identificación del óxido cuproso se puede hacer mediante Difracción de Rayos X (DRX), los resultados se muestran en la Tabla 1-4, y el patrón característico de acuerdo a la tarjeta JCPDS (PDF-2 card 01-078-2076) en la Figura 1-10 [23].

Tabla 1-4. Principales ángulos de refracción y planos cristalinos del Cu_2O (PDF-2 card 01-078-2076) [23].

LONGITUD DE ONDA DE LOS RAYOS-X: 1.54060 Å

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	3.01723	29.583	5.3
2	1	1	1	2.46355	36.441	100.0
3	2	0	0	2.13350	42.329	34.7
4	2	1	1	1.74200	52.488	1.1
5	2	2	0	1.50861	61.408	26.5
6	2	2	1	1.42233	65.582	0.1
7	3	1	0	1.34934	69.622	0.3
8	3	1	1	1.28655	73.558	19.8
9	2	2	2	1.23178	77.417	4.3
10	3	2	1	1.14040	84.980	0.2

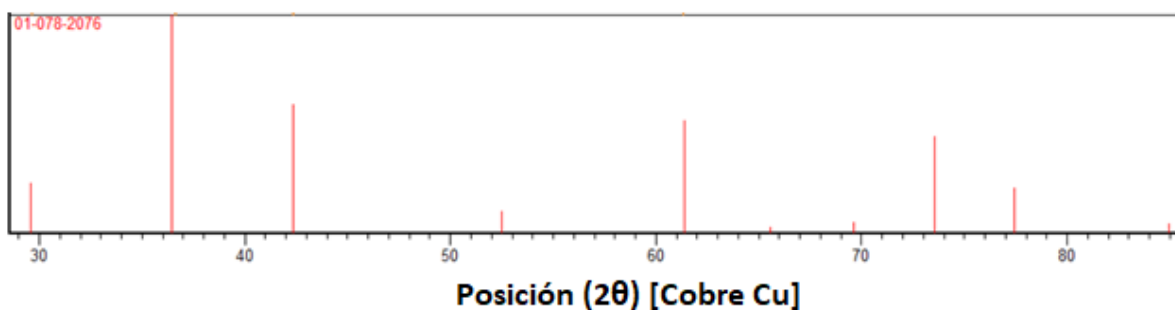


Figura 1-10. Tarjeta JCPDS (PDF-2 card 01-078-2076) del Cu_2O . [23]

Figueiredo *et al.* [17], presenta una comparación de espectros de transmitancia como se muestra en la Figura 1-11, para muestras de películas de Cu depositadas en vidrio las cuales fueron posteriormente tratadas térmicamente para su oxidación.

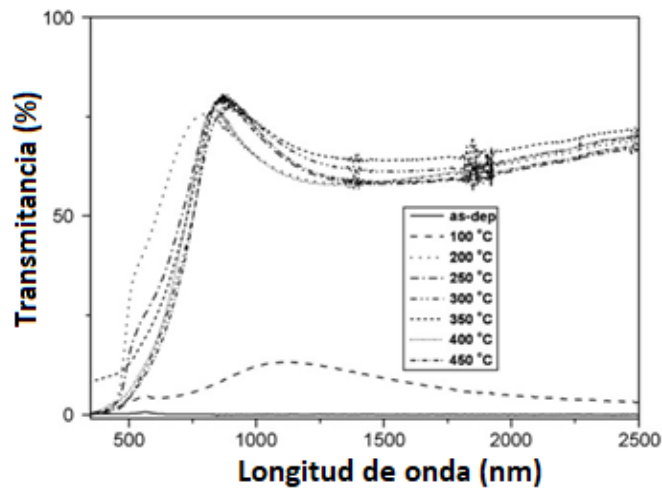


Figura 1-11. Comparación de los espectros de transmitancia de las películas oxidadas como función de la temperatura de tratamiento térmico. [17]

De la figura anterior se observa que el cobre, tal cual se depositó, presenta una transmitancia muy pobre de menos del 1%, sin embargo, el valor de la transmitancia va aumentando entre 70-80% conforme se trataron térmicamente las muestras, a distintas temperaturas en el rango de 100-450 °C; entre 200 y 300 °C la estructura pertenece a la fase Cu_2O .

También, en un estudio de las propiedades ópticas de películas delgadas de Cu_2O con distintos espesores, tal como se muestra en la Figura 1-12. Se encontró que las películas de Cu_2O tenían una absorción óptica muy alta en los espectros. Además, que todas las películas se comportaban como materiales absorbentes en un rango de longitud de onda de aproximadamente 400 a 800 nm. También observaron que la absorbancia de cada película disminuyó al aumentar la longitud de onda y al disminuir los espesores de la capa de película [24].

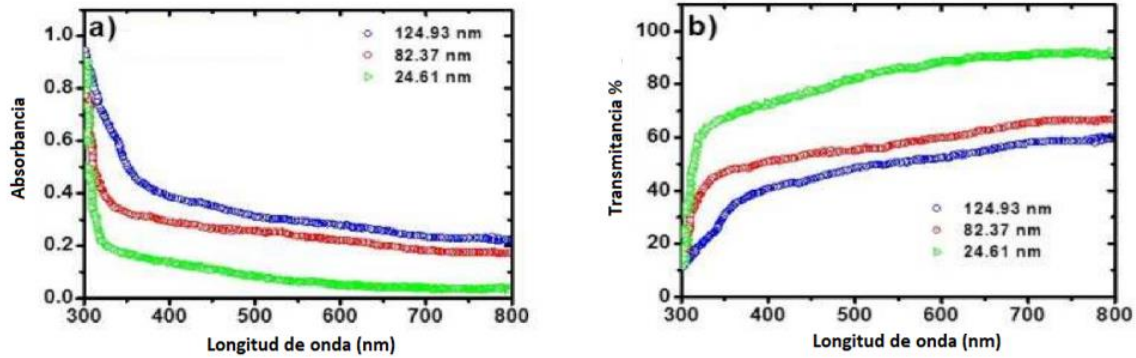
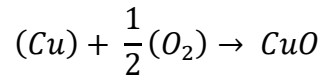


Figura 1-12. Espectro de absorbancia (a) y transmitancia (b) para películas delgadas de Cu_2O de distintos espesores. [24]

1.2.1.2. Óxido cúprico (CuO)

Óxido cúprico (CuO) o conocido también como óxido de cobre (II) presenta la siguiente reacción química para su formación:



El CuO es un semiconductor tipo-p, aunque también se han reportado caso que puede ser de tipo-n. Presenta una banda prohibida en el rango de 1.21-2.1 eV [18, 19]. El óxido cúprico cristaliza en el grupo espacial No. 15 ($C_{2h}^6, C 2/c$) monoclinico (Figura 1-13), con cuatro unidades de CuO en la celda unitaria. Los parámetros de red que presenta son: $a = 4.6837 \text{ \AA}$, $b = 3.4226 \text{ \AA}$, $c = 5.1288 \text{ \AA}$ y $\beta = 99.54^\circ$ [25]. Los iones Cu^{2+} están en los centros de inversión de simetría en un solo sitio cuádruple 4c (1/4, 1/4,0), y los iones de oxígeno ocupan el sitio 4e (0, y, 1/4) con $y = 0.416$ [26].

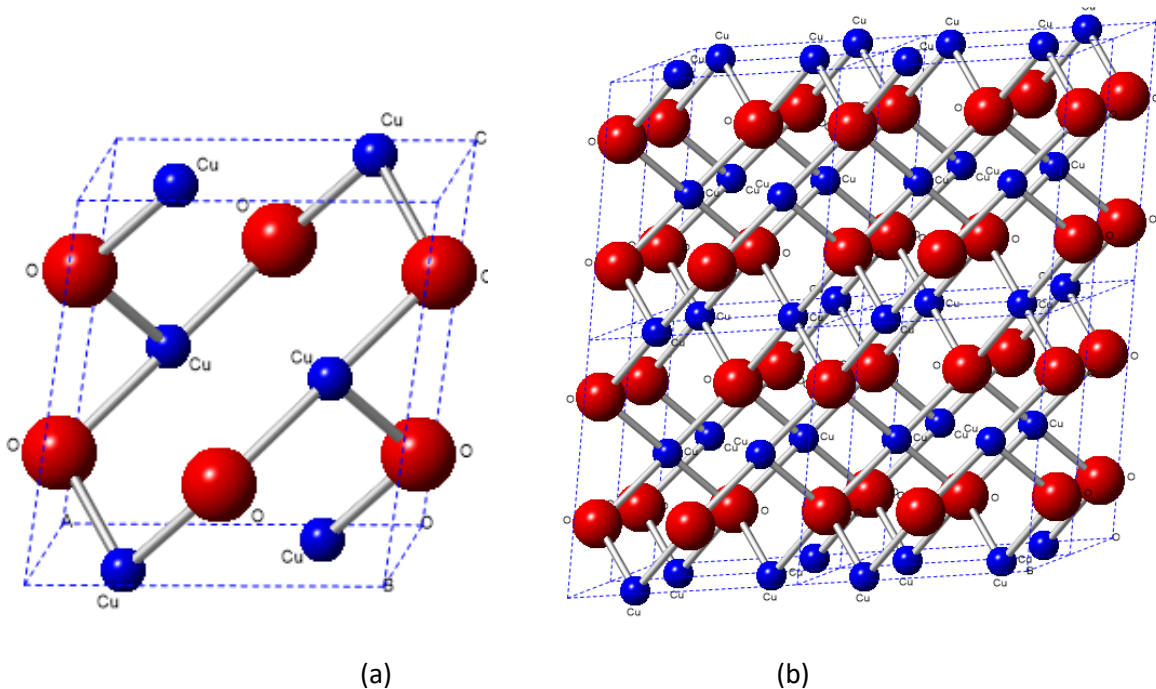


Figura 1-13 En azul los iones de cobre, y en rojo los iones de oxígeno. (a)Celda unitaria del CuO. (b) Red cristalina del CuO (2x2x2). [Imágenes propias, realizadas con Crystalmaker]

La identificación del óxido cuproso se puede hacer mediante Difracción de Rayos X (DRX); los resultados se muestran en la Tabla 1-5, y el patrón característico en la Figura 1-14, de acuerdo a la tarjeta JCPDS (PDF-2 card 00-001-1117) consultada. [27]

Tabla 1-5. Principales ángulos de refracción y planos cristalinos del CuO (PDF-2 card 00-001-1117) [27]

LONGITUD DE ONDA DE LOS RAYOS-X:				1.54060 Å			
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]	
1	-1	1	1	2.51000	35.744	100.0	
2	1	1	1	2.31000	38.958	100.0	
3	-2	0	2	1.85000	49.212	20.0	
4	0	2	0	1.70000	53.888	8.0	
5	2	0	2	1.57000	58.765	8.0	
6	-1	1	3	1.50000	61.799	15.0	
7	0	2	2	1.41000	66.229	20.0	
8	2	2	0	1.37000	68.425	20.0	
9	3	1	1	1.30000	72.675	5.0	
10	0	0	4	1.26000	75.374	10.0	
11	-3	1	3	1.16000	83.219	5.0	
12	-1	3	1	1.09000	89.934	3.0	
13	0	2	4	1.01000	99.401	3.0	
14	-1	1	5	0.98000	103.630	3.0	
15	5	1	0	0.89000	119.881	3.0	

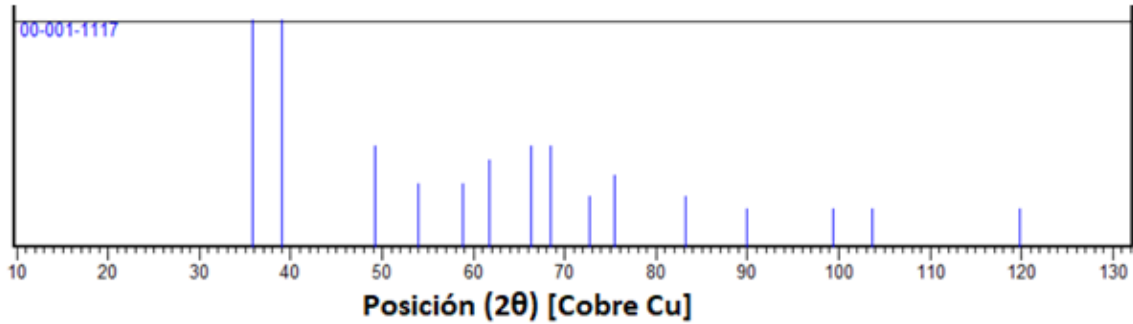


Figura 1-14. Tarjeta JCPDS (PDF-2 card 1-1117). [27]

En la Figura 1-15, se muestran los espectros de absorción del CuO, donde puede observarse que el borde de absorción se desplaza hacia el azul, a una longitud de onda más corta con un tamaño reducido y una morfología modificada. Esto indica que el tamaño y la morfología de los nanocristales CuO afectan la banda prohibida. El CuO absorbe fuertemente en todo el espectro visible con una ligera transparencia para muestras nanoestructurados de banda prohibida mayores, que se absorben en la región UV [26].

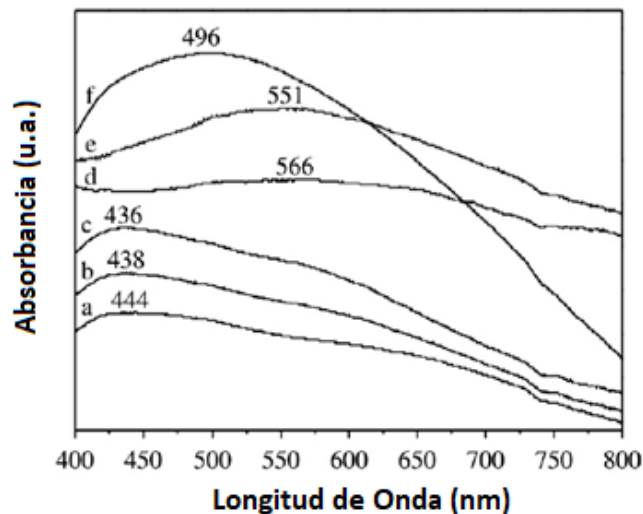
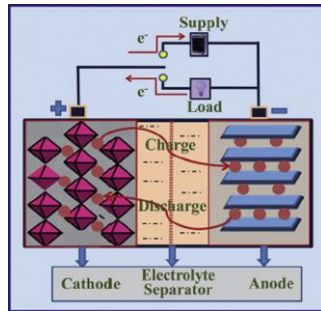


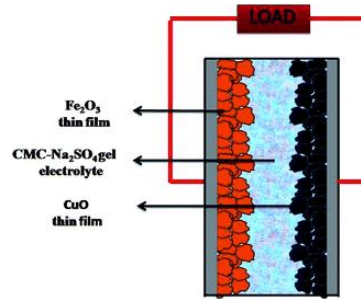
Figura 1-15. Espectros de absorción UV-visible de diferentes productos de CuO. (a) Nanorodillos de CuO preparados a 100 ° C (longitud < 1 μ m, anchura = 50-100 nm, recta), (b) Nanocintas de CuO preparadas a 50 ° C (longitud > 1 μ m, anchura = 30-50 nm, curvas), (c) Nanocintas de CuO preparadas a temperatura ambiente (longitud < 1 μ m, anchura = 15-30 nm, curvas), (d) Conjuntos esféricos de CuO preparados a 100 ° C (1-2 μ m de longitud), (e) "Flores" de CuO preparadas a 100 ° C (1.5-2 μ m de largo), y (f) conjuntos esféricos de CuO preparados a temperatura ambiente (0.5-1 μ m de largo). [26]

1.2.2. Aplicaciones

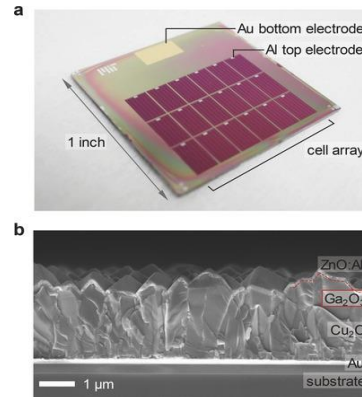
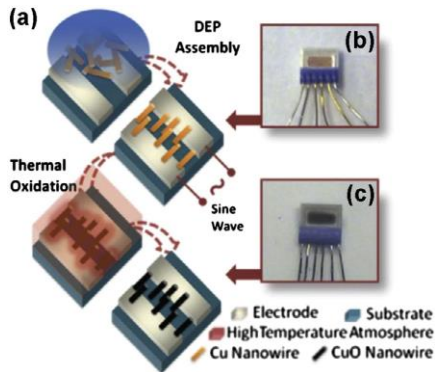
Los óxidos de cobre tienen una variedad de aplicaciones tal como se muestran ejemplos en la Figura 1-16, algunos como: baterías de ion de Litio [26], supercapacitores (superconductividad) [26, 28], sensores de gases [26, 29], celdas solares [26, 30, 31], catálisis [26, 32], aplicaciones fototérmicas [33], entre otras.



(a)

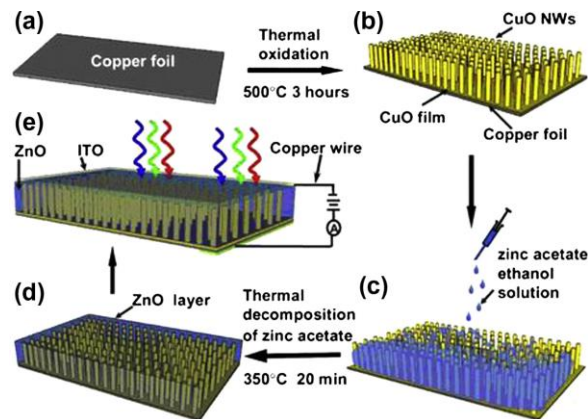


(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 1-16 Ejemplos de distintas aplicaciones de los óxidos del cobre. (a) Uso de nanopartículas de CuO en LIBs, (b) Esquema para la fabricación asimétrica de un supercapacitor CuO // Fe₂O₃., (c) Diagrama del procedimiento de fabricación de chips de un sensor, (d) Dispositivo fabricado de celdas solares de capa delgada basado en Cu₂O y una imagen SEM de sección transversal del dispositivo, (e) Diagrama esquemático de la fabricación de matrices de nanocables CuO recubiertos con ZnO. [26]

1.3. Métodos de Síntesis

Los nanomateriales se pueden generar usando una amplia variedad de métodos, que se pueden clasificar, de manera general y atendiendo al material de partida, en dos categorías [15]:

- (a) *Procesos arriba-abajo (Top-down)*, en los que se elimina material de un objeto de mayor escala para crear nanoestructuras (por ejemplo, litografía, ya sea utilizando haces de electrones, haces de iones o rayos X). Alternativamente, el material puede descomponerse en partículas posteriormente más pequeñas, hasta alcanzar la escala nanométrica (molienda de bolas de alta energía). Este proceso es ampliamente utilizado para fabricar nanomateriales en forma de polvos.
- (b) *Procesos abajo-arriba (Bottom-up)*, en los que los bloques de construcción (átomos, moléculas) se ensamblan en estructuras progresivamente más grandes hasta que se alcanza la escala nanométrica. Los procesos ascendentes se pueden llevar a cabo de muchas maneras, produciendo una gran cantidad de nanomateriales diferentes.

Otra clasificación para métodos de síntesis de materiales nanoestructurados es: métodos físicos, métodos biológicos y métodos químicos [35].

1.3.1. Métodos Físicos

Estos métodos caracterizan por ser procesos en los que no hay transformaciones químicas, normalmente comienzan con el material del cual se requieren obtener las nanopartículas [35].

Algunos ejemplos son:

-Deposición Física de Vapor (PVD). Es un proceso de deposición atómica, en el cual, el material se vaporiza desde una fuente sólida o líquida en forma de átomos,

transportados en forma de vapor, en vacío o baja presión ambiental (gas o plasma) para su posterior condensación en el sustrato [36]. También se conoce como un conjunto colectivo de procesos utilizados para depositar capas delgadas de material, normalmente en el rango de pocos nanómetros a varios micrómetros. Resumiendo, constan de tres pasos importantes [37]: vaporización del material (asistida por vacío a alta temperatura o plasma gaseoso); transporte del vapor (al vacío o al vacío parcial a la superficie del sustrato) y condensación en el sustrato (para generar películas delgadas). Entre estos procesos están:

- **Deposición al vacío.** A veces se denomina **evaporación al vacío** es un proceso de PVD en el que el material de una fuente de vaporización térmica alcanza el sustrato con poca o ninguna colisión con las moléculas de gas en el espacio entre la fuente y el sustrato. En la Figura 1-17 se presentan los principales componentes de un sistema de evaporación y un esquema del proceso.

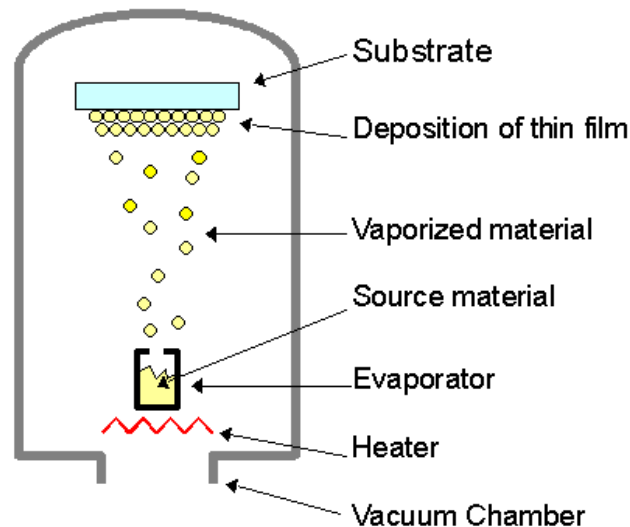


Figura 1-17 Esquema de la Deposición al vacío. [<http://web.tuat.ac.jp/~usuilab/English/depo.html>]

La trayectoria del material vaporizado es en línea recta. Típicamente, la deposición al vacío tiene lugar en el rango de presión de gas de 10^{-5} Torr a 10^{-9} Torr. La tasa de vaporización térmica puede ser muy alta en comparación con otros métodos de vaporización. Generalmente el proceso se realiza usando fuentes térmicamente calentadas, tales como bobinas de alambre de tungsteno o mediante calentamiento por haz de electrones de alta energía del material fuente. Los sustratos se montan a una distancia apreciable de la fuente de evaporación para reducir el calentamiento radiante del sustrato por la fuente de vaporización. La deposición al vacío se usa para formar revestimientos de interferencia óptica, revestimientos especulares, revestimientos decorativos, películas de barrera de permeación sobre materiales de

embalaje flexibles, películas conductoras de electricidad, revestimientos resistentes al desgaste y revestimientos de protección contra la corrosión [36].

La deposición al vacío tiene ventajas y desventajas en comparación a otras técnicas de PVD.

Ventajas en algunos casos:

- La deposición de “línea de visión” permite el uso de plantilla para definir el área de deposición.
- Se pueden usar fuentes de gran área para algunos materiales.
- Se pueden obtener altas tasas de deposición.
- El monitoreo de la tasa de deposición es relativamente fácil.
- El material de origen de la vaporización puede estar en muchas formas, como trozos, polvo, alambre, virutas, etc.
- El material de fuente de vaporización de alta pureza es relativamente económico.
- Las películas de alta pureza se depositan fácilmente a partir de material de origen de alta pureza ya que el ambiente de deposición puede fabricarse de manera no contaminante como se desee.
- La técnica es relativamente económica en comparación con otras técnicas de PVD.

Desventajas en algunos casos:

- La deposición con visibilidad directa proporciona una cobertura superficial deficiente; se necesitan herramientas y accesorios elaborados.
- La deposición con visibilidad directa proporciona una pobre uniformidad de depósito en una gran superficie sin elementos complejos ni herramientas.
- Poca habilidad para depositar muchas aleaciones y compuestos.
- Altas cargas de calor radiante durante el procesamiento.
- Mala utilización del material vaporizado.
- Propiedades de película no óptimas, por ejemplo, poros, menos de densidad aparente, morfología de columna, alto estrés de película residual.
- Pocas variables de procesamiento disponibles para el control de propiedad de la película.

Otros métodos físicos de síntesis de nanopartículas que se utilizan son:

-Pulverización catódica (sputtering). Es la deposición de partículas vaporizadas desde un objetivo, mediante bombardeo energético de tamaño atómico que

generalmente es un ion gaseoso acelerado (típicamente Argón) desde un plasma [36].

-Aleado Mecánico (AM). Involucra la deformación, fractura y soldadura de partículas finas que están sujetas a una molienda constante [33].

-Ablación láser. Es un método que utiliza un láser como fuente de energía para la ablación de un objetivo, que es un material sólido [39].

1.3.2. Métodos Químicos

Este tipo de métodos conllevan reacciones químicas, generalmente de reducción de iones metálicos, para la formación de nanopartículas metálicas o de polimerización de óxidos metálicos para obtener nanopartículas de óxidos metálicos [33].

- Oxidación Térmica. Es un proceso químico, donde el óxido del material que desea obtener se cultiva en un ambiente con temperaturas elevadas. Una forma simple de oxidación térmica incluso tiene lugar a temperatura ambiente, si el material está expuesto a un ambiente de oxígeno o aire. Una capa fina de óxido nativo se puede formar en la superficie rápidamente. Después de eso, el crecimiento se ralentiza y se detiene, debido a que los átomos de oxígeno tienen una energía demasiado pequeña a temperatura ambiente para difundirse a través de la capa de óxido ya formada. [40]

El proceso implica el tratamiento térmico de sustratos o láminas del material, sea en aire o en una atmósfera de oxígeno, proceso durante el cual la reacción entre material y el O_2 , da como resultado el crecimiento nanoestructuras oxidadas. La morfología de dichas nanoestructuras oxidadas depende de la temperatura de oxidación, el tiempo de crecimiento y el caudal del gas (aire u O_2). Es un método que tiene poca incorporación de impurezas a las muestras, y esto es mejor si se lleva a cabo en alto vacío [26].

Los tratamientos térmicos también se aplican comúnmente después de la síntesis de nanopartículas con el fin de inducir la cristalización de nanopartículas amorfas. Por lo tanto, muestran las propiedades físicas de la mayor parte. No obstante, los tratamientos térmicos también pueden ser interesantes para otros fines [41].

En la oxidación térmica, el material se oxida en hornos tubulares -tal como se representa en el esquema de la Figura 1-18-, los cuales consisten en un tubo de cuarzo en el que el material se coloca sobre un soporte hecho de cristal de cuarzo. Para el calentamiento hay varias zonas y para el suministro de productos químicos múltiples tuberías [42].

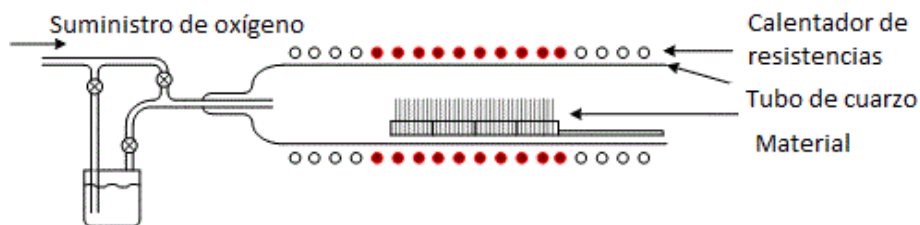


Figura 1-18. Esquema de un horno para llevar a cabo la oxidación térmica de un material. [42]

Otros métodos químicos de síntesis de nanopartículas utilizados son:

-Sol-gel. En este caso, los precursores metálicos experimentan reacciones de hidrólisis y condensación, formando soles coloidales que posteriormente se agregan en una red porosa húmeda (gel) [15].

-Deposición química de vapor (CVD). Se basa en la deposición de átomos o moléculas por la alta temperatura de reducción o descomposición, de una especie precursora de vapor químico que contiene el material que se va a depositar. [36]

-Métodos coloidales. Estos métodos se basan en reacciones químicas que conducen a la nucleación y el crecimiento de nanopartículas (NP) dentro de un solvente, formando un sol coloidal. [15]

-Método electroquímico. Se usa ampliamente para la preparación de óxidos metálicos nanoporosos debido a su simplicidad, proceso de operación a baja temperatura y viabilidad de la producción comercial. Este método también es ventajoso porque la orientación de crecimiento, la morfología y el tamaño de los productos resultantes pueden controlarse fácilmente ajustando los parámetros de deposición como el voltaje de deposición, densidad de corriente, temperatura, etc. [26]

1.3.3. Métodos Biológicos

Son aquellos métodos que emplean organismos vivos, por ejemplo, hongos para la obtención de nanopartículas. Son eficaces en la preparación de nanopartículas con formas y tamaños controlados y no son agresivos con el medio ambiente, es decir, evita el uso de químicos tóxicos. Por ejemplo, la *Biorreducción*, es empleo de microorganismos, plantas vivas o extractos de plantas como agentes reductores y estabilizantes [33].

1.4. Síntesis de los Óxidos de Cu

Tabla 1-6 Comparación sobre diferentes trabajos de síntesis de óxidos de cobre

Autor	Síntesis	Tipo de oxidación	Resultados	Observación
Elfadill N.G., et al. (2013)	RF magnetron sputtering	Fase gas	Contenido de oxígeno: 0% → Cu 10% → Cu + Cu ₂ O 20% → Cu ₂ O 30% → Cu ₂ O + CuO 40% → CuO	-Atmósfera Ar : O ₂ -Cambio en la morfología. -Aumento banda prohibida con el O ₂ %.
Papadi mitropoulos g., et al. (2005)	Evaporación Térmica en alto vacío y Oxidación Térmica	En sólido (películas de Cu)	Temperatura: 150°C → Cu + Cu ₂ O 225°C → Cu ₂ O 280°C → Cu ₂ O + CuO 450°C → CuO	-Atmósfera N ₂ :O ₂ -Tratamiento térmico de 4 1/2 h para 150°C y de algunos minutos para T arriba de 185°.
Kasim Uthman Isah, et al., (2013)	Evaporación Térmica en alto vacío y Oxidación Térmica	En sólido (películas de Cu)	Temperatura: 150°C → Cu 250°C → Cu ₂ O 350°C → CuO 450°C → CuO	-Atmósfera aire. -Distinta composición Cu%: O ₂ % -Cambio de color y morfología. -Diferentes tamaños de grano. -Poca reflectancia en el UV y la región visible. -Disminución banda prohibida con T. -Aumento de resistividad con T.
Elangovan E., et al., (2007)	Deposición de vapor físico de haz de electrones y Oxidación Térmica	En sólido (películas de Cu)	Temperatura: 100°C → Cu + Cu ₂ O 250°C → Cu ₂ O 300°C → Cu ₂ O + CuO 350°C → CuO 450°C → CuO	-Atmósfera aire. -30 minutos de tratamiento térmico. -Cambios en el gap, resistividad y tamaño de grano dependiendo de la T.

Existen diversos métodos para la obtención de capas delgadas de óxido de cobre, entre estos están: la oxidación térmica, pulverización catódica (sputtering), electrodeposición, deposición química, deposición química de vapor, crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE), entre otros [17, 18, 43].

En la Tabla 1-6 se comparan algunos trabajos sobre la obtención de óxidos de cobre, a partir de películas delgadas de cobre realizadas mediante distintas técnicas.

1.5. Justificación

La morfología, estructura y propiedades ópticas y eléctricas de los óxidos obtenidos a partir de nanoislas de cobre dependerán de la temperatura y de la composición en oxígeno de la atmósfera oxidante.

Para ello se plantea estudiar la morfología, estructura y propiedades ópticas y eléctricas los óxidos de cobre generados por la oxidación térmica de islas de cobre a diferentes temperaturas y composición de oxígeno en la atmósfera oxidante.

Se usarán dos diferentes configuraciones, a diferencia de algunos trabajos donde las capas depositadas ya son a partir del material previamente oxidado, tal como se describe en la *Tabla 1-6*.

La primera configuración son capas percolantes, en donde se tiene nanopartículas aisladas (separadas) unas de otras unos cuantos nanómetros, que es una configuración muy poco usada en Cu.

La segunda configuración es una película delgada, es decir, un continuo de nanopartículas, cuya característica es que son eléctricamente conductoras, esto es, su valor de resistencia eléctrica es muy pequeño, hasta el orden de unos cuantos Ohms.

El espesor de las películas es menor a 20 nm, a diferencia de lo que se puede encontrar en la literatura, ya que en su mayoría se han estudiado películas delgadas desde 50 nm hasta unas cuantas micras.

También dicha configuración, se consideró debido a que se esperaba un comportamiento similar al de las capas de Oro en la obtención de nanoislas mediante tratamiento térmico, tal como describen en sus trabajos Liu et al., (2014) [44], Bonyár et al., (2018) [45] y Sun & Li, (2013) [46].

Es importante mencionar que los depósitos de Cu se realizarán sobre distintos sustratos, para facilitar su caracterización. Y también se usarán atmósferas con diferente contenido de oxígeno, para estudiar los posibles cambios morfológicos, estructurales y de sus propiedades ópticas.

Por lo anterior, sus posibles aplicaciones estarán en función de los resultados obtenidos y de sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas. Sin embargo, una posible aplicación estaría hacia el sensado de gases.

Un último punto a considerar es que, en la mayor parte de trabajos, se parte de las películas delgadas de cobre, y en la literatura es muy escasa la información sobre la utilización de películas con la configuración como la que se propone, que es de nanoislas.

También, el método de obtención de los óxidos es mediante tratamientos térmicos, y en algunos casos varía de igual forma la composición de la atmosfera oxidante.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Brown, Theodore, et al. (2009) "Química, la ciencia central". (11ªed.) Pearson Educación. México.
- [2] Lenntech (2017) **Cobre-Cu**. [En línea] Consultado el 26 de noviembre de 2017. Disponible en: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>
- [3] Groover, Mikell P. (2007) "Fundamentos de Manufactura Moderna". (3ªed.) McGraw-Hill. México.
- [4] Instituto Europeo del Cobre (2017) El **Cobre**. [En línea] Consultado el 26 de noviembre de 2017. Disponible en: <http://www.copperalliance.es/el-cobre>
- [5] Cunext Copper Industries (2017) Origen y Aplicaciones. [En línea] Consultado el 26 de noviembre de 2017. Disponible en: <http://www.cunext.com/origen-y-aplicaciones/>
- [6] Askeland, Donald R. y Wright, Wendelin J. (2017) "Ciencia e Ingeniería de Materiales". (7ªed.) Cengage Learning. México.
- [7] Serway, Raymond A. and Jewett, John W. (2017) "Física para ciencias e ingeniería". (7ªed.) Cengage Learning. México.
- [8] Valera Negrete, José Pedro Agustín. (2005) "Apuntes de Física General". (1ªed.) UNAM. México.
- [9] La Guía Química (2017) **Propiedades de los metales**. [En línea] Consultado el 26 de noviembre de 2017. Disponible en: <https://quimica.laguia2000.com/propiedades/propiedades-de-los-metales>
- [10] Callister, William D. (2007) "Materials science and engineering: an introduction". (7ªed.) John Wiley & Sons. USA.
- [11] Uribe, G. M., & López, J. L. R. (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Revista Perfiles Latinoamericanos*, 14(29), 161–186. Retrieved from <http://perfilesla.flacso.edu.mx/index.php/perfilesla/article/view/209>
- [12] Poole, Charles P. and Owens, Frank J. (2003) "Introduction to nanotechnology". (1ªed.) John Wiley & Sons. USA.
- [13] La nanotecnología existía hace 1.600 años: esta copa romana es la prueba (27 de agosto de 2013) "El Comercio". Recuperado de <http://archivo.elcomercio>.

pe/tecnologia/actualidad/nanotecnologia-existia-hace600-anos-esta-copa-romana-prueba-noticia-1623278

- [14] Gogotsi, Yuri. (2006) "Nanomaterials handbook". (1^ªed.) Taylor & Francis Group. USA.
- [15] De Mello Donegá, Celso. (2014) "Nanoparticles Workhorses of Nanoscience". (1^ªed.) Springer.
- [16] Niederberger Markus y Pinna Nicola. (2009) "Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents. Synthesis, Formation, Assembly and Application". (1^ªed.) Springer. Londres.
- [17] Figueiredo, V., Elangovan, E., Gonçalves, G., Barquinha, P., Pereira, L., Franco, N., ... Fortunato, E. (2008). Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper. *Applied Surface Science*, 254(13), 3949–3954. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.12.019>
- [18] Papadimitropoulos, G., Vourdas, N., Vamvakas, V. E., & Davazoglou, D. (2005). Deposition and characterization of copper oxide thin films. *Journal of Physics: Conference Series*, 10(1), 182–185. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/10/1/045>
- [19] Isah, K., Bakeko, M. M., Ahmadu, U., & Essang, U. (2013). Effect of oxidation temperature on the properties of copper oxide thin films prepared from thermally oxidised evaporated copper thin films. *IOSR Journal of Applied Physics*, 3(2), 61–66. Retrieved from <http://www.iosrjournals.org/iosr-jap/papers/Vol3-issue2/I0326166.pdf>
- [20] Neikov Oleg D., et al. (2009) "Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications". (1^ªed.) Elsevier. Great Britain.
- [21] Elfadill, N. G., Hashim, M. R., Chahrour, K. M., Qaeed, M. A., & Wang, C. (2014). The influence of oxygen pressure on the growth of CuO nanostructures prepared by RF reactive magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(1), 262–266. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1581-8>
- [22] Nandy, S., Banerjee, A., Fortunato, E., & Martins, R. (2013). A Review on Cu₂O and Cu^I-Based <p></p>-Type Semiconducting Transparent Oxide Materials: Promising Candidates for New Generation Oxide Based Electronics. *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, 2(4), 273–304. <https://doi.org/10.1166/rase.2013.1045>
- [23] Powder Diffraction FileTM (PDF-2 Database)- ICDD (2018) Disponible en: <http://www.icdd.com/index.php/pdf-2/#1510839166849-1d5fa67e-5c2de7b3-24d8>
- [24] Onyango John, A. (2017). The Inter-play of the Opto-Electrical Properties of Cuprite and Tenorite Semiconductors for Solar Cell Application. *American Journal of Nano Research and Applications*, 5(6), 81. <https://doi.org/10.11648/j.nano.20170506.11>
- [25] Åsbrink, S., & Norrby, L. J. (1970). A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26(1), 8–15. <https://doi.org/10.1107/s0567740870001838>

- [26] Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., Yang, S. (2014). CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 60(1), 208–237. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>
- [27] Powder Diffraction FileTM (PDF-2 Database)- ICDD (2018) Disponible en: <http://www.icdd.com/index.php/pdf-2/#1510839166849-1d5fa67e-5c2de7b3-24d8>
- [28] Zheng, X. G., Xu, C. N., Tanaka, E., Tomokiyo, Y., Suzuki, M., & Otabe, E. S. (2001). Charge-spin-orbital coupling in CuO. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 357–360, 181–185. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(01\)00228-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(01)00228-3)
- [29] Hu, J., Zou, C., Su, Y., Li, M., Han, Y., Kong, E. S. W., Zhang, Y. (2018). An ultrasensitive NO₂ gas sensor based on a hierarchical Cu₂O/CuO mesocrystal nanoflower. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(35), 17120–17131. <https://doi.org/10.1039/c8ta04404j>
- [30] Han, K., & Tao, M. (2009). Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(1), 153–157. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.09.023>
- [31] Rajapaksha, R. D. A. A., Hashim, U., & Fernando, C. A. N. (2014). Photocurrent enhancement in a CNT base schottky junction solar cell by improved Cu / n-Cu₂O photoelectrode by reducing the surface states on n-Cu₂O as trapping centers. (February), 1–9.
- [32] Pearton, S. J., Heo, W. H., Ivill, M., Norton, D. P., & Steiner, T. (2004). Dilute magnetic semiconducting oxides. *Semiconductor Science and Technology*, 19(10). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/19/10/R01>
- [33] Deng, Y., Handoko, A. D., Du, Y., Xi, S., & Yeo, B. S. (2016). In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu III Oxides as Catalytically Active Species. *ACS Catalysis*, 6(4), 2473–2481. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00205>
- [34] Koffyberg, F. P., & Benko, F. A. (1982). A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO. *Journal of Applied Physics*, 53(2), 1173–1177. <https://doi.org/10.1063/1.330567>
- [35] López Tellez G., Morales Luckie R., et al. (2013) “Nanoestructuras Metálicas”. (1ªed.) Reverté. México.
- [36] Mattox D. M. (1998) “Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing”. (1ªed.) Noyes Publications. USA.
- [37] Merck KGaA (2017) Physical Vapor Deposition (PVD). [En línea] Consultado el 10 de diciembre de 2017. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=108832720>
- [38] Hernández-Rivera, José Luis, et al. La tecnología del aleado mecánico y su importancia en la actualidad, *Materiales Avanzados*, No. 21, 2013, Páginas 21-29.

- [39] Kim, M., Osone, S., Kim, T., Higashi, H., & Seto, T. (2017). Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review. *KONA Powder and Particle Journal*, 2017(34), 80–90. <https://doi.org/10.14356/kona.2017009>
- [40] Hollauer Ch. (2017) Physics of Thermal Oxidation. [En línea] Consultado el 10 de diciembre de 2017. Disponible en: <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/hollauer/node10.html>
- [41] Aliofkhazraei, Mahmood. (2016) “Handbook of nanoparticles”. (1ªed.) Springer. London
- [42] Laube, Philipp (2017) Semiconductor Technology from A to Z. Oxidation: Fabrication of oxide layers. [En línea] Consultado el 11 de diciembre de 2017. Disponible en: <https://www.halbleiter.org/en/oxidation/oxidation/>
- [43] Al-Kuhaili, M. F. (2007). Characterization of copper oxide thin films deposited by thermal evaporation of coprous oxide. *J. Vacuum*, 82, 623-629. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.10.004>
- [44] Liu, H., Zhang, X., Zhai, T., Sander, T., Chen, L., & Klar, P. J. (2014). Centimeter-scale-homogeneous SERS substrates with seven-order global enhancement through thermally controlled plasmonic nanostructures. *Nanoscale*, 6(10), 5099–5105. <https://doi.org/10.1039/c4nr00161c>
- [45] Bonyár, A., Csarnovics, I., Veres, M., Himics, L., Csik, A., Kámán, J., ... Kökényesi, S. (2018a). Investigation of the performance of thermally generated gold nanoislands for LSPR and SERS applications. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 255(August), 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.063>
- [46] Sun, X., & Li, H. (2013). Gold nanoisland arrays by repeated deposition and post-deposition annealing for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Nanotechnology*, 24(35). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/35/355706>

2 Técnicas de Caracterización

El carácter multidisciplinario de la Nanociencia también se refleja en la necesidad de diversas técnicas de caracterización para analizar y comprender las propiedades de los nanomateriales [1].

A continuación, se presenta una breve descripción de las técnicas esenciales para estudiar los nanomateriales.

2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica que sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas. [2]

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es un instrumento capaz de ofrecer un rango variado de información procedente de la superficie de una muestra. En la figura 2-1 se aprecia un esquema sobre su funcionamiento, y que se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que requerido (aumentos), mientras en un monitor se visualiza la información que haya seleccionado en función de los detectores que estén disponibles, que pueden ser [3]:

-Detector de electrones secundarios (SE): es el que ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.

-Detector de electrones retrodispersados (BSE): ofrece una imagen de superficie, aunque de menor resolución. Su ventaja radica en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Si se tiene una superficie totalmente lisa, se observan distintos tonos de gris en función de que existan varias fases con distintos elementos.

-Detector de rayos X (EDS): es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla, las principales características son: muestra sólida y conductora. En el caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío. [4]

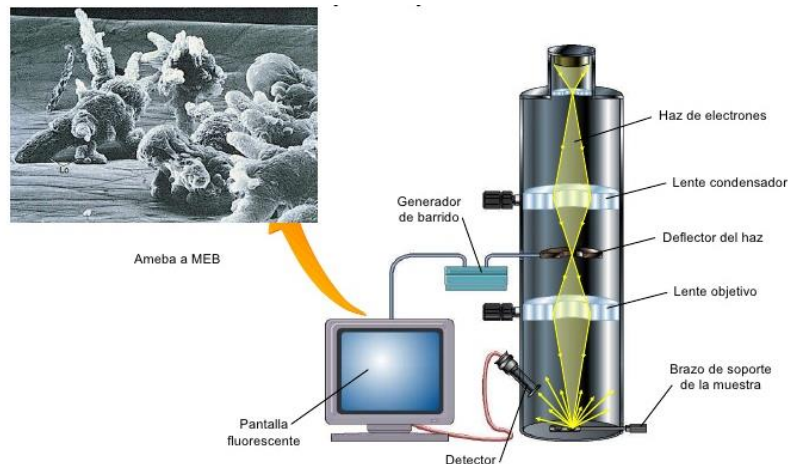


Figura 2-1 Esquema de funcionamiento de un SEM. [<https://www.ecured.cu/Archivo:Microscopio-barrido.jpg>]

2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM y HR-TEM)

Es una herramienta importante para la caracterización estructural de materiales nanoestructurados, de los cuales se puede obtener no solo información morfológica, sino también cristalográfica y de composición química con la ayuda de la espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS) [5].

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones, suficientemente acelerado tal como se presenta en la Figura 2-2a, colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente. Los electrones dispersados son conducidos y modulados por unas lentes electromagnéticas para formar una imagen final sobre una cámara CCD que puede tener miles de aumentos con una definición

inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris, tal como se ejemplifica en la Figura 2-2b, que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura periódica de planos, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados), que nos aportan información sobre la orientación y estructura de los cristales presentes [6].

Un microscopio electrónico de transmisión con 200 kV de aceleración, está especialmente indicado para la nano-caracterización estructural y analítica de materiales pues dispone de un cañón de electrones de emisión de campo que permite obtener haces muy intensos y de tamaño sub-nanométrico. Este tipo de equipo incorpora un lente objetivo de “Ultra Alta Resolución” que le confiere las siguientes capacidades [7]:

Tabla 2-1 Capacidades de un sistema HR-TEM [7].

Resolución	Punto a punto	0,19 nm.
	Entre líneas	0,1 nm.
Tamaño de spot	Modo TEM	2 – 5 nm.
	Modo EDS, NBD, CBD	0,5 – 2,4 nm.
	Modo STEM	0,2 nm.

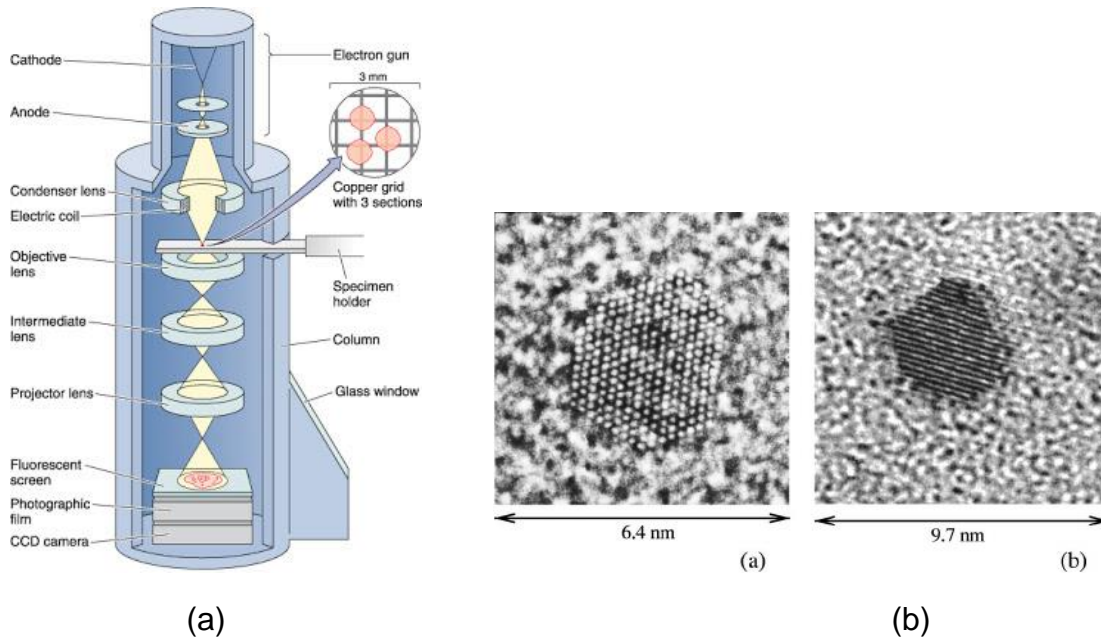


Figura 2-2 (a) Esquema de un TEM (b) Imagen obtenida mediante HR-TEM.

[<http://dehistology.blogspot.mx/2011/06/electron-microscopy.html>,

https://www.researchgate.net/publication/228698629_Magnetic_anisotropy_in_single_clusters/figures?o=1]

2.3. Espectrometría de Fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (espectroscopía XPS o ESCA) es una técnica analítica de superficie para análisis de la composición, tanto cualitativa como cuantitativa, que además permite determinar el estado químico de los elementos en la superficie de un material [8]. La técnica es la herramienta más extendida para la caracterización química de recubrimientos y superficies de películas delgadas, tanto para aplicaciones industriales como para investigación [9].

Su funcionamiento se basa en el efecto fotoeléctrico. Un haz de fotones de rayos-X con energía conocida incide sobre el material excitando los electrones de los niveles más profundos. La energía incidente excede a la energía de enlace y los electrones salen liberados con una energía cinética que es detectada y convertida en una señal digital (espectro), tal como se observa en la Figura 2-3a. Así, a través de la relación: $K_E = h\nu - E_B$, se obtiene información de la energía de enlace de los elementos que componen la superficie. El valor de $h\nu$ es conocido y en este caso es de 1486.7 eV (Al-k). K_E es la energía cinética detectada por el analizador y E_B es la energía de

enlace del electrón o fotoelectrón, como se le llama debido al proceso por el que fue liberado [10].

La Figura 2-3b muestra un ejemplo del espectro XPS de una muestra con elementos pesados y ligeros, usados para aplicaciones tecnológicas. Esto ilustra la idoneidad de la técnica para la detección simultánea de núcleos pesados y ligeros dentro del límite $Z > 2$. Por lo tanto, XPS es uno de los enfoques más confiables para la cuantificación no destructiva de la concentración atómica en recubrimientos sólidos. Teniendo en cuenta la baja profundidad de escape de los fotoelectrones, el grosor de inspección de los instrumentos XPS típicos es de $\approx 1-5$ nm. Esto hace que esta técnica sea la más adecuada para las aplicaciones y procesos de película delgada y de superficie. No obstante, es tan sensible a la superficie que la inevitable contaminación desarrollada durante procesos industriales puede ocultar la composición real de la muestra. [9]

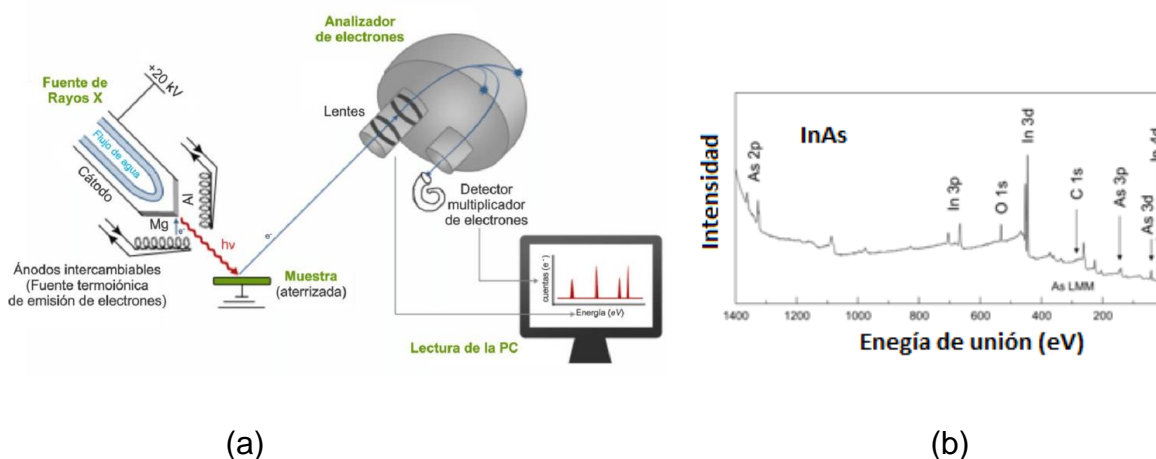


Figura 2-3 a) Esquema de funcionamiento de un sistema XPS. B) Ejemplo de espectro XPS.

[https://www.researchgate.net/figure/Figura-36-Esquema-del-sistema-de-Espectroscopia-Fotoelectronica-de-Rayos-X_fig4_281230324], [9]

2.4. Resonancia Paramagnética Electrónica

La Resonancia Paramagnética Electrónica - EPR o ESR- es una técnica de investigación que se aplica a cualquier sistema molecular que involucra algún fragmento con electrones no apareados y que por lo tanto presenta un momento magnético neto [11,12].

La técnica permite saber, desde si un ion está en una valencia con electrones no apareados, hasta si la muestra está constituida de un único compuesto paramagnético, o bien hacer un estudio detallado para la obtención de información de simetría y/o de la distribución electrónica de un ion paramagnético, en relación a los átomos de los ligandos que constituyen el campo cristalino visto por el ion, como suele suceder con muestras monocristalinas. Una misma entidad paramagnética puede dar espectros completamente distintos si se cambia alguno de los ligandos, esto es lo que se espera de una muestra sólida cuando es disuelta en diferentes disolventes [\[11\]](#).

El principio fundamental de esta técnica se basa en el electrón, que es una partícula cargada negativamente con cierta masa, principalmente tiene dos tipos de movimientos. Primero gira alrededor del núcleo, lo que conlleva a un momento magnético orbital. El otro está "girando" alrededor de su propio eje, lo que induce un momento magnético de giro. En un campo magnético aplicado, el espín del electrón se alinea de forma paralela o antiparalelamente al campo. Estas orientaciones tienen diferente energía, provocando que el nivel energético se divida en dos, es decir, se desdoble; a este fenómeno se le conoce como desdoblamiento Zeeman, tal como se puede observar en la Figura 2-4a [\[13,14\]](#).

Con el aumento de la intensidad del campo magnético aplicado, la diferencia de energía entre los niveles de energía se amplía hasta que coincide con la radiación de microondas y da como resultado la absorción de fotones, generando la gráfica que se muestra en la Figura 2-2b. Esta es la base fundamental de la espectroscopía EPR. Los espectrómetros EPR, suelen variar el campo magnético y mantienen la frecuencia de microondas. Los espectrómetros EPR están disponibles en varios rangos de frecuencia, y la región de Rayos X es actualmente la más utilizada. Un esquema que presenta de forma general los elementos más importantes de un espectrómetro de EPR se muestra en la Figura 2-2c [\[13,14\]](#).

Las aplicaciones de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica son muy diversas y se extienden a diversos campos de investigación de la Química, Física, Geología, Medicina, etc. Por su carácter no destructivo y su alta versatilidad es el complemento ideal de otros métodos de análisis, permitiendo obtener valiosa información estructural y dinámica. A diferencia de otras técnicas puede utilizarse en el estudio de procesos físico-químicos en evolución sin influenciar en su desarrollo. En principio la posesión de un momento neto de espín electrónico es la única condición necesaria (y suficiente) que debe cumplir un material para poder ser estudiado por EPR [\[11\]](#).

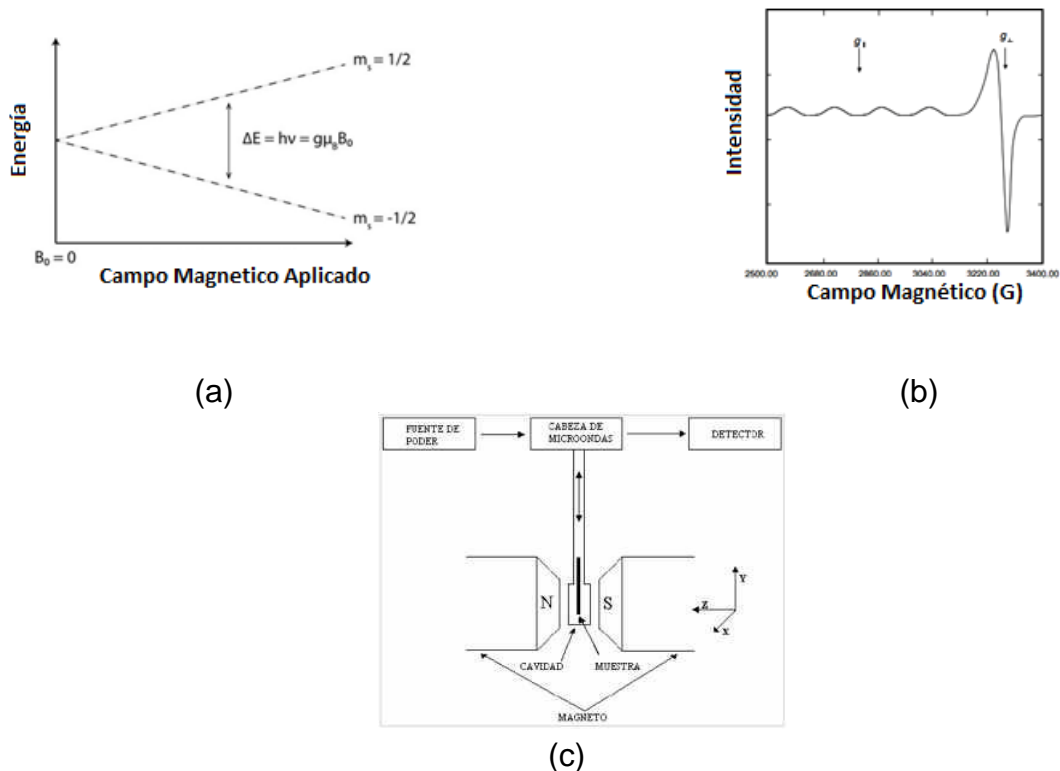


Figura 2-4 a) Niveles de energía para un espín electrónico ($M S = \pm 1/2$) en un campo magnético aplicado B. (Desdoblamiento Zeeman). b) Espectro EPR típico para un compuesto de Cu(II). c) Principales componentes del espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica. [13].
<https://archive.cnx.org/contents/341e5788-7727-4ed8-a5f7-fb4039c67426@2/electron-paramagnetic-resonance-spectroscopy-of-copper-ii-compounds>,
<http://www.revista.unam.mx/vol.14/num5/art07/>

2.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)

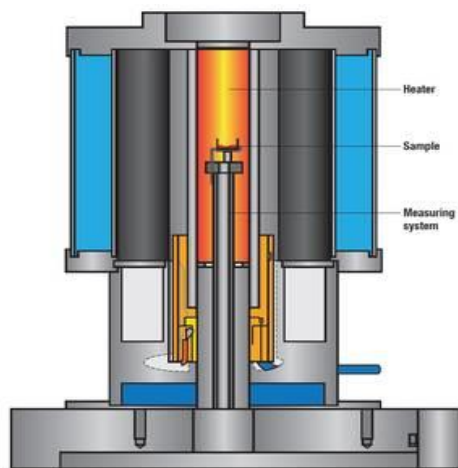
La Termogravimetría (TG) es una técnica en la que la masa de una muestra es calentada en una atmósfera específica hasta una cierta temperatura y/o por un tiempo determinado, los cuales son programados. Esta técnica ofrece la determinación de composiciones de material. Se trata de un método de análisis común en la industria química y farmacéutica. Los hornos con lo que cuenta el sistema, están especialmente diseñados por lo que permiten velocidades de calentamiento y enfriamiento rápido, así como un control de temperatura de alta precisión en un intervalo de temperatura de -150°C hasta 2400°C [15].

Como esta técnica mide la cantidad y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada, de manera

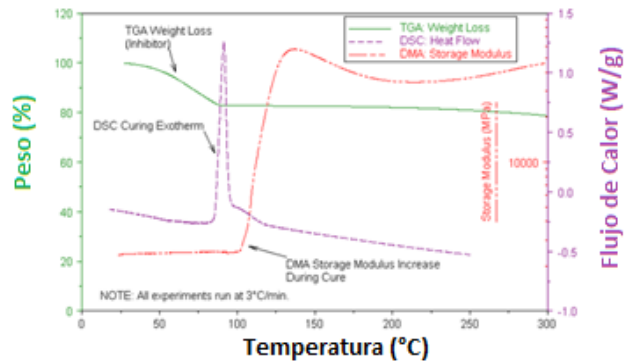
general, permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a temperaturas de hasta 1500 °C o más. Esta técnica puede, por tanto, caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación [16]. En la Figura 2-5a se presenta un esquema de los principales componentes de un módulo de TGA, y en la Figura 2.5b un ejemplo de las curvas obtenidas (termogramas) para análisis de materiales en relación Temperatura (°C)-Peso (%) o también Temperatura (°C)-Flujo de Calor (W/g).

Algunas aplicaciones de esta técnica son:

- Estabilidad térmica de materiales.
- Composición de un sistema multicomponente.
- Estudio de vida media de diversos productos.
- Estudio de descomposición cinética.
- Efecto de atmósferas reactivas y/o corrosivas en distintos materiales (estabilidad frente a oxidación, etc.)
- Contenido de humedad y/o volátiles.



(a)



(b)

Figura 2-5 (a) Esquema de un módulo de TGA (b) Ejemplo de curvas obtenidas mediante TGA y DCS. [15]. [<http://gipuis.com/index.php/analisis-termogravimetrica>]

2.6. Difracción de Rayos X (XRD)

La Difracción de Rayos X es una técnica analítica que se puede usar para determinar la estructura y/o fases de los nanomateriales cristalinos y también puede

proporcionar información sobre las dimensiones de las celdas unitarias y el tamaño de nanopartículas [1, 17].

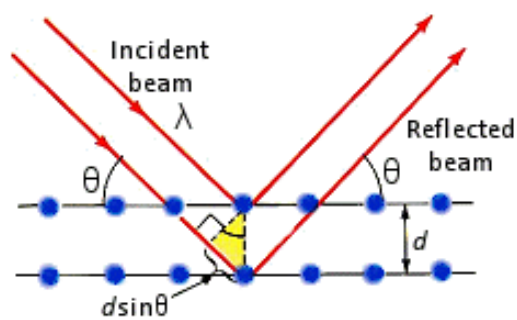
Los efectos de difracción se observan cuando la radiación electromagnética incide en estructuras periódicas con variaciones geométricas en la escala de longitud de la longitud de onda de la radiación. Las distancias interatómicas en cristales y moléculas ascienden a 0,15-0,4 nm, que corresponden en el espectro electromagnético con la longitud de onda de los rayos X que tienen energías de fotones entre 3 y 8 keV. En consecuencia, los fenómenos como la interferencia constructiva y destructiva deben ser observables cuando las estructuras cristalinas y moleculares están expuestas a los rayos X [18].

Max Von Laue, en 1912, descubrió que las sustancias cristalinas actúan como rejillas de difracción tridimensionales para longitudes de onda de rayos X similares a la separación de planos en una red cristalina. Los rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse y dirigidos hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) tal como se muestra en la Figura 2-6a, cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg:

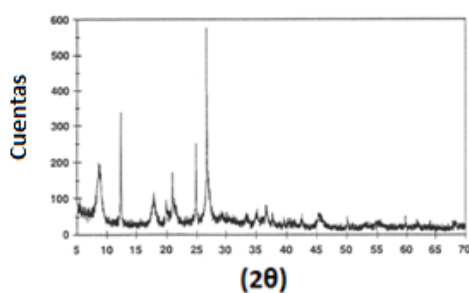
$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciamiento reticular en una muestra cristalina. Estos rayos X difractados son luego detectados, procesados y contados. Al escanear la muestra a través de un rango de 2θ ángulos, todas las direcciones de difracción posibles de la red, deben alcanzarse debido a la orientación aleatoria del material en polvo. La conversión de los picos de difracción a d (distancia entre planos cristalinos) permite la identificación del mineral porque cada mineral tiene valor de d único. Típicamente, esto se logra mediante la comparación con patrones de referencia estándar [17].

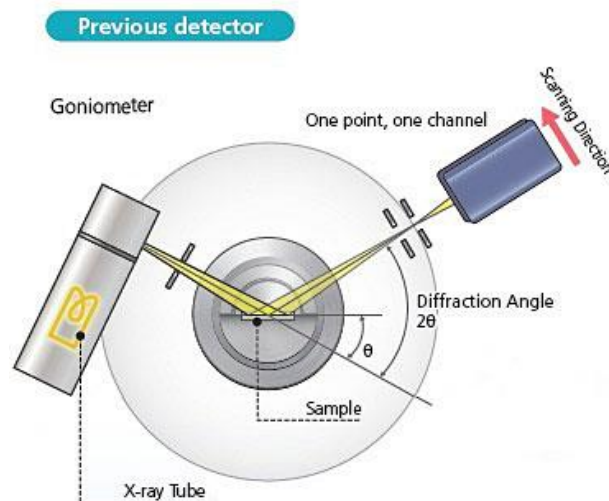
En la Figura 2-6b se muestran los principales componentes para el funcionamiento de un Difractómetro, y en la 2-6c el ejemplo de un patrón obtenido al realizar el análisis a una muestra.



(a)



(c)



(b)

Figura 2-6. (a) Representación de la Ley de Bragg, (b) Esquema de funcionamiento de un dispositivo de análisis de DRX, (c) ejemplo de un difractograma obtenido por DRX.

http://www.chemistryviews.org/details/ezine/2064331/100th_Anniversary_of_the_Discovery_of_X-ray_Diffraction.html,

<https://www.shimadzu.com/an/elemental/xrd/onesight.html>] [17]

2.7. Espectroscopía UV-vis

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano). En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado basal, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado. La espectrometría UV/Vis se utiliza habitualmente en la

determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados [19].

Algunas de las aplicaciones, de forma concreta, pueden ser las siguientes [20]:

- Determinación de grupos funcionales en moléculas orgánicas
- Análisis de muestras bioquímicas
- Determinación de metales en compuestos de coordinación
- Análisis de semiconductores
- Medidas de color
- Determinación cuantitativa
- Seguimiento de la cinética de procesos químicos y bioquímicos

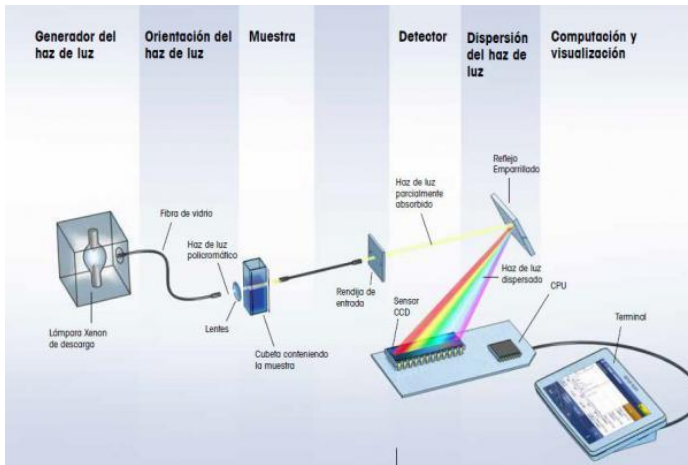
El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I_0). La relación I/I_0 se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia (A) se basa en la transmisión:

$$A = -\log (\%T)$$

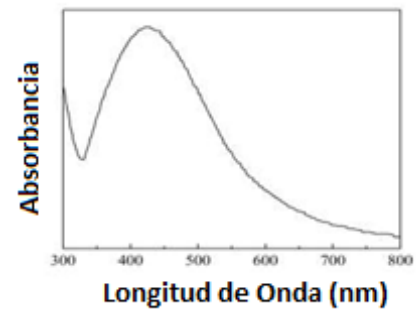
Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector, tal como se observa en la Figura 2-7a. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una célula transparente, conocida como cubeta, generalmente de cuarzo o, si la muestra a analizar lo permite, puede ser de plástico. Las cubetas suelen ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud de ruta, L , en la Ley de Beer-Lambert ($A = -\log (I/I_0) = \epsilon c L$) [19].

En la Figura 2-7b se presenta un espectro típico en el modo de absorbancia para una muestra.



(a)



(b)

Figura 2-7. (a) Esquema de funcionamiento de un espectrómetro UV-Vis (b) Ejemplo de espectro obtenido mediante la espectrometría UV-Vis. [<https://www.quiminet.com/articulos/accelere-sus-mediciones-con-los-espectrofotometros-fasttrack-para-uv-vis-4153241.htm>,<https://www.researchgate.net/publication/281782700>]

2.8. Espectroscopía Raman

Es una técnica que estudia la luz dispersada al incidir en las moléculas. La dispersión puede ser elástica, la cual se denomina Dispersión Rayleigh, en la cual no hay cambio de energía entre el fotón incidente y la molécula, esto es que $h\nu_i = h\nu_s$. También puede presentarse una dispersión inelástica debido a algunos fotones (uno en un millón), en la cual existe un intercambio de energía entre el fotón y la molécula [21].

Los fotones dispersados inelásticamente pueden tener frecuencias más altas o bajas que la frecuencia incidente. Lo anterior se conoce como Efecto Raman, el cual fue predicho en 1923 por Adolf Smeakel y fue observado experimentalmente en 1928 por Sir Chandrasekhara Vankata Raman (1888-1970) [21].

Este fenómeno se puede entender de la siguiente manera [22,23]:

Primero se irradia una muestra con una fuente láser (radiación monocromática) visible o infrarroja, y después sus moléculas absorben energía por medio de transiciones electrónicas -al igual que el átomo-.

Inicialmente las moléculas de la muestra se encuentran en el estado vibracional $\nu = 0$ como se observa en la Figura 2-8a (izquierda), y un fotón incidente con energía $E_{ex} = h\nu_{ex}$ eleva el sistema a un estado intermedio o virtual (j) donde da lugar a una transición Stokes emitiendo un fotón de energía $h(\nu_{ex} - \nu_V)$ y dejando al sistema en el nivel $\nu = 1$, esto quiere decir que la radiación dispersada es de frecuencia más baja que la radiación de excitación.

Algo alternativo es, si el estado inicial de la molécula es de excitación, es decir, se encuentra en el nivel $\nu = 1$, después de dispersar luz, sube a un estado virtual j y emite un fotón de energía $h(\nu_{ex} + \nu_V)$, dejando al sistema en el estado $\nu = 0$ como se muestra en la Figura 2-8a (derecha), originando una transición denominada Anti-Stokes. Esto significa que la radiación dispersada es de frecuencia más alta que la de excitación.

También se nota de la Figura 2-8b los desplazamientos de la frecuencia de la radiación dispersada inelásticamente $(\nu_{ex} + \nu_V) - \nu_{ex} = \nu_V$ y que $(\nu_{ex} - \nu_V) - \nu_{ex} = -\nu_V$ corresponden a la frecuencia de vibración ν_V .

Los fenómenos de dispersión de la luz clásicamente se describen mediante la interacción con la radiación electromagnética (EM) producida por dipolos oscilantes inducidos en las moléculas de la muestra por los campos EM de la radiación incidente. El momento dipolar inducido ocurre como resultado de la polarizabilidad molecular α , que se define como deformabilidad de la nube de electrones de la molécula al campo eléctrico, siendo esto la regla de selección global para esta espectroscopía [24].

En la Figura 2-8c, se presentan los elementos que pueden constituir un sistema de esta espectroscopía, constan principalmente de [25]:

-Un láser que es la fuente de luz monocromática y colimada, el cual puede ser de distintos tipos: He-Ne (gas; 632.8 nm rojo y 543 nm verde), Nd:YAG (estado sólido, 1064 nm IR cercano y 532nm verde), He-Cd (gas; 325 nm uv, 441.6 azul-violeta), ion argón (gas; 488 nm azul, 514 nm verde), ion criptón (gas; 530 nm , 647.1 nm rojo) .

-Sistema óptico para coleccionar la luz dispersada, que consta de diferentes elementos como: Rejilla de difracción, Espejos, Filtros.

-Un espectrómetro para el análisis de la luz dispersada, su longitud proporciona la resolución espectral que depende de la rejilla que se ocupe.

-Un detector, los más usuales con las cámaras CCD, pero también se ocupan películas fotográficas y fotomultiplicadores.

-Sistema de procesamiento de datos que sería una PC.

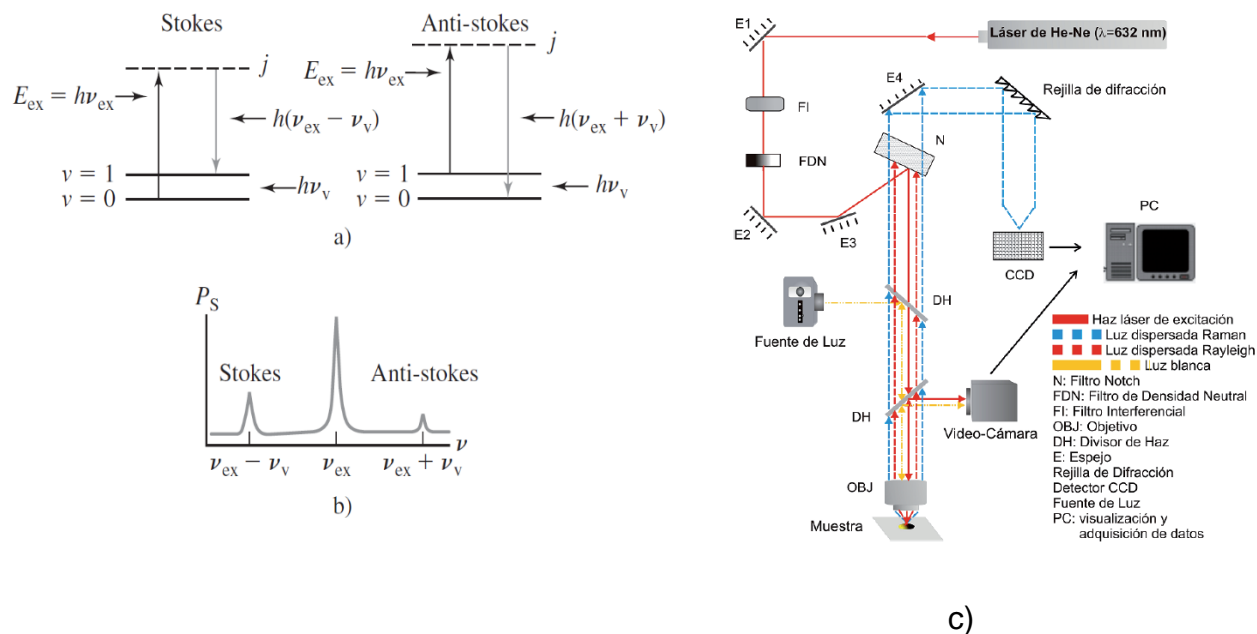


Figura 2-8 Origen del espectro Raman a) Stokes (izq.) y Anti-Stokes (der.) b) Espectro Raman Esquema de un sistema microRaman. c) Componentes de un sistema Raman. [22] [25]

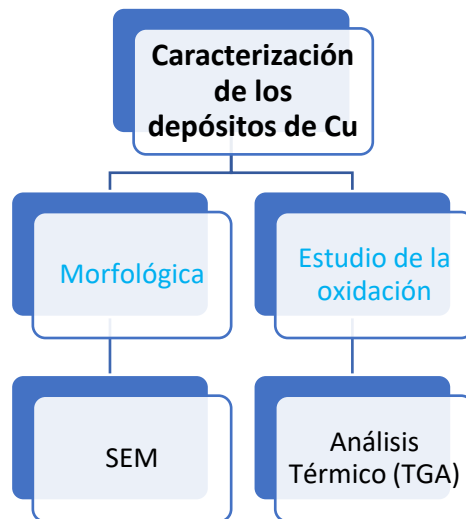
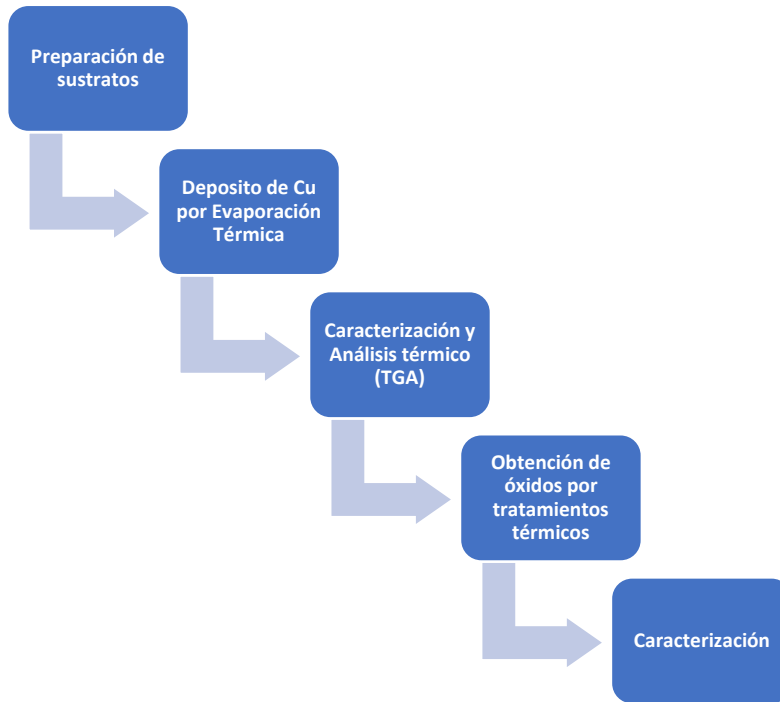
BIBLIOGRAFÍA

- [1] De Mello Donegá, Celso. (2014) "Nanoparticles Workhorses of Nanoscience". (1ªed.) Springer.
- [2] CCIQS (2017) Microscopio Electrónico de Barrido. [En línea] Consultado el 11 de diciembre de 2017. Disponible en: http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=81&Itemid=83
- [3] UPV (2017) Microscopía electrónica de barrido. [En línea] Consultado el 11 de diciembre de 2017. Disponible en: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>
- [4] CIMAV (2017) Microscopía Electrónica de Barrido. [En línea] Consultado el 11 de diciembre de 2017. Disponible en: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- [5] CCIQS (2017) Microscopio Electrónico de Transmisión. [En línea] Consultado el 11 de diciembre de 2017. Disponible en: http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=80&Itemid=82
- [6] UPV (2017) Microscopía electrónica de transmisión. [En línea] Consultado el 11 de diciembre de 2017. Disponible en: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html>
- [7] UPV (2017) Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. [En línea] Consultado el 11 de diciembre de 2017. Disponible en: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859044normalc.html>

- [8] SCAI.UMA.ES (2016) Espectroscopía Fotoelectronica de Rayos X. [En línea] Consultado el 27 de septiembre de 2019. Disponible en: <http://www.scai.uma.es/areas/aqcm/xps/xps.html>
- [9] Alter Technology (2019) Espectroscopía Fotoelectronica de Rayos X. [En línea] Consultado el 27 de septiembre de 2019. Disponible en: <https://wpo-altertechnology.com/es/xps-espectroscopia-de-fotoemision-de-rayos-x/>
- [10] LINAN IPICYT (2019) Espectrómetro de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS). [En línea] Consultado el 27 de septiembre de 2019. Disponible en: [http://www.linan-ipicyt.mx/Electrones_fotoemitidos_\(XPS\).html](http://www.linan-ipicyt.mx/Electrones_fotoemitidos_(XPS).html)
- [11] USC (2019) EPR. [En línea] Consultado el 28 de septiembre de 2019. Disponible en: <http://www.usc.es/gl/investigacion/riaidt/rm/epr/>
- [12] Facultad de Química UNAM (2019) Resonancia Paramagnética Electrónica. [En línea] Consultado el 28 de septiembre de 2019. Disponible en: <http://www.usc.es/gl/investigacion/riaidt/rm/epr/>
- [13] Chemistry Libretexts (2019) EPR: Theory. [En línea] Consultado el 28 de septiembre de 2019. Disponible en: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Electron_Paramagnetic_Resonance/EPR%3A_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Electron_Paramagnetic_Resonance/EPR%3A_Theory)
- [14] Alejandro Solano Peralta. Espectroscopía de Resonancia de Paramagnética Electrónica (RPE) [En línea] Consultado el 28 de septiembre de 2019. Disponible en: http://asesorias.cuautitlan2.unam.mx/inorganica/profes/asp/apuntes/epr_usai_esp2.pdf
- [15] LINSEIS (2012) Análisis Termogravimétrico (TGA). [En línea] Consultado el 11 de diciembre de 2017. Disponible en: <https://www.linseis.com/es/nuestros-productos/termogravimetria/>
- [16] UAM (2008) Unidad de Análisis Térmico. [En línea] Consultado el 11 de diciembre de 2017. Disponible en: https://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668322022/1242666562032/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Analisis_Termico.htm
- [17] Carleton Collage (2017) Geochemical Instrumentation and Analysis. X-ray Powder Diffraction (XRD). [En línea] Consultado el 11 de diciembre de 2017. Disponible en: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [18] Birkholz Mario. (2006) "Thin Film Analysis by X-Ray Scattering". (1ªed) WILEY-VCH, Alemania.
- [19] Espectrometria.com (2017) Espectrometría ultravioleta-visible. [En línea] Consultado el 11 de diciembre de 2017. Disponible en: https://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible

- [20] UA (2017) Espectrometría ultravioleta-visible. [En línea] Consultado el 11 de diciembre de 2017. Disponible en: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>
- [21] Chandra, S. (2009) Molecular Spectroscopy. India. Alpha Science International.
- [22] Douglas A. Skoog, F. James Holler, S. R. C. (2007). Principle of Instrumental Analysis. Principles of Instrumental Analysis (Vol. 53). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- [23] Hecht, E. (2002). Optics. Optics 4th edition by Eugene Hecht Reading MA AddisonWesley Publishing Company 2001.
- [24] Larkin, P., & Larkin, P. (2011). Infrared and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation. In *Infrared and Raman Spectroscopy* (pp. 1–5). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386984-5.10001-1>
- [25] Jiménez, S, Escobar, L. y Camacho, M. (2011) *Aplicaciones de la Espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*. México. Editorial Lagares.

3 Metodología Experimental





3.1. Preparación de sustratos

El depósito de las nanoislas de Cu se realizó en distintos sustratos mostrados en la Figura 3-1: vidrio, silicio, cobre y rejillas TEM; debido a que cada tipo de sustrato funcionó para cada una de las distintas técnicas de caracterización utilizadas.

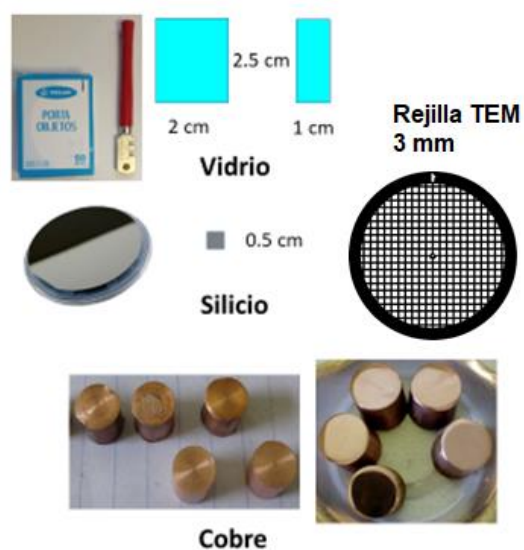


Figura 3-1 Tipo de sustratos utilizados para el depósito de Cu.

Después de cortar algunos sustratos tal como indica en la Figura 3-1, se lavaron siguiendo dos metodologías:

- Para vidrio y silicio:

- Un primer lavado con acetona en ultrasonido por 5 minutos.
- Dos lavados más con etanol por 10 minutos en el ultrasonido usando el equipo mostrado en la Figura 3-2.

Cabe señalar que entre cada lavado los sustratos se secaron con aire caliente.

- Para cobre:

- Primero se lavaron con agua y con jabón.
- Luego se realizó un procedimiento de preparación de muestras de tipo metalográfico en una de las superficies de los cilindros de cobre, esto es, un pulido mecánico.
- Después se lavaron tres veces con etanol en el ultrasonido por 10 minutos.
- Finalmente, se les dio un tratamiento ácido (con H_2SO_4) para eliminar restos de óxido u otros elementos en la superficie.

-Rejillas TEM:

Se utilizaron tal cual se obtuvieron del proveedor, son de Cobre de la marca SPI Supplies #3520C-FA, recubiertas de carbón, malla 200, PK/50, 3mm.



Figura 3-2 Equipo de ultrasonido y representación de cómo se lavaron los sustratos

3.2. Técnicas Experimentales

3.2.1. Evaporación Térmica

En la Figura 3-3a-b, se presentan imágenes de los elementos de la Evaporadora (Intercovamex T12), para depósito de metales de bajo punto de fusión en alto vacío, equipo perteneciente al Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA). El equipo está conformado por los siguientes elementos:

- *Campana de vacío*, hecha de vidrio, la cual cubre las muestras para que se genere la condición de vacío.
- *Sistema de vacío*, el cual consta de una bomba mecánica y una bomba turbo molecular.
- *Base* donde se colocan los sustratos.
- *Sistema de evaporación* el cual consta de dos electrodos una charola de Molibdeno donde se coloca el metal y que mediante el paso de una corriente eléctrica se calienta hasta que comienza a evaporarse.
- *Shutter*, es una placa movable que permite que el material evaporado llegue a los sustratos o no.



a)



b)

Figura 3-3. Elementos que constituyen al sistema de evaporación térmica.

Los sustratos limpios, se montaron en la base de la evaporadora como se muestra en la Figura 3-4, a un sustrato de vidrio se le colocan dos contactos con pintura de plata, con el objetivo de tener un sustrato de referencia y controlar el depósito.

Después se colocaron sobre la charola de la evaporadora 100 mg de Cu electrolítico en virutas, las cuales fueron obtenidas mediante el siguiente proceso:

- Se lijó mecánicamente una barra de cobre electrolítico.
- Después se le dio un tratamiento ácido en una solución 1M de H_2SO_4
- Finalmente, con una lija metálica se fueron obteniendo las virutas, que luego fueron lavadas con acetona y etanol, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.1.

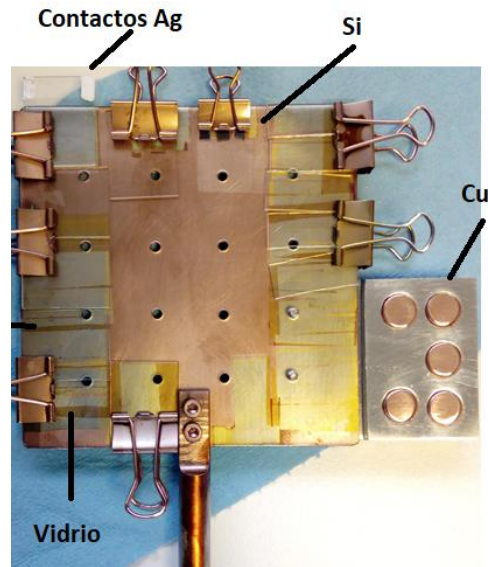


Figura 3-4 Distintos sustratos montados sobre la base, previo al depósito.

Finalmente, se colocó la campana de vidrio y se inició con el proceso de vacío con la bomba mecánica, permitiendo alcanzar una presión de 7×10^{-3} Torr dentro de la campana en aproximadamente 20 minutos, y continuando el proceso, en aproximadamente 4 horas se tendrá una presión de 5.1×10^{-3} Torr. Para alcanzar una condición de alto vacío se hace uso de la bomba turbo-molecular con la cual se alcanza una presión de 10^{-6} Torr en un tiempo de entre 2-3 horas más.

Es importante considerar que, para realizar el depósito de Cu, existen algunos parámetros que varían, afectando la reproducibilidad del experimento, estos pueden ser: la cantidad de material (metal) a evaporar que se tiene en la charola, la potencia necesaria para calentar el metal para su evaporación - que incluso puede variar por factores externos -, la presión dentro de la campana, así como el tiempo de deposición del metal. Por lo anterior, se implementó un método con el fin de tener un mejor control del proceso, tal como se describe en el trabajo de Acuña (2017)¹. Este método se basa en los conceptos de Teoría de Percolación Eléctrica para

¹ Acuña Ávila, Pedro Estanislao (2017) *Estudio de la formación de ZnO por tratamiento térmico a partir de películas nanoestructuradas de Zn con aplicaciones al sensado de vapores de etanol*. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma del Estado de México. México,

materiales compuestos polímero-relleno conductor eléctricamente conductivos (ver Anexo A), el cual consiste en usar un sustrato en la condición de conducción por percolación, que, al depositarle partículas conductoras, se favorecerá un cambio drástico en la resistencia del material. El proceso descrito fue el que se utilizó para tener control del depósito.

Por lo anterior, debido a que la resistividad es proporcional a la resistencia eléctrica, con ayuda de un multímetro se monitoreó el valor y el cambio en resistencia. En la Figura 3-5, se muestra cómo cambia el valor de la resistencia eléctrica de un sustrato de referencia con el tiempo, cuyo valor inicial era de $32.5\text{ M}\Omega$ y, conforme se van depositando las nanopartículas, su valor va disminuyendo hasta casi cero. Durante este proceso se van obteniendo distintas configuraciones de depósito, las cuales pueden ir desde algunas nanopartículas depositadas que estarían aisladas, después, por la condición de percolación, se forman algunas rutas de conducción, para finalmente obtener una película delgada.

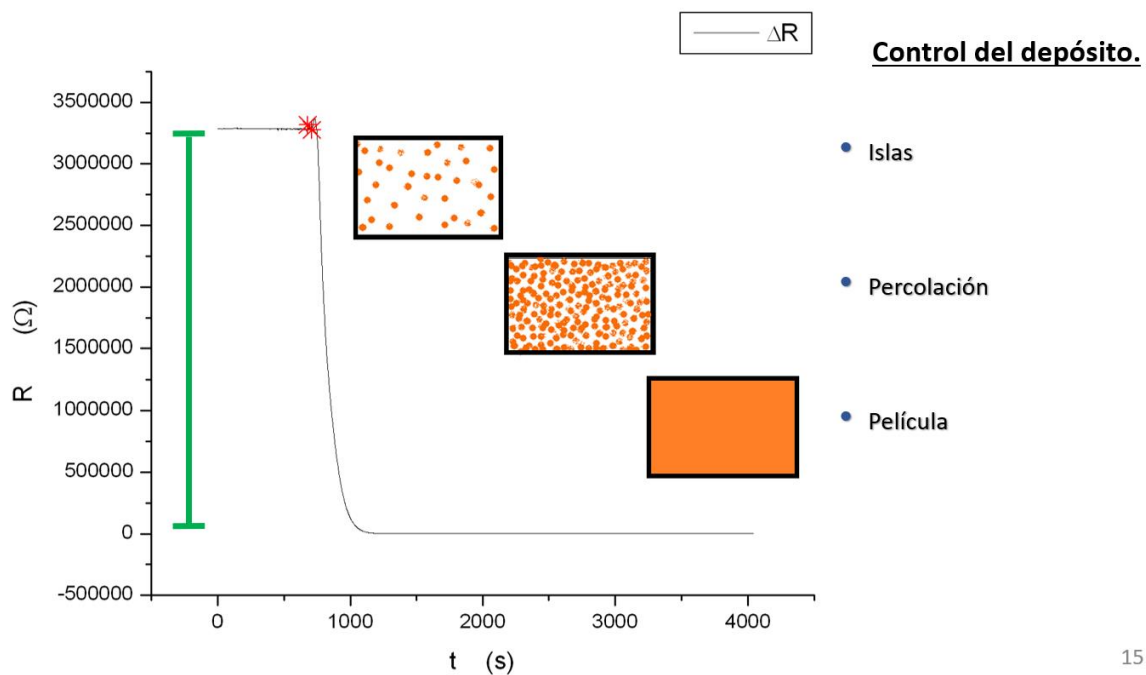


Figura 3-5 Grafica de Resistencia vs. Tiempo que representa el control del depósito de cobre.

Con base en lo anterior, para realizar los depósitos en condición de percolación, se usó el circuito de la Figura 3-6, que consta de un circuito tipo RC monitoreado con un osciloscopio; y donde la función del sustrato de referencia es similar a la de un capacitor. En el osciloscopio lo que se obtiene, es una curva de carga-descarga de un capacitor, tal como se observa en la Figura 3-7a; posteriormente cuando se depositó por evaporación térmica el Cu, la gráfica de carga-descarga fue disminuyendo (Figura 3-7b), hasta obtener un valor de voltaje cero, tal como se muestra en la Figura 3-7c.

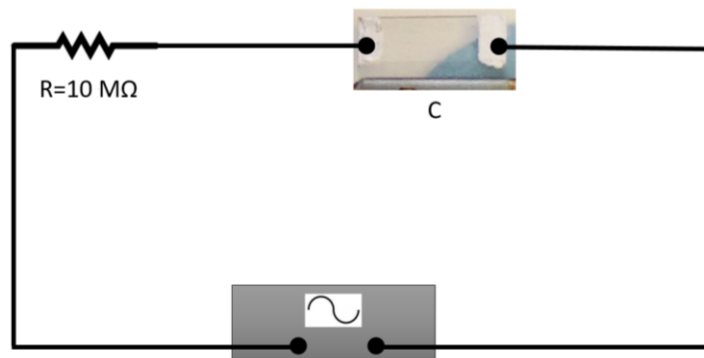
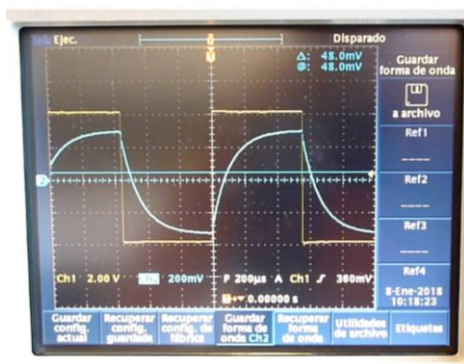
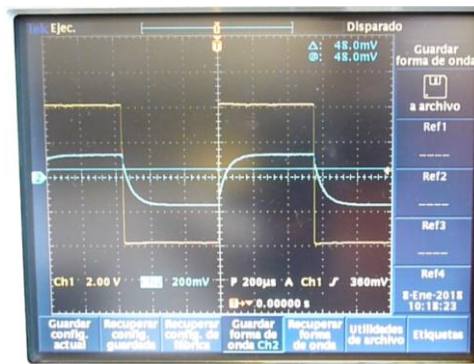


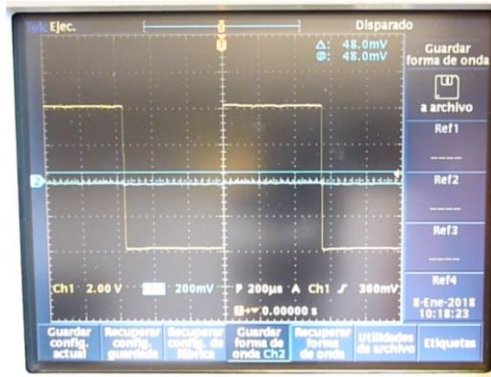
Figura 3-6 Circuito RC utilizado para control de depósito del sustrato conductor



a)



b)



c)

Figura 3-7 Curvas de carga-descarga: a) sin depósito), b) Cuando se ha depositado material antes de la condición de percolación, c) condición de percolación del depósito (Voltaje = 0).

Para la obtención de capas conductoras, se usó un sustrato de vidrio limpio, al cual se le colocaron dos contactos de plata, y luego se conectó a un multímetro, tal como se muestra en la Figura 3-8.

Primero se muestra en la pantalla del multímetro en valor de 0.L, esto significa que la resistencia medida es mayor a 50 MΩ, valor que, al ir depositando el Cobre fue disminuyendo hasta el valor requerido, acorde a lo representado en la Figura 3-5, que para este trabajo fue de 5Ω.

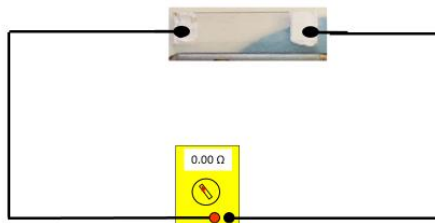


Figura 3-8 Circuito utilizado para el depósito de Cobre en capa conductora con un valor de $R=5 \Omega$

Los depósitos de Cobre se realizaron con las condiciones señaladas en la Tabla 3-1, y en la Figura 3-9, se presentan ejemplos de las muestras de los depósitos obtenidos, en la Figura 3-9a en condición de percolación sobre sustrato de vidrio y

Cobre; y en la Figura 3-9b en condición de capa conductora sobre distintos sustratos.

Tabla 3-1 Parámetros experimentales utilizados en el depósito de Cu.

Parámetro	Valor
Presión	10^{-3} Torr
Corriente eléctrica	175 A
Voltaje	1.2 V

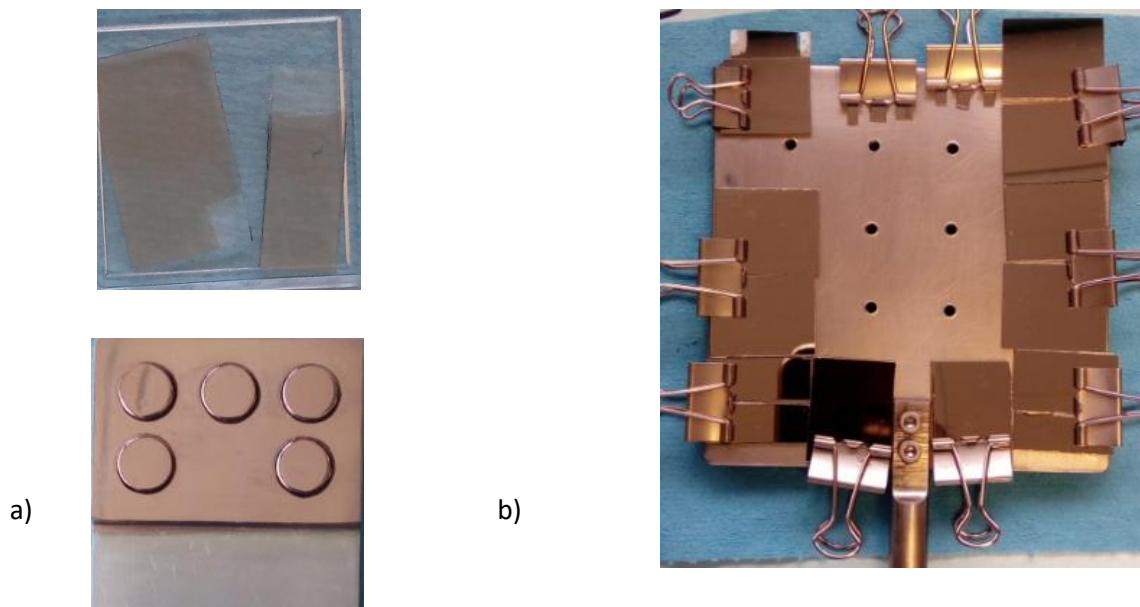


Figura 3-9 Muestras de depósito de Cu a) condición de percolación en sustratos de vidrio y Cu, b) muestras con valor de $R_f = 5 \Omega$

3.2.2. Oxidación Térmica

Primero se decidió a estudiar el Cobre depositado en la campana de vidrio de la evaporadora, así como Cobre en bulto (limadura) – como se muestran en la Figura 3-10a-b- para hacer una comparación, mediante un análisis TGA. Para ello se utilizó un calorímetro SDTQ600 de TA Instruments (Figura 3-10c), el cual trabaja por compensación de potencia, en un intervalo de temperatura de 30 a 1500°C, velocidades de barrido de 0.1 a 300°/min y atmósferas de Oxígeno y Nitrógeno. El enfriamiento no es controlable. Se pueden trabajar experimentos en rampa (calentamiento gradual controlable) o en modo isotérmico [1]. Los análisis de las muestras de cobre se llevaron a cabo en atmósferas de O₂ y N₂.

Lo anterior fue con el fin de obtener la temperatura a la cual realizar los tratamientos térmicos para oxidar las muestras.

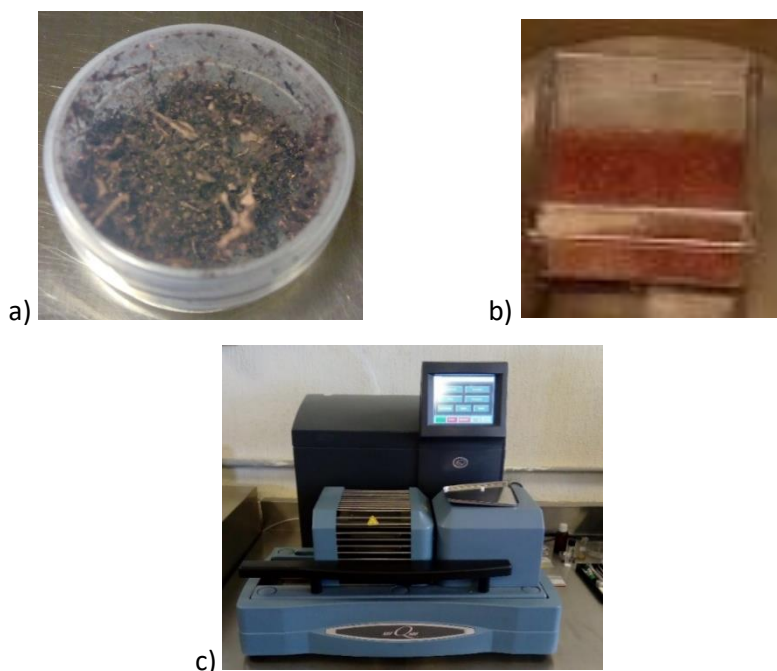


Figura 3-10 a) Cu recuperado de la campana de la evaporadora. b) Cu en bulto (limadura). c) Calorímetro TGA-DSC (SDTQ600), localizado en el Campus el Rosedal de la UAEM.

Para la oxidación térmica de los depósitos, se utilizó un horno tubular Carbolite CTF 12/65/550 (Figura 3-11), el cual puede alcanzar una temperatura de trabajo hasta $1200^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ [2].

Para realizar los tratamientos térmicos a las muestras depositadas, se trabajó en condiciones ambiente.



Figura 3-11. Horno tubular, localizado en el Campus el Rosedal de la UAEM.

Se usó un reactor fabricado en el laboratorio, donde es posible realizar tratamiento térmico bajo una atmósfera determinada, ya sea aire o algún otro gas insertado a presión. La presión utilizada fue de 80 psi, para gases como Aire, Oxígeno y Nitrógeno, a una temperatura de 200°C , por un tiempo de 30 horas. El esquema del reactor se presenta en la Figura 3-12, del lado izquierdo está el esquema del reactor y del lado derecho el esquema del horno, donde se coloca dentro el reactor y es calentado mediante una resistencia.

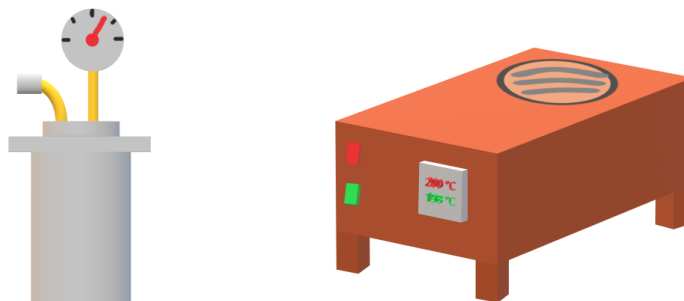


Figura 3-2. Del lado izquierdo se muestra el reactor utilizado, y del lado derecho el horno donde se coloca el reactor para ser calentado.

3.3. Equipos utilizados

Para la caracterización de distribución (nanoislas o película), morfología, tamaño e incluso composición de las nanoestructuras depositadas mediante evaporación térmica en los sustratos de silicio y de cobre, así como de los productos de la oxidación térmica, se empleó un Microscopio Electrónico de Barrio de Ultra-Alta Resolución, el cual se encuentra en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.

3.3.1. FESEM

El equipo JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope como el que se muestra en la Figura 3-13, presenta una alta resolución y estabilidad para escaneo y análisis debido a al uso de un cañón de electrones tipo Schottky, así como un lente objetivo súper híbrida (SHL) para reducción de aberraciones cromáticas a bajos voltajes de aceleración. Trabaja con un voltaje de aceleración desde 0.01 – 30 KV, una corriente de algunos pA hasta 200nA, lo que le permite alcanzar resoluciones de 0.8, 1.2 y 3 nm, se pueden obtener aumentos de x25 hasta x1000000. Posee dos tipos de detectores, uno de electrones superior (UED) y otro de electrones inferior (LED). Está acoplado a otros sistemas: Espectrómetro de

Rayos X con Dispersión de Energía (EDS), Espectrómetro de Rayos X Dispersivo de Longitud de Onda (WDS), Sistema de Difracción de Retrodispersión de Electrones (EBSD) y Detector de Catodoluminiscencia (CLD) [3,4].

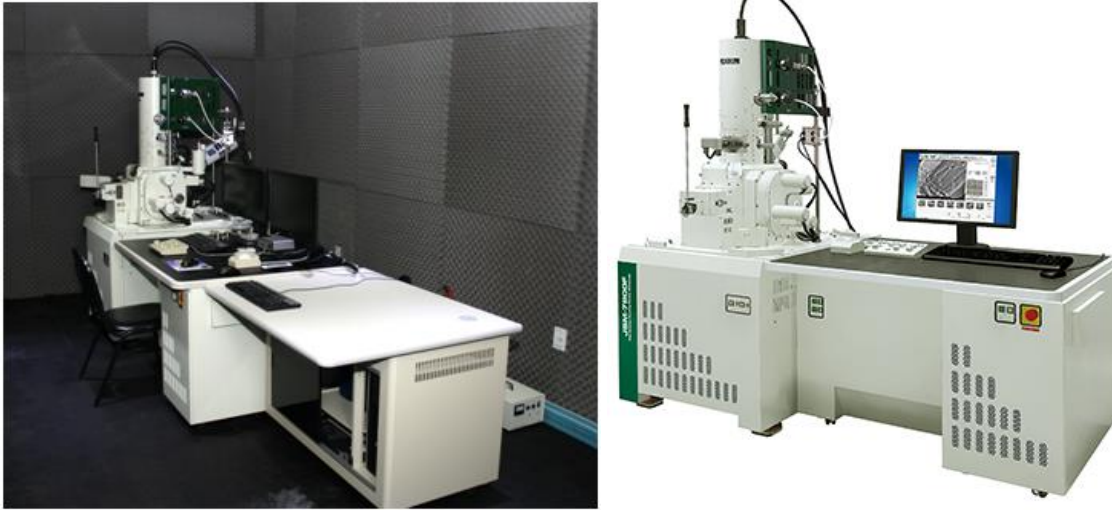


Figura 3-13 Microscopio Electrónico de Barrio JSM-7800F, equipo localizado en el IF-UNAM.

3.3.2. XRD

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante Difracción de Rayos X, utilizando un difractómetro Bruker D-8 Advance (Figura 3-14), con la geometría Bragg-Brentano θ - θ , una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$), en un filtro de Ni 0.5% $\text{CuK}\beta$ en el haz secundario, el cual cuenta con detector de tiras de silicón sensible a la posición unidimensional (Bruker, Linxeye). La intensidad de difracción en función del ángulo de 2θ se mide entre 5.00° y 110.00° [5,6].



Figura 3-14 Difractómetro de Rayos X, Bruker D8 Advance, como el que se localiza en el Instituto de Física de la UNAM.

3.3.3. TEM

Como complemento de caracterización morfológica y estructural se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEM2010, como el que se muestra en la Figura 3-15. Puede trabajar con un voltaje de aceleración de 200 kV, cuenta con un filamento de LaB₆ y puede obtener imágenes de alta resolución con resolución 0.23 nm. El instrumento está configurado con varios accesorios útiles, que incluyen una cámara digital de alta velocidad Gatan Orius SC200 y un espectrómetro de dispersión de energía (EDS) Oxford para realizar análisis químico de elementos [\[7,8\]](#).



Figura 3-65 Microscopio Electrónico de Barrio JSM-7800F, equipo localizado en el IF-UNAM.

3.3.4. UV-Vis

La caracterización óptica se realizó con un Espectrofotómetro UV/Vis/NIR Cary 5000-Varian (Figura 3-16), que permite obtener información de absorción de líquidos, disoluciones y películas translúcidas de no más de 2 mm de espesor, abarca de 175-3300nm usando un detector PbSmart, con adquisiciones de 0.02-10nm y una velocidad de barrido 0.004-2000 nm/min. El compartimiento de muestra se puede ampliar para sostener grandes accesorios y esferas integradas para reflectancia espectral y difusa. El mecanismo LockDown permite cambiar y posicionar rápidamente los accesorios para obtener resultados reproducibles [\[1,9\]](#).



Figura 3-76 Espectrofotómetro UV-VIS/NIR localizado en el Campus el Rosedal de la UAEM.

También se hizo uso de un espectrofotómetro UV-Vis (PerkinElmer/Lambda 35) con accesorio de esfera integrante C6951014 para mediciones de reflectancia difusa en líquidos, sólidos, pastas y muestras de polvo y pruebas reglamentarias que requieren anchos de banda variables de 0.5 nm - 4 nm (variable) en el rango de 190-1100 nm [\[10\]](#). El equipo fue calibrado con un estándar Spectralon (PELA9057). El equipo se muestra en la Figura 3-17.



Figura 3-87 Espectrómetro UV-vis PerkinElmer 7 Lambda 35, localizado en el CCIQS

3.3.5. Raman

Como una caracterización inmediata de los productos de la oxidación térmica en las muestras se usó un MicroRaman Labram800 Jobin Yvon-Horiba (2004) /PIFOP 3.0 el cual puede obtener información de vibraciones Raman de muestras sólidas, geles, polvos, líquidos, fibras, películas. Utiliza un Láser de 632.8 nm y un microscopio Olympus BX-41 la potencia máxima del haz es de 4 mW [\[1\]](#).



Figura 3-98 MicroRaman Labram800, localizado en el Campus el Rosedal de la UAEM.

BIBLIOGRAFÍA

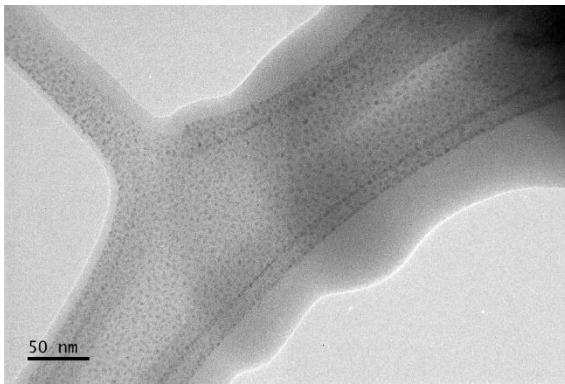
- [1] Posgrado en Ciencia de Materiales (2017) Infraestructura - LIDMA. [En línea] Consultado el 08 de junio de 2018. Disponible en: <http://web.uaemex.mx/fquimica/MyDCM/pdfs/LabLIDMA.pdf>
- [2] LabUnlimited (2013) Carbolite Tube Furnance. [En línea] Consultado el 08 de junio de 2018. Disponible en: <https://www.labunlimited.com/s/ALL/4AJ-9764425/Carbolite-Tube-Furnaces-MTF-12-38-400-MTF12-38-400E301>
- [3] Laboratorio Central de Microscopía (2016) Infraestructura. [En línea] Consultado el 09 de junio de 2018. Disponible en: <http://laboratorios.fisica.unam.mx/technology?id=12>
- [4] JEOL (2018) JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope [En línea] Consultado el 09 de junio de 2018. Disponible en: <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7800F.html>
- [5] BRUKER (2019) X-ray Diffraction and Elemental Analysis, D8 ADVANCE Technical Details [En línea] Consultado el 04 de marzo de 2019. Disponible en: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-advance/technical-details.html>
- [6] Sanchez, O., Villagómez, C., Fierro, C., et. al. (2019) Determination of Chemical Composition of Lithium Niobate Powders. *Crystals*, 9 (340), 2-18. <https://doi.org/10.3390/cryst9070340>.
- [7] Microscopy and Imaging Center (2012) JEOL JEM-2010 TEM [En línea] Consultado el 19 de abril de 2019. Disponible en: <https://microscopy.tamu.edu/instruments/transmission-electron-microscopy/jeol-jem-2010.html>
- [8] Michigan Tech (2019) Electron Optics Facility. JEOL JEM-2010 TEM [En línea] Consultado el 19 de abril de 2019. Disponible en: <https://www.mtu.edu/acmal/shared-facilities/electron-optics/instrumentation/jeol-jem-2010-tem/>
- [9] Agilent (2018) UV-Vis & UV-Vis-NIR Systems [En línea] Consultado el 12 de junio de 2018. Disponible en: <https://www.agilent.com/en/products/uv-vis-uv-vis-nir/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-5000-uv-vis-nir>
- [10] SelectScience (2018) LAMBDA 25, 35, & 45 UV/Vis Spectrophotometers by PerkinElmer, Inc. [En línea] Consultado el 22 de septiembre de 2018. Disponible en: <https://www.selectscience.net/products/lambda-25,-35,-and-45-uv+vis-spectrophotometers/?prodID=81812#tab-2>

4 Resultados

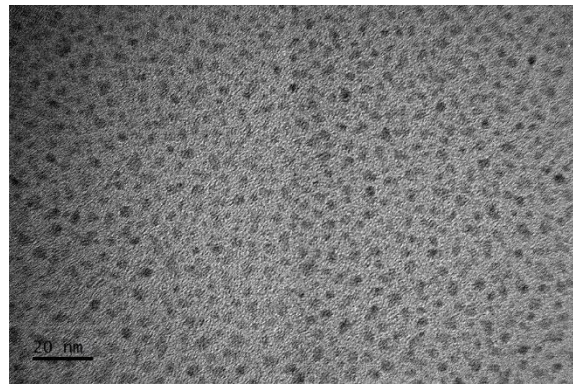
4.1 Depósitos de Cobre por Evaporación Térmica

4.1.1 Morfología y Estructura

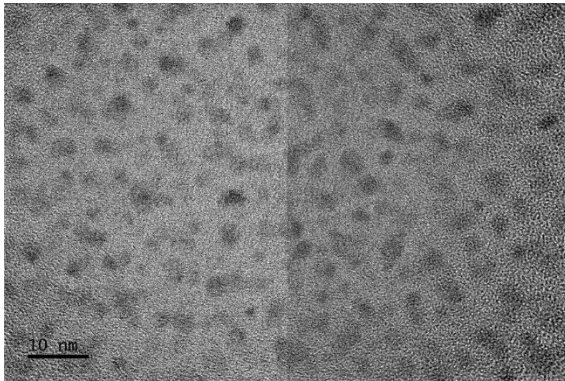
Con ayuda de la caracterización por TEM se lograron obtener micrografías de los depósitos en condición de percolación tal como se muestran en las Figuras 4-1 a-f.



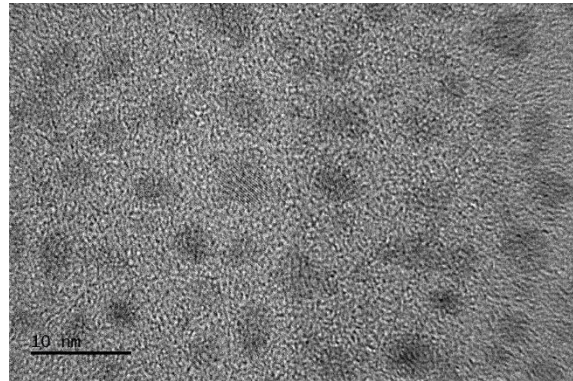
a)



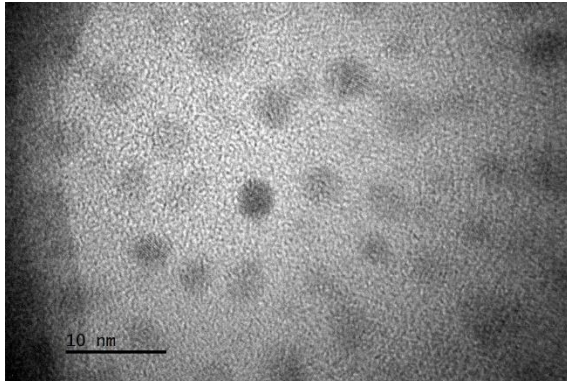
b)



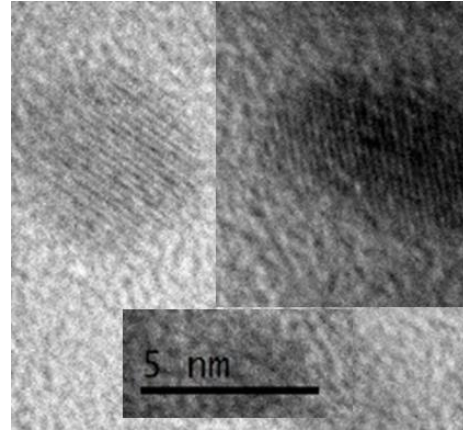
c)



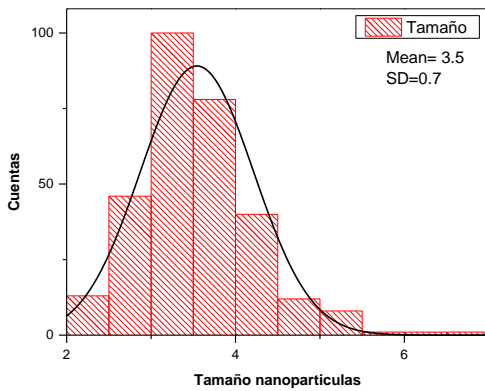
d)



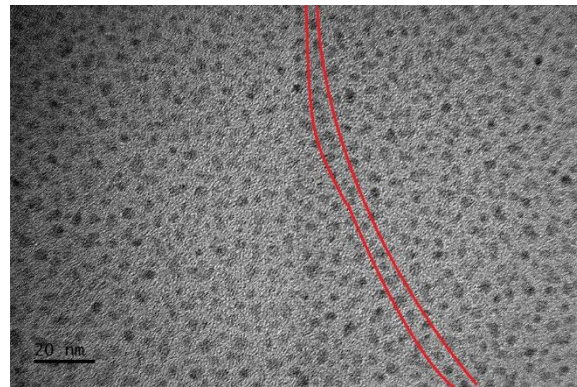
e)



f)



g)



h)

Figura 4-1 (a-c) Micrografías de los depósitos de Cobre en condición de percolación (nanoislas) a diferentes magnificaciones. (d-f) Micrografías donde se muestran los planos cristalinos de las nanopartículas depositadas. (g) Distribución del tamaño de las nanoislas. (h) Ilustración sobre la presencia de líneas de conducción de acuerdo a la teoría de percolación.

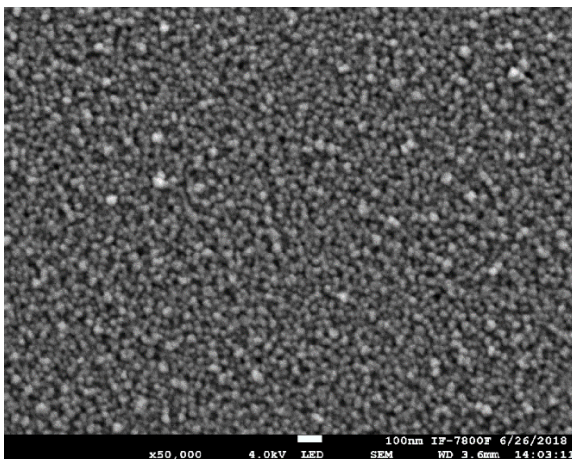
En las Figuras 4-1a-c, se pueden apreciar nanopartículas depositadas en condición de percolación sobre la rejilla TEM. Debe aclararse que, aunque en la Figura 4-1a se aprecian algunas zonas aglomeradas, se debe a la forma y al recubrimiento polimérico de la propia de la rejilla TEM. Haciendo una estadística se encontró que el tamaño promedio de las nanopartículas depositadas es de 3.5 nm, como se puede ver en el histograma de la Figura 4-1 g. De las imágenes TEM, se puede observar que algunas nanopartículas tienen forma esférica y otras formas irregulares.

En cuanto a su estructura en la Figuras d-f se muestra que las nanopartículas son monocristalinas, debido a que los planos cristalinos observados solo tienen una dirección.

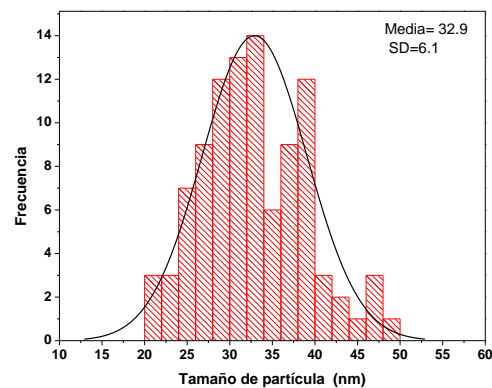
Además, algo que es importante notar en la micrografía de la Figura 4-1b, es que, de acuerdo a lo planteado sobre la teoría de percolación, se observa la formación de líneas de conducción, las cuales se ejemplifican en la Figura 4-1h.

También se obtuvieron micrografías de los depósitos de cobre realizados en condición de depósito continuo. De acuerdo con *Atta & Hiba* [1], el espesor de las capas - el cual fue menor a 15 nm - genera problemas al momento de caracterizarlas. Para reducir dicho problema, se analizó una muestra que consta de 5 depósitos continuos a la misma presión de trabajo (10^{-3} Torr) sobre un sustrato de silicio.

Las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 4-2, en la cuales se logró observar nanopartículas con forma esférica con tamaños entre 25 a 40 nm. Existieron huecos entre las nanopartículas menores a 20 nm (distancia determinada analizando la micrografía con el programa ImageJ), lo que permite verificar que el depósito se realizó en forma de capas, es decir, primero se depositó una capa, sobre la que se depositó otra, y así sucesivamente hasta tener cinco capas.



a)



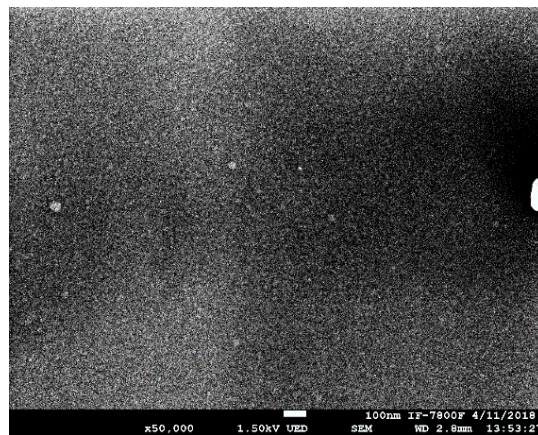
b)

Figura 4-2 a) Micrografía de la muestra con 5 depósitos consecutivos a 10^{-3} Torr. b) Histograma de distribución del tamaño de partícula de la muestra.

Cabe señalar que, durante la obtención de las micrografías, se presentaron algunos problemas. El primero fue el espesor de las muestras e incluso debido al tipo de sustrato, como se muestra en Figura 4-3a, que corresponde una micrografía para los depósitos de nanopartículas aisladas Cu/Si, en la cual no se observa de forma clara las nanoestructuras por efecto de carga eléctrica. Esto se debe a que el haz de electrones atraviesa el depósito y llega al sustrato, saturando la señal, lo que provoca que se visualicen las zonas oscuras en las imágenes.

En busca de una solución, se decidió cambiar el sustrato de silicio por uno de cobre – el cual fue preparado como se mencionó en el capítulo 3, tratando de conseguir un terminado tipo “espejo”-, pero el resultado no fue satisfactorio, debido a que la superficie del sustrato de cobre presenta una superficie con “rayas (hendiduras)”, generadas por el pulido mecánico, como se observa en la Figura 4-3b.

Revisando un depósito de nanoislas realizado sobre el sustrato antes mencionado, como se puede observar en la Figura 4-3c, es complicado distinguir las nanoislas con claridad de la superficie del sustrato.



a)

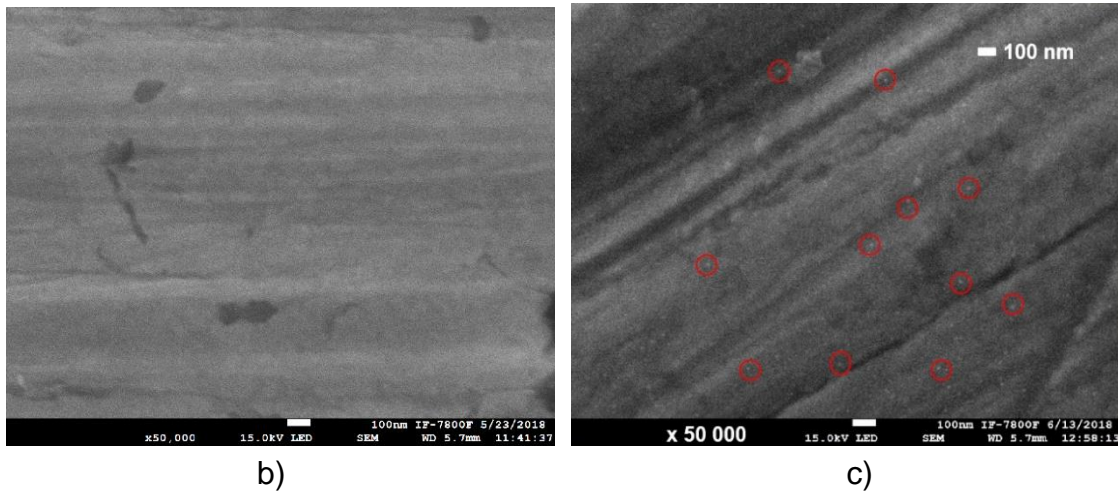
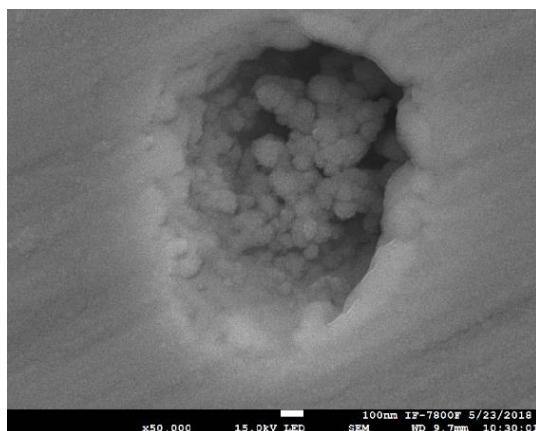


Figura 4-3. a) Micrografía de un depósito de Cu/Si presenta problemas de carga eléctrica sobre el sustrato. b) Micrografía de sustrato de Cu pulido mecánicamente sin depósito. c) Sustrato de Cu con depósito de nanoislas.

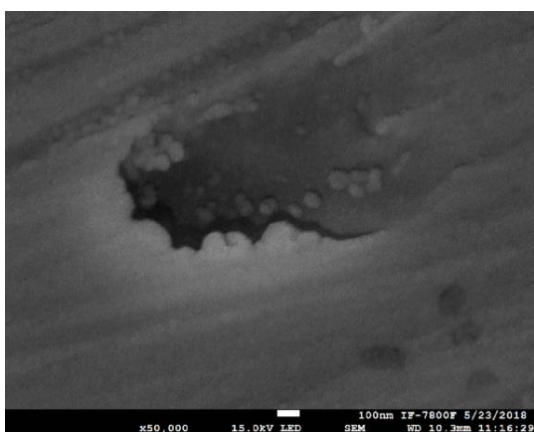
Posteriormente, se analizaron muestras de depósitos de Cu a 10^{-3} Torr en condición de capa conductora sobre sustrato de cobre. Tal como se aprecia en la Figura 4-4a, en la superficie no se logró observar el depósito, solo los defectos como cavidades generados por el pulido mecánico.

Con el fin de evitar posibles problemas de carga, así como conseguir una mejor calidad en la micrografía, una muestra recibió un tratamiento de limpieza con plasma, con el objetivo de quitar posibles contaminantes de la muestra, que interfirieran en la obtención de la micrografía. En la Figura 4-4b se observan nanoestructuras en las cavidades del sustrato y en las rayas (hendiduras) de la superficie, pero no se observa claramente si pertenecían al depósito realizado.

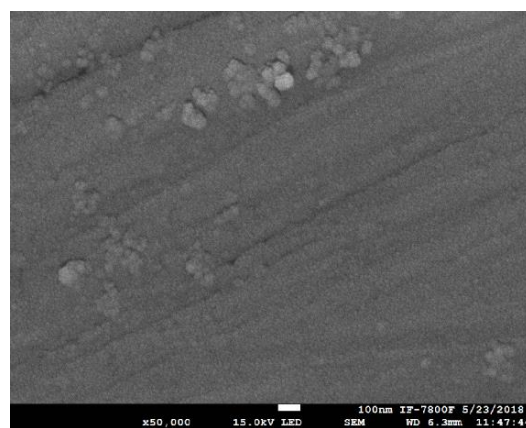
Otra muestra similar fue recubierta con oro (Au), en la cual se observaron nanopartículas de forma esférica distribuidas en su mayoría uniformemente en la superficie del sustrato, pero no se distingue en la imagen si pertenecen al cobre o al recubrimiento de oro, tal como se presenta en la Figura 4-4c, a pesar de haber realizado un EDS donde se corrobora la existencia del Au y Cu.



a)



c)



d)

Figura 4-4. Micrografías para depósitos de cobre sobre sustratos de cobre a una presión de 10^{-3} Torr. a) Muestra tal cual se depositó. b) Muestra con limpieza de plasma. c) Muestra con recubrimiento de oro.

4.2.1 Análisis XPS

Los resultados obtenidos mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X de las muestras analizadas, de depósitos de cobre a una presión de 10^{-3} Torr, con una resistencia final de 5 Ohms (capa conductora) para las regiones Cu2P se muestra en la Figura 4-5.

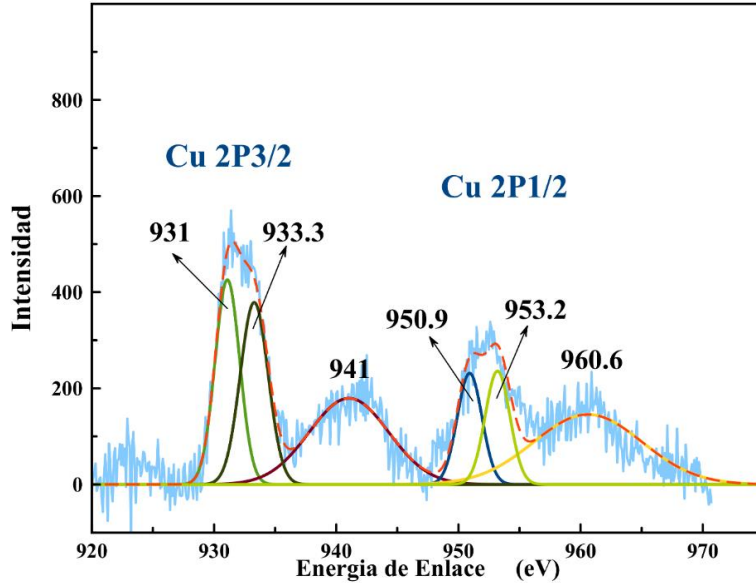


Figura 4-5 Espectro XPS del nivel Cu 2P par muestra depositada a 10^{-3} Torr.

La señal correspondiente al nivel de energía Cu 2P, se compone de picos principales característicos (dobletes), que corresponden a Cu 2P_{3/2} y Cu 2P_{1/2} a ~931 eV y ~950.9 eV, respectivamente [2]. Sin embargo, se nota que las señales principales pueden ser deconvolucionadas, dando como resultado la formación de dos curvas por cada pico principal.

La curva de mayor intensidad en los picos principales debe corresponder al Cu⁰ mientras que la de menor intensidad, posiblemente se debe a la presencia de cobre en algún estado de oxidación (Cu⁺ o Cu²⁺).

Al analizar las señales para Cu⁰ en la región Cu 2P_{3/2} aparece en 931 eV, de acuerdo al NIST [3], existe una separación de 19.8 eV para el doblete 2P del Cu⁰, por lo que la señal Cu 2P_{1/2} debería aparecer en 950.8 eV. La señal 2P_{1/2} mostrada en la Figura 4-5 está muy próxima a dicho valor, 950.9 eV, por lo que se puede inferir que la señal corresponde al doblete 2P del Cu⁰.

En las señales para el cobre en alguno de sus estados de oxidación, la correspondiente al Cu 2P_{3/2} aparece en 933.3 eV y para Cu 2P_{1/2} en 953.2 eV, obteniendo una separación del doblete de 19.9 eV. De acuerdo los datos del NIST [3] y lo reportado por Ogwu [4], la separación entre dobletes para el Cu⁺ y para Cu²⁺ es de 20 eV y 19.9 eV, respectivamente. Por lo que se puede inferir que las señales

podrían corresponder a la presencia del ion Cu^{2+} . También se puede observar la presencia de un satélite (señal de electrón desapareado) para cada señal del Cu 2P, que se encuentran a 10 eV de la señal principal [2.5.6.7].

Cabe mencionar que la región del Cu presenta mucho ruido, que puede estar correlacionado con el espesor de la muestra, factor que puede causar dificultades para su caracterización [4]. En base al análisis mediante otras técnicas (como SEM) se sabe que el espesor de las muestras analizadas en XPS es menor a 15 nm.

El valor anterior se infiere, ya que los Rayos X alcanzan a penetrar hasta el sustrato de la muestra, hecho que se corrobora con la obtención de la señal de Silicio (ver Anexo B), material del cual está compuesto el sustrato.

Posiblemente, para la obtención de un mejor espectro sin mucho ruido sea necesario analizar una muestra con espesor mayor a 15 nm, una estrategia similar a la utilizada para la obtención de imágenes en SEM.

Analizando la región Oxígeno 1S de los espectros se puede confirmar la presencia de óxido en las muestras. Como se observa en la Figura 4-6 la señal puede ser deconvolucionada en dos señales, en 529.4 y 532.5 eV. De acuerdo al NITS [8] la señal para el O1S en el CuO se presenta entre 529.5-530.0 eV y para el Cu_2O en el rango 530.2-531.1 eV. Con esto se puede decir que la señal con menor intensidad en la región O1S, 529.4 eV, está muy próxima al rango que corresponde al CuO.

En condiciones ambientales de laboratorio, las muestras de los depósitos de cobre, se recubren de forma natural de una capa de óxido cúprico (CuO).

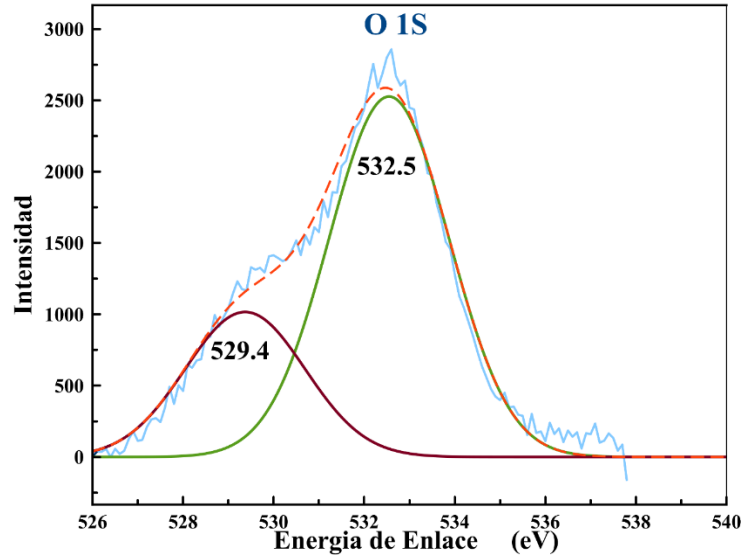


Figura 4-6. Espectro XPS del nivel O 1S para muestra depositada a 10^{-3} Torr

4.3.1 Espectros UV-vis

En la Figura 4-7a se muestra el espectro de transmisión para una muestra de película en condición de percolación, mientras que en la Figura 4-7b el espectro pertenece a un depósito de cobre como capa conductora; ambos se realizaron a una presión de vacío de 10^{-3} Torr.

En los espectros se puede observar que para cada muestra se presenta un pico máximo de transmitancia, presentando un ligero corrimiento hacia el azul cuando la capa se hace más conductora, y a su vez disminuye el porcentaje de transmitancia del 64 al 23 %. Como puede verse en la Figura 4-7, la banda de transmisión para la capa en condición de percolación, es ancha y centrada en 597 nm aproximadamente; sin embargo, en el caso de la conductora, ésta se vuelve angosta y se centra en 571 nm.

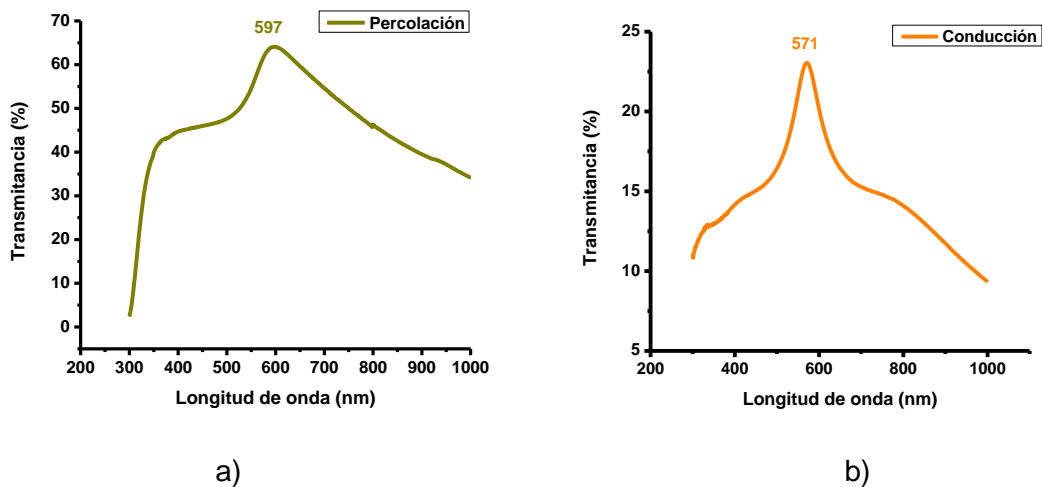


Figura 4-7 Espectros UV-vis de los depósitos de cobre realizados a 10^{-3} Torr, para distinta condición de depósito: a) percolación y b) capa conductora.

Los espectros de transmisión en la región del UV-vis presentaron un comportamiento distinto, se esperaba observar la señal característica del plasmón superficial, sin embargo, se observa transmisión a la longitud de onda del plasmón que se presenta en el rango de 500-600 nm [9,10]. Puede observarse que la transmisión se caracteriza por un perfil no simétrico, característico de las resonancias de Fano [11,12], típicamente observadas en películas metálicas delgadas, de espesor menor a 100 nm [13]. No obstante, el efecto se observa aún en capas de nanopartículas aisladas unas de otras como se aprecia en la Figura 4-7a. El efecto de transmisión en la muestra analizada en el espectro de la Figura 4-7a, se debe al efecto de transmisión mediante un acoplamiento coherente - las ondas de luz viajan a la misma fase - entre el plasmón superficial (estado continuo) y la dispersión de luz por el recubrimiento de óxido (estado discreto). [13]

El perfil del espectro de transmisión de la Figura 4-7 (derecha) es característico para nanoestructuras de la forma core-shell (Cu@CuO), es decir, se podrían presentar estructuras con un núcleo metálico de cobre y un recubrimiento generado por el óxido que se genera en condiciones ambientales a la muestra. [12]

4.4.1 Análisis Adicionales (EPR)

Mediante el análisis por Resonancia Paramagnética Electrónica, se analizó una muestra de depósito de cobre, y se obtuvo una señal como se muestra en la Figura 4-8, que corresponde a la presencia de óxido cúprico, ya que para el caso del óxido cuproso no es posible detectarlo mediante esta técnica, puesto que no tiene electrones desapareados, que es fundamental en esta técnica [14,15].

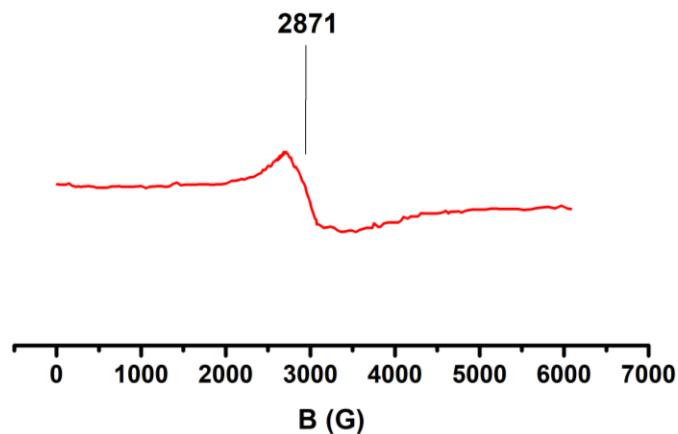


Figura 4-8 Espectro EPR para muestra con depósito de 5 capas.

Con los análisis antes descritos se estaría demostrando que las partículas de cobre, se recubren de manera natural al exponerlas al ambiente por una capa de óxido cúprico.

4.2 Oxidación Térmica

4.2.1 Termogravimetría

El estudio mediante Termogravimetría se llevó a cabo en atmósferas de Oxígeno y Nitrógeno. Se consideraron muestras de cobre en bulto y cobre nanométrico.

En la Figura 4-9 se muestran los termogramas de las muestras analizadas mediante una rampa de calentamiento (20-1200°C) en atmósfera de oxígeno, observándose

el comportamiento del cobre en tamaño nanométrico obtenido a 10^{-3} Torr y del Cu en *bulk*. Puede apreciarse para el cobre nanométrico que aproximadamente a 243°C , se presenta una primera etapa de ganancia en peso de 7.9 %, después existe una segunda etapa alrededor de 400°C donde las muestras vuelven a ganar, 9.8%. La ganancia de peso final para esta muestra fue del 22.5%.

En la muestra del cobre *bulk* se observa un comportamiento distinto, ahora solo se observa una etapa de ganancia en peso alrededor de los 400°C , continuando así hasta un porcentaje final de ganancia del 18.5%.

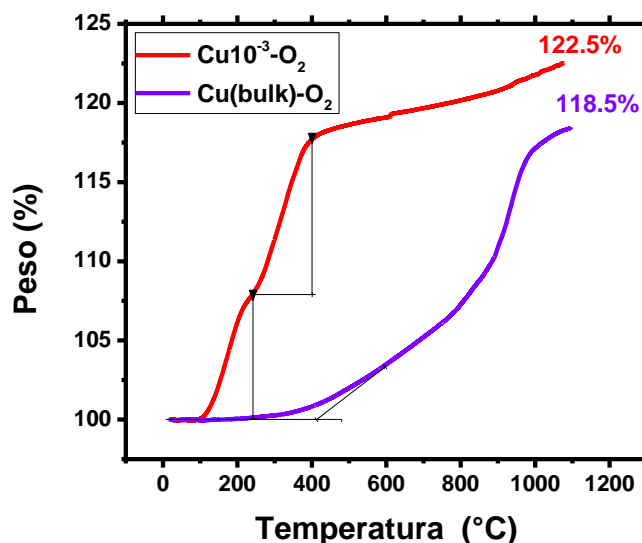


Figura 4-9 Termogramas para muestras de cobre a 10^{-3} y *bulk*, en atmósfera de Oxígeno.

El primer análisis calorimétrico descrito, permitió conocer indicios respecto al proceso de oxidación del cobre, es decir, la presencia de las fases de los óxidos de cobre – Cu_2O y CuO -. En base a ello, se realizó un cálculo teórico estequiométrico (ver anexo C), para saber la ganancia en peso de oxígeno que debería tener una muestra para obtener cada fase de óxido de cobre. Para la fase del óxido cuproso (Cu_2O) la ganancia en peso calculada fue de 12.6% y para la fase del óxido cúprico (CuO) el 25.2% de ganancia de oxígeno.

Se realizó un segundo análisis de las mismas muestras, pero ahora en una atmósfera de nitrógeno, el cual se muestra en la Figura 4-10. Como se observa en la figura, para la muestra de cobre nanométrico, hay una región donde pierde peso y después de los 560°C se observa un perfil de ganancia de peso, de 3.1% al final de la rampa de calentamiento. La muestra de cobre *bulk* comienza a ganar peso alrededor de los 400°C, hasta un porcentaje final del 4.3%.

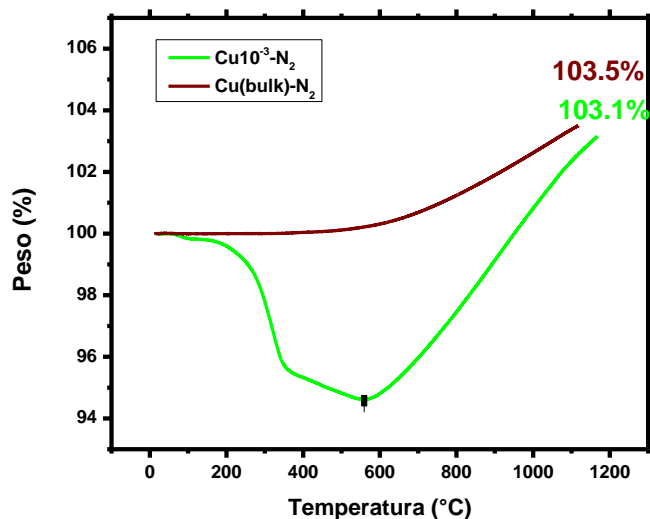


Figura 4-10. Termogramas para muestras de cobre a 10^{-3} Torr y en bulto, en atmósfera de nitrógeno.

El incremento en peso de las muestras de cobre en atmósfera de nitrógeno, permite concluir que existe la posibilidad de que el gas utilizado contenga una cierta cantidad de partículas de oxígeno en una cantidad menor a 20 ppm, esto de acuerdo al dato proporcionado por el proveedor.

En base a los resultados en los termogramas de la Figura 4-9 y el cálculo estequiométrico, se procedió a realizar, a través del calorímetro, un análisis isotérmico en una atmósfera de oxígeno a 200 °C, 400 °C y 800 °C. En la Figura 4-11 se muestran los termogramas realizados isotérmicamente en atmósfera de oxígeno por 5 horas.

Como se observa, para 200 °C la ganancia en peso de la muestra es del 10.3%; para 400°C incrementa rápidamente hasta 15% y posteriormente decrece hasta 13.5%. Un comportamiento similar se observa en la muestra sometida a 800°C, presenta una ganancia del 14% aproximadamente para disminuir hasta 12%.

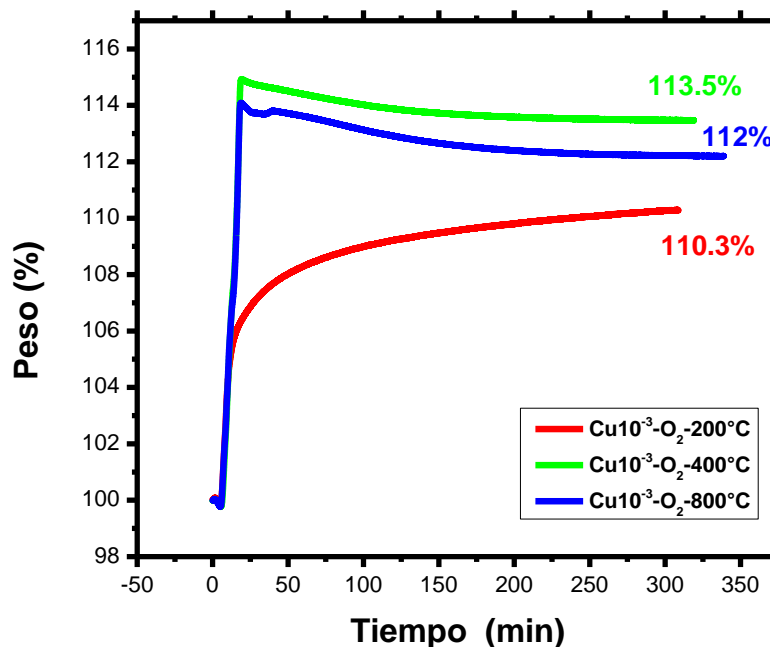
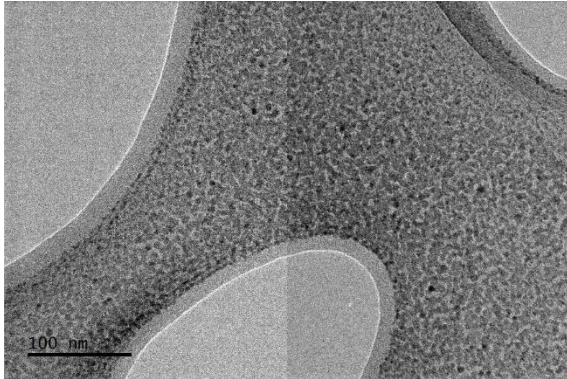


Figura 4-11. Termogramas para muestras de cobre a 10⁻³ Torr, con tratamiento isotérmico en atmósfera de oxígeno.

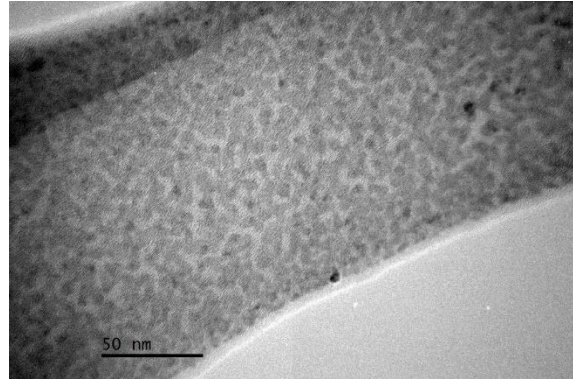
La ganancia en peso nos indica que la fase Cu₂O es la fase de óxido que se forma bajo las condiciones de trabajo establecidas.

4.2.2 Morfología y Estructura

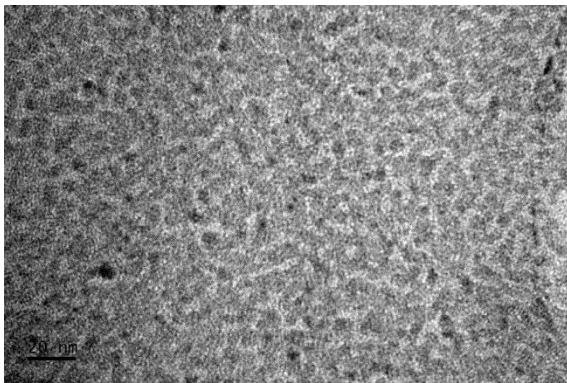
La morfología y estructura de las muestras después de un tratamiento térmico a 200°C en el horno tubular bajo condiciones normales de trabajo, se presentan en las imágenes de la Figura 4-12.



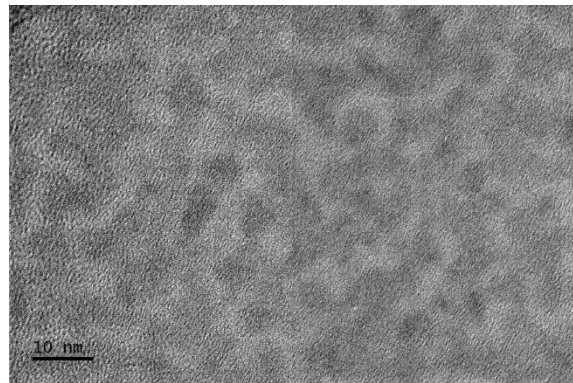
a)



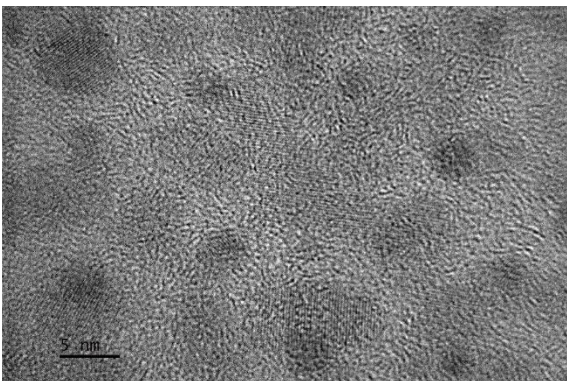
b)



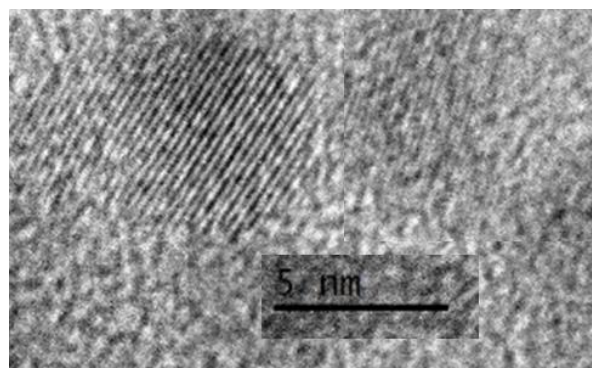
c)



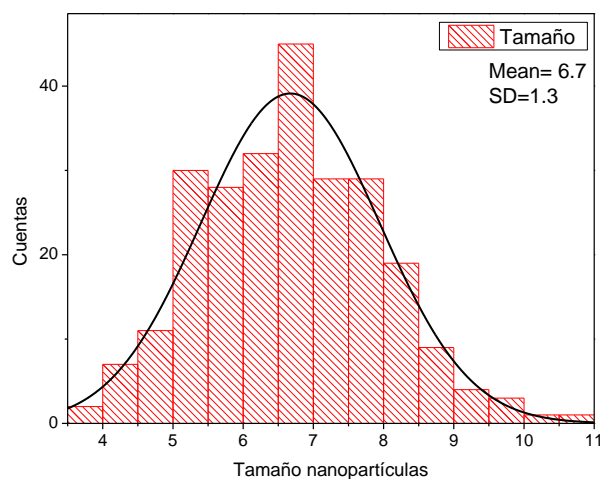
d)



e)



f)

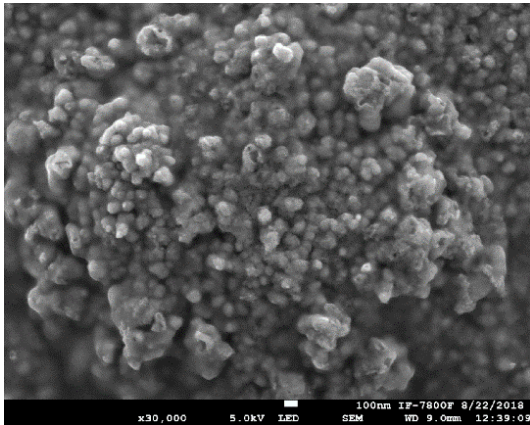


g)

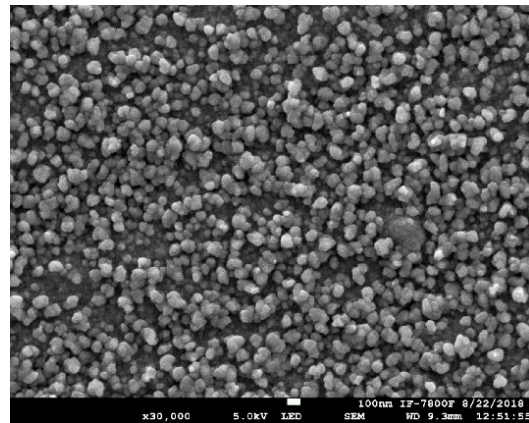
Figura 4-12 (a-d) Micrografías de los depósitos de Cobre en condición de percolación con tratamiento térmico a 200°C a diferentes magnificaciones. (e-f) Micrografías donde se muestran los planos cristalinos de las nanopartículas depositadas. (g) Distribución del tamaño de las nanopartículas después del tratamiento térmico.

Se puede observar que el tamaño de las nanopartículas en condición de percolación, después del tratamiento térmico, aumentan a casi el doble (6.7 nm), respecto a las nanopartículas de las micrografías de las Figuras 4-1a-f, a la par con una variación de formas irregulares que presentan. También, en la Figuras 4-12e-f, se observa con el TEM de alta resolución la presencia de planos cristalinos unidireccionales.

En la Figura 4-13a, se observa la superficie de un cilindro de Cu (Cu en bulto) después de ser tratado térmicamente en el horno tubular a 200°C durante 5 horas, donde puede verse la presencia de estructuras irregulares (amorfes), de tamaño mayor a 100 nm, aunque también se notan otras estructuras de menor tamaño, pero aglomeradas.



a)



b)

Figura 4-13 Tratamiento térmico a 200°C. a) Sustrato de cobre (Cu bulto). b) Sustrato con depósito de cobre 10⁻³ Torr.

En la Figura 4-13b se presenta la micrografía de un depósito de cobre a 10⁻³ Torr, al cual se le dio el mismo tratamiento térmico como se mencionó anteriormente y que, en comparación con la micrografía del Cu en bulto, ahora presentan partículas como “granos” más definidos sobre la superficie y de tamaños uniformes entre sí, mayores a 100 nm. También se alcanzan a notar algunas zonas que pertenecen al sustrato con estructuras aglomeradas más pequeñas.

Las micrografías mostradas en la Figura 4-14 pertenecen a muestras tratadas térmicamente en el horno tubular a 400°C, haciendo la misma comparación que el caso anterior. A través de los resultados de microscopía se lograron observar en las muestras la formación de nanoalambres que salen de las nanopartículas, los cuales cambian de tamaño, así como la densidad de los mismos en la región analizada.

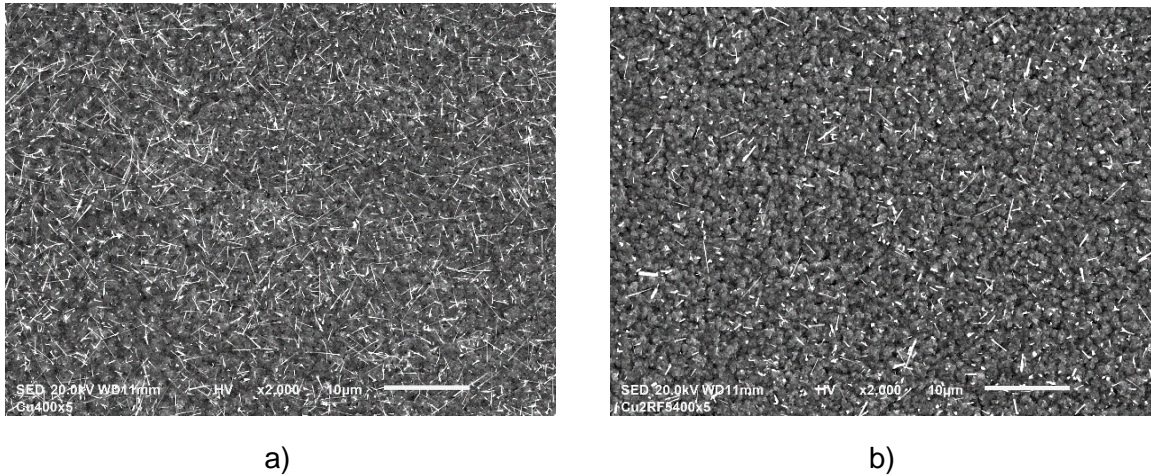
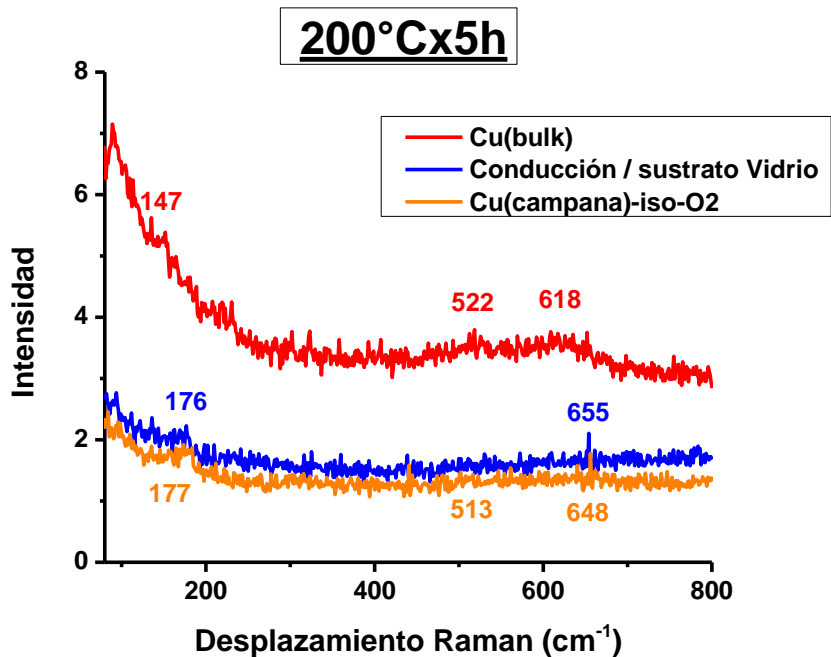


Figura 4-14. Tratamiento térmico a 400°C. a) Sustrato de cobre (Cu bulk). b) Sustrato con depósito de cobre 10^{-3} Torr.

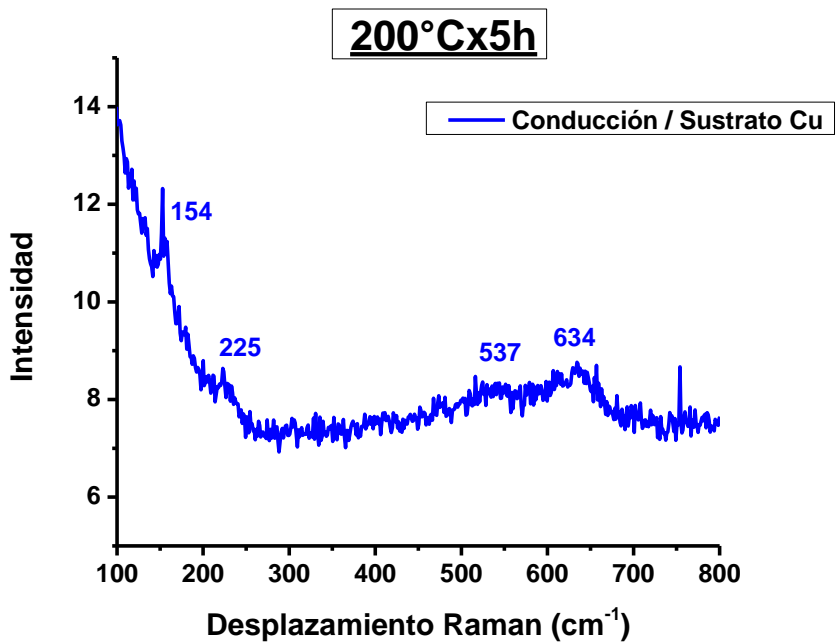
4.2.3 Espectroscopía Raman

Se realizaron análisis de los depósitos de Cu sobre sustratos de vidrio y de cobre, las cuales fueron tratadas térmicamente en el horno tubular a 200°C y 400°C por 5 horas, así como muestras de cobre *bulk* con los mismos tratamientos, como referencia. También se analizó Cobre nanométrico recuperado de la campana de vidrio de la evaporadora, así como una muestra que estuvo bajo tratamiento isotérmico en atmósfera de oxígeno a 200°C y otra a 400°C.

En la Figura 4-15a se presentan los espectros Raman obtenidos para un tratamiento térmico de 200°C y en la Tabla 4-1 se presentan las principales bandas que aparecen en los espectros obtenidos. Las bandas del espectro corresponden al óxido cuproso (Cu_2O) [16]. Dichas bandas se confirman y aumentan su intensidad en los espectros de la Figura 4-15b, que corresponden al sustrato más el depósito de cobre.

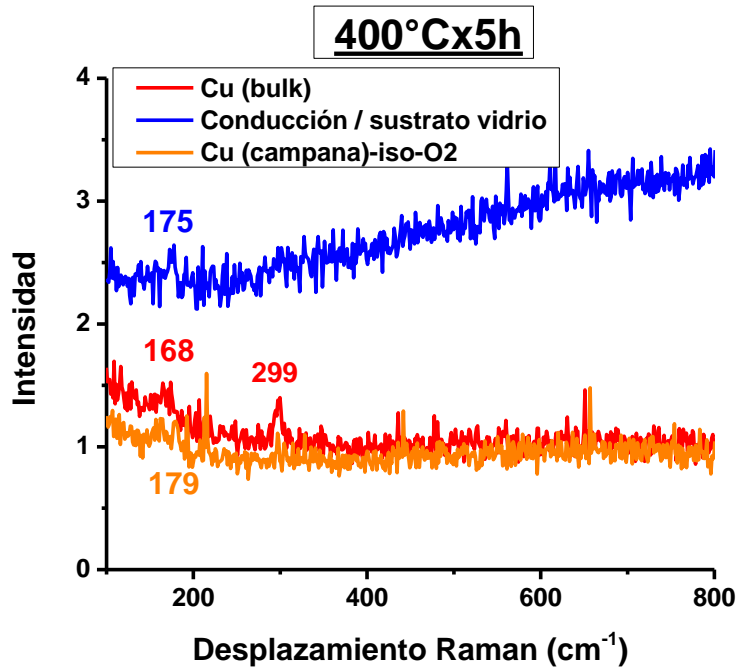


a)

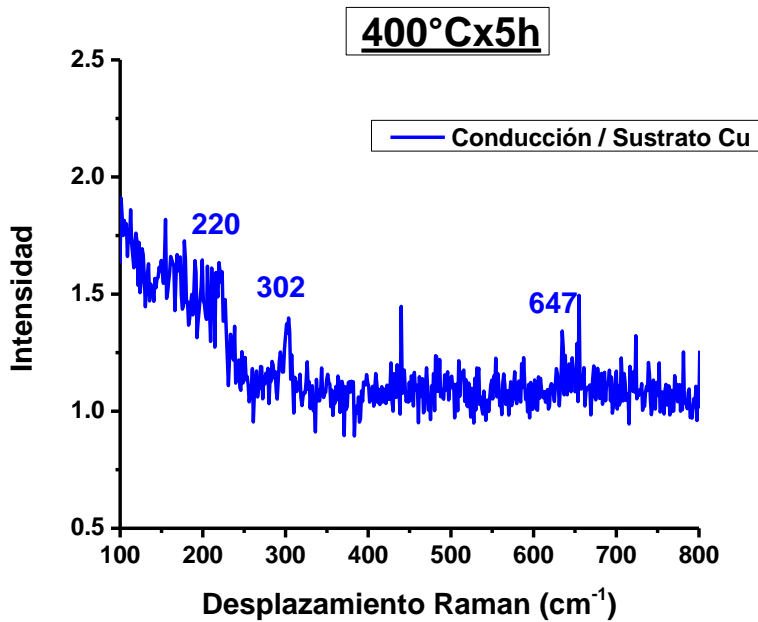


b)

Figura 4-15 Espectros Raman para las muestras con tratamiento térmico por 5 horas a 200°C: a) Muestra de Cu bulk, Cu recuperado de la campana (nanométrico) y en conducción sobre vidrio. b) Depósito en configuración de conducción sobre sustrato de cobre.



a)



b)

Figura 4-16. Espectros Raman para las muestras con tratamiento térmico por 5 horas a 400°C: a) Muestra de Cu bulk, Cu recuperado de la campana (nanométrico) y en conducción sobre vidrio. b) Depósito en configuración de conducción sobre sustrato de cobre.

Tabla 4-1. Bandas obtenidas en las muestras los espectros Raman de la Figura 4-15a y 4-16a.

Tratamiento Térmico	200°C	400°C
Muestra	Bandas (cm ⁻¹)	Bandas (cm ⁻¹)
Cu (bulk)	147, 522, 618	168, 299
Conducción / Vidrio	176, 655	175
Cu(campana)-iso-O ₂	177, 513, 648	179

Tabla 4-2 Bandas obtenidas en las muestras los espectros Raman de la Figura 4-1b y Figura 4-16 b.

Tratamiento Térmico	200°C	400°C
Muestra	Bandas (cm ⁻¹)	Bandas (cm ⁻¹)
Cilindro + Deposito en conducción	154, 225, 537, 634	220, 302, 647

Para los espectros en la Figura 4-16a, los cuales pertenecen a las muestras tratadas a 400 ° C solo se distinguen algunas bandas entre 168-179 cm⁻¹, sin embargo, en la muestra de cobre en bulto (cilindro) se nota una banda en 299 cm⁻¹. Para obtener una mejor señal se analizó también muestra de sustrato más depósito de cobre que se presentan en la Figura 4-16b, mostrando bandas en 302 cm⁻¹, así como una banda alrededor de 647 cm⁻¹.

De acuerdo con la Tabla 4-3 obtenida del trabajo de Deng *et. al.* (2016) [\[16\]](#), se confirman que las bandas de las muestras con tratamiento térmico a 200°C pertenecen a la fase del Cu₂O. Y las bandas de los espectros en las muestras con tratamiento térmico a 400°C presentan bandas que pertenecen a las dos fases del óxido de cobre, por lo que se puede inferir que se tiene una mezcla de fase de los óxidos de cobre.

Tabla 4-3 Bandas características en un espectro Raman del Cu₂O y del CuO [16].

Compounds	Raman Shift / cm ⁻¹				
Cu ₂ O		218		523	623
				525	625
	150			528	623
	150	220	415	520	630
CuO		298	347	591	
		296	346	631	
		273	321	606	
		288-295	330-342	621-628	
		303	350	636	
		301	348	633	

4.2.4 Difracción de Rayos X

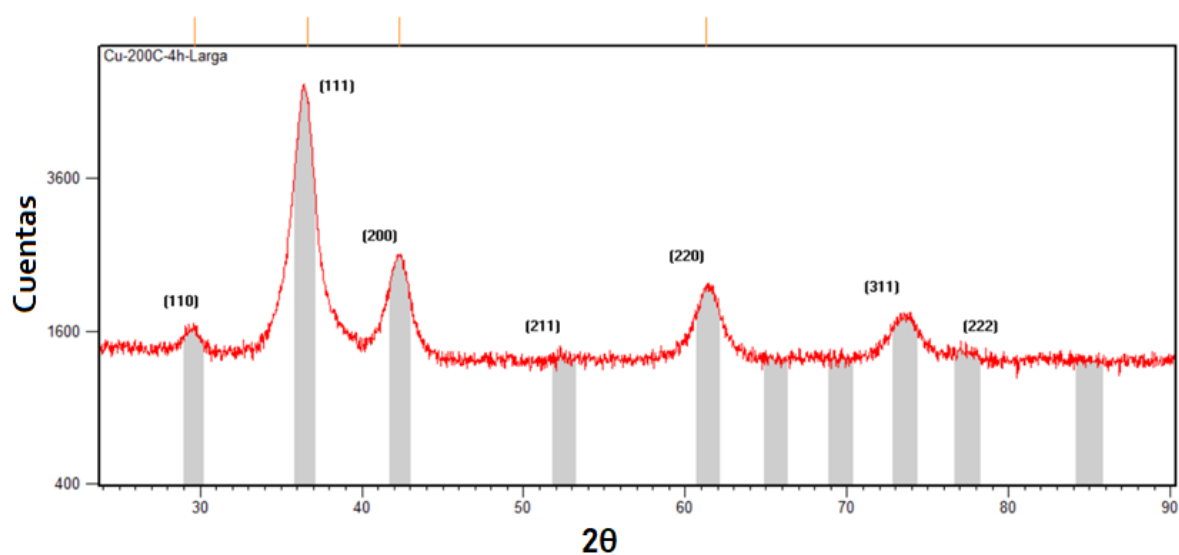


Figura 4-17 Difractograma para muestra de cobre nanométrico con tratamiento térmico en el horno tubular a 200°C por 4 horas.

En la Figura 4-17, se muestra el difractograma obtenido para una muestra de cobre nanométrico, el cual fue depositado a la presión de trabajo de presión de 10⁻³ Torr,

y sometida a tratamiento térmico en un horno tubular por 4 horas a 200°C, en condiciones ambientales de laboratorio.

El difractograma fue analizado e indexado con la ayuda del software X'Pert HighScore Plus®. Así mismo, se encontró una correspondencia con la posición de los picos de difracción del material con la tarjeta PDF2- 01-078-2076, la cual pertenece a la fase Cu₂O.

Se pueden observar tres picos de difracción muy intensos en 2θ a 36.65°, 42.34° y 61.3°. El tamaño cristalita puede estimarse usando la ecuación de Debye- Scherrer [\[17, 18\]](#):

$$D = \frac{0.916 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

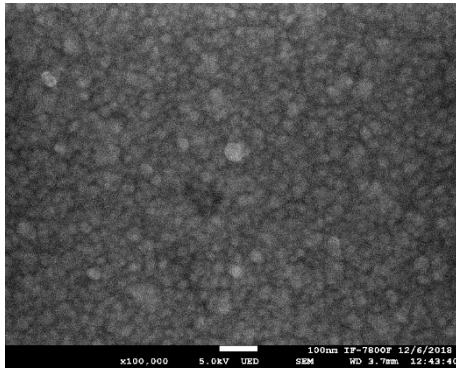
Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, β el ancho a la altura media (FWHM) y θ el ángulo de difracción de Bragg. Haciendo uso de dicha ecuación se obtiene 32.5 nm, 10.5 nm y 20.6 nm para su respectivo ángulo de difracción (2θ) 36.65°, 42.34° y 61.3°.

4.3 Oxidación Térmica en diferentes atmósferas

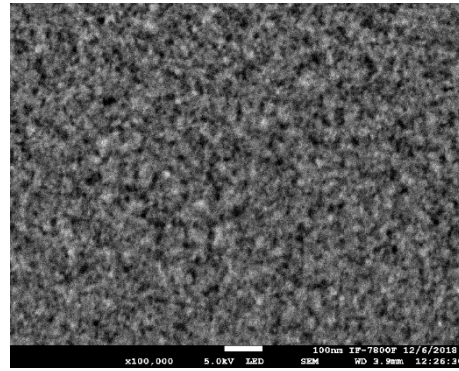
4.3.1 Morfología

Como ya se mencionó en la sección 3.2.2 de este trabajo, para estos experimentos se empleó el equipo señalado en la Figura 3-10.

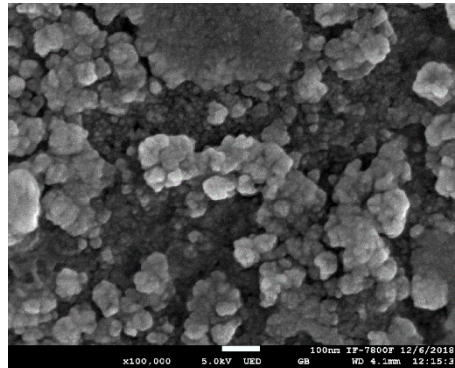
En las siguientes micrografías se muestra la morfología de los depósitos en configuración de conducción oxidados por tratamiento térmico a 200°C por 30 horas en tres distintas atmósferas, bajo las mismas condiciones de presión (80 psi).



a)



b)



c)

Figura 4-18 Micrografías para muestras de capas conductoras con tratamiento térmico a 200°C en diferentes atmósferas: a) Oxígeno, b) Aire y c) Nitrógeno.

La morfología de la muestra oxidada en atmósfera de oxígeno se observa en la Figura 4-18a, presenta en su mayoría nanopartículas uniformes, la película oxidada parece no tener cuarteaduras o huecos.

Para la muestra oxidada en atmósfera de aire se presenta en la Figura 4-18b, su morfología cambia completamente respecto a la de la Figura 4-18a, las nanopartículas presentan formas irregulares e incluso se presentan algunos huecos en la muestra.

La muestra oxidada en atmósfera de nitrógeno se puede observar en la Figura 4-18c, tiene aglomeraciones de nanopartículas e incluso la película presenta grietas en algunas zonas.

4.3.2 Espectros UV-Vis

Se realizó un estudio mediante UV-Vis de las muestras oxidadas. En los espectros de Transmitancia de la Figura 4-19, se observa que las muestras transmiten luz de longitudes mayores a 600nm. Además, existe un corrimiento hacia el azul del máximo de cada espectro conforme disminuye la cantidad de oxígeno en la atmósfera oxidante, esto puede deber al cambio en el tamaño de las nanopartículas oxidadas, las cuales aumentan su tamaño, conforme aumenta la cantidad de oxígeno en la atmosfera oxidante.

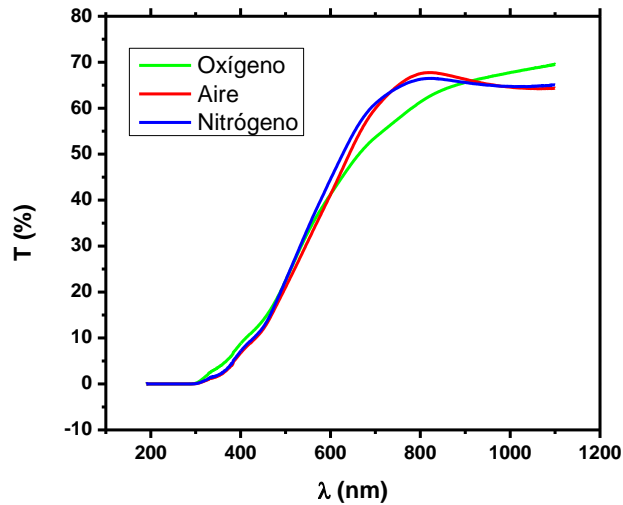


Figura 4-19 Espectros de transmitancia para las muestras de capas oxidadas en diferentes atmósferas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Atta, S., & Hiba, M. (2016). The Thickness Effects Characterization Properties Of Copper Oxide Thin Films Prepared By Thermal Evaporation Technique, *2*(5), 2–5.
- [2] Akgul, F. A., Akgul, G., Yildirim, N., Unalan, H. E., & Turan, R. (2014). Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, *147*(3), 987–995. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.047>
- [3] NIST XPS Database, Selected Element Search Result. (n.d.-a). [En línea] Consultado el 26 de noviembre de 2018. Disponible en: https://srdata.nist.gov/xps/EngElmSrchQuery.aspx?EType=PE&CSOpt=Retri_ex_dat&Elm=Cu
- [4] Ogwu, A. A., & Darma, T. H. (2013). A reactive magnetron sputtering route for attaining a controlled core-rim phase partitioning in Cu₂O/CuO thin films with resistive switching potential. *Journal of Applied Physics*, *113*(18). <https://doi.org/10.1063/1.4804326>
- [5] Chen, A., Long, H., Li, X., Li, Y., Yang, G., & Lu, P. (2009). Controlled growth and characteristics of single-phase Cu₂O and CuO films by pulsed laser deposition. *Vacuum*, *83*(6), 927–930. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.10.003>
- [6] Liu, Y., Ren, F., Shen, S., Fu, Y., Chen, C., Liu, C., ... Jiang, C. (2015). Efficient enhancement of hydrogen production by Ag/Cu₂O/ZnO tandem triple-junction photoelectrochemical cell. *Applied Physics Letters*, *106*(12). <https://doi.org/10.1063/1.4916224>
- [7] Pawar, S. M., Kim, J., Inamdar, A. I., Woo, H., Jo, Y., Pawar, B. S., ... Im, H. (2016). Multi-functional reactively-sputtered copper oxide electrodes for supercapacitor and electro-catalyst in direct methanol fuel cell applications. *Scientific Reports*, *6*(October 2015), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep21310>
- [8] NIST XPS Database, Selected Element Search Result. (n.d.-a). [En línea] Consultado el 26 de noviembre de 2018. Disponible en: https://srdata.nist.gov/xps/EngElmSrchQuery.aspx?EType=PE&CSOpt=Retri_ex_dat&Elm=O
- [9] Dang, T. M. D., Le, T. T. T., Fribourg-Blanc, E., & Dang, M. C. (2011). The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, *2*(2). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/2/025004>
- [10] Usman, M. S., El Zowalaty, M. E., Shameli, K., Zainuddin, N., Salama, M., & Ibrahim, N. A. (2013). Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, *8*, 4467–4479. <https://doi.org/10.2147/IJN.S50837>

- [11] Tsuchimoto, Y., Yano, T., Hayashi, T., & Hara, M. (2016). Fano resonant all-dielectric core/shell nanoparticles with ultrahigh scattering directionality in the visible region. *Optics Express*, 24(13), 14451. <https://doi.org/10.1364/OE.24.01445>
- [12] Zhang, J., & Zayats, A. (2013). Multiple Fano resonances in single-layer nonconcentric core-shell nanostructures. *Optics Express*, 21(7), 8426. <https://doi.org/10.1364/OE.21.008426>
- [13] Giannini, V., Francescato, Y., Amrania, H., Phillips, C. C., & Maier, S. A. (2011). Fano Resonances in Nanoscale Plasmonic Systems. *Nano*, (ii), 2835–2840.
- [14] Ardelean, I., Cora, S., & Rusu, D. (2008). EPR and FT-IR spectroscopic studies of Bi₂O₃- B₂O₃-CuO glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 403(19–20), 3682–3685. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.06.016>
- [15] Mokhtar, H. M., Saad, S., El-ghany, A. A., Mousa, N. H., & Elokr, M. M. (2015). A Study of Electron Paramagnetic Resonance on Copper Ions on Alkali-Alkali Earth Zinc Phosphate Glass, 3(3), 92–96. <https://doi.org/10.11648/j.ajpa.20150303.15>
- [16] Deng, Y., Handoko, A. D., Du, Y., Xi, S., & Yeo, B. S. (2016). *In Situ* Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu^{III} Oxides as Catalytically Active Species. *ACS Catalysis*, 6(4), 2473–2481. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00205>
- [17] De Los Santos Valladares, L., Salinas, D. H., Dominguez, A. B., Najarro, D. A., Khondaker, S. I., Mitrelias, T., ... Majima, Y. (2012). Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates. *Thin Solid Films*, 520(20), 6368–6374. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.06.043>
- [18] Isah, K., Bakeko, M. M., Ahmadu, U., & Essang, U. (2013). Effect of oxidation temperature on the properties of copper oxide thin films prepared from thermally oxidised evaporated copper thin films. *IOSR Journal of Applied Physics*, 3(2), 61–66. Retrieved from <http://www.iosrjournals.org/iosr-jap/papers/Vol3-issue2/I0326166.pdf>

5 Conclusiones

Se obtuvieron nanoislas de óxido de cobre a través de tratamientos térmicos posteriores, de los depósitos de cobre obtenidos por evaporación térmica. Las temperaturas de tratamiento térmico se determinaron por Termogravimetría, y éstas fueron de 200 °C y 400 °C.

Se observaron cambios morfológicos en los depósitos con tratamiento térmico a 200°C en atmósferas con distinto contenido de oxígeno.

A los 400°C, se notó la presencia de cambios morfológicos con la aparición de nanoalambres en condiciones ambiente.

Las películas de Cu tratadas térmicamente no generan islas, como ocurre con otros materiales como el oro.

Mediante espectroscopía UV-Vis, no se mostraron cambios significativos en los espectros de trasmisión de los depósitos de cobre con tratamiento térmico en atmósferas con distinto contenido de oxígeno.

Mediante la caracterización por Raman y Difracción de Rayos X, se demostró la existencia de la fase Cu_2O con tratamiento térmico a 200°C, mientras que a 400°C se genera una mezcla de fase de los óxidos de cobre (Cu_2O y CuO). La fase CuO no se logró obtener de forma pura, incluso a temperatura mayor a 400°C.

Se depositaron nanoislas de cobre de manera controlada a través de la medición *in situ* de la variación del voltaje con el tiempo de un circuito eléctrico RC en serie.

Se obtuvieron películas conductoras de cobre a través de medir *in situ* los cambios en la resistencia eléctrica del depósito.

Previo a la oxidación de los depósitos de Cobre, éstos se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X, Resonancia Paramagnética Electrónica y Espectroscopía UV-Vis. Observándose:

- a) Depósito de nanoislas de Cu con tamaño promedio de 3.5 nm y morfología irregular. Presencia de líneas de conducción de acuerdo a la teoría de percolación.
- b) Deposito de películas delgadas de Cu, con nanopartículas con forma esférica y tamaño promedio entre 25-40 nm.
- c) La presencia de oxido cúprico, que recubre de forma natural a los depósitos de Cobre.
- d) Los espectros de transmisión se caracterizan por un perfil no simétrico, similar al de las resonancias de Fano, debido a un posible acoplamiento coherente.

Estancia de Investigación:

Mediante tratamiento térmico a 150°C, se logró la oxidación de nanoarreglos de Cu en 2D, obtenidos mediante la técnica de Litografía de Nanoesfera y Evaporación Térmica.

Las propiedades ópticas de los nanoarreglos de Cu cambian con el tiempo de tratamiento térmico, mostrando interacción en la región del infrarrojo.

No se obtuvieron cambios morfológicos significativos en los nanoarreglos con el tratamiento térmico.

La Litografía de Nanoesfera, permite la creación de arreglos de tamaño nanométrico en 2D, con una forma, tamaño y orden definido.

Trabajo Futuro:

Las perspectivas de este trabajo de investigación, están en función de la comparación, entre las nanoislas obtenidas por evaporación térmica y los nanoarreglos que se pueden obtener mediante la Litografía de Nanoesfera.

- Comparación de las propiedades ópticas, debido a que las muestras están de forma aleatoria (nanoislas) y de forma ordenada (nanoarreglos).

- Cambios en propiedades ópticas y eléctricas, bajo las mismas condiciones de temperatura en los tratamientos térmicos.
- Variación de la cantidad de oxígeno en las atmósferas de tratamiento térmico.

Anexos.

Anexo A

Percolación eléctrica.

Un material percolante como menciona Reyes, et al., (2014) ² se caracteriza normalmente por una transición de aislante a conductor, lo anterior se logra con una apropiada concentración de carga conductora (% en peso o fracción de volumen) lo cual es conocido como el punto de umbral de percolación. Esta condición se puede mostrar experimentalmente con una curva como en la Figura 1-A, y se puede observar que con un pequeño cambio en la fracción de peso (wt%) el valor de la resistencia puede disminuir en varios ordenes de magnitud.

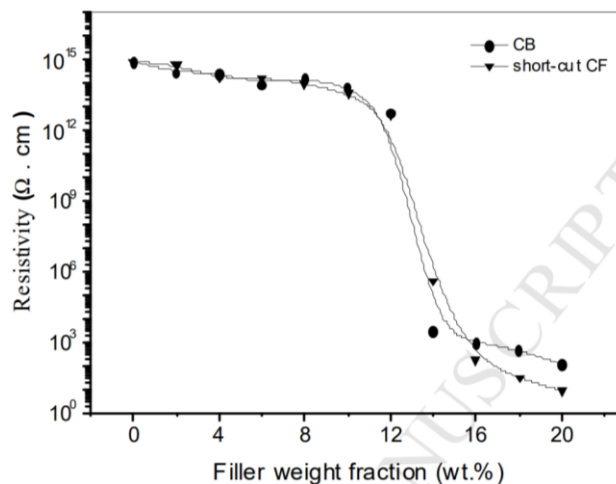


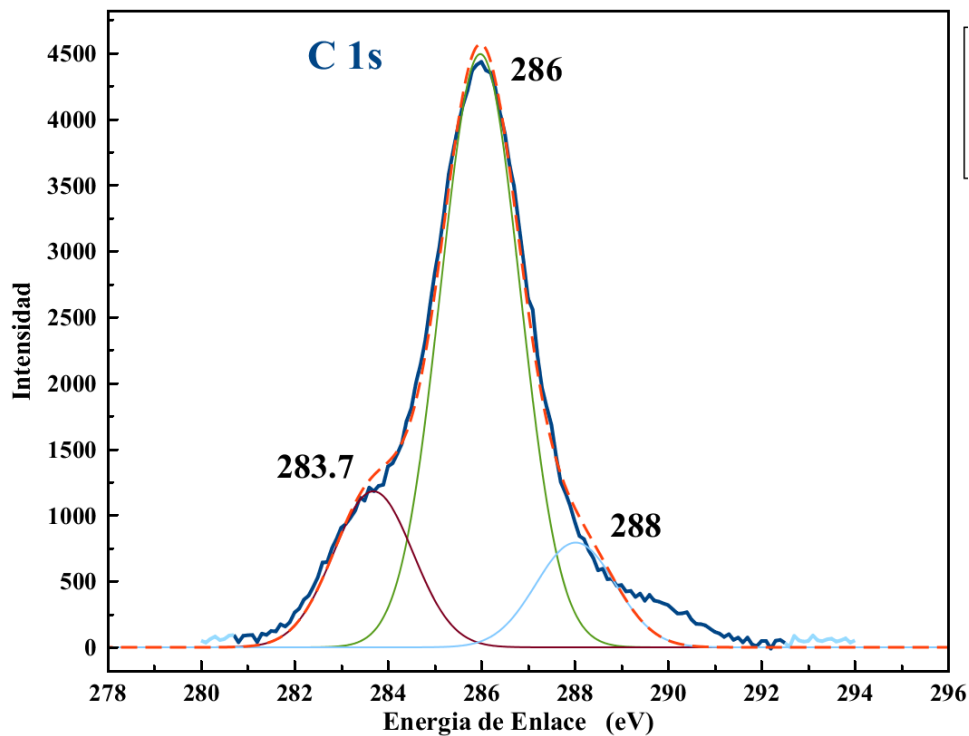
Figura 1-A Grafica de resistividad eléctrica vs. fracción de peso para un material percolante ³.

² Reyes, A. P., Paredes, A. O., Delgado, R. S., & Salgado, A. M. (2014). Efecto de percolación eléctrica del material reforzado de hdpe / PPy, *15*(3), 172–177.

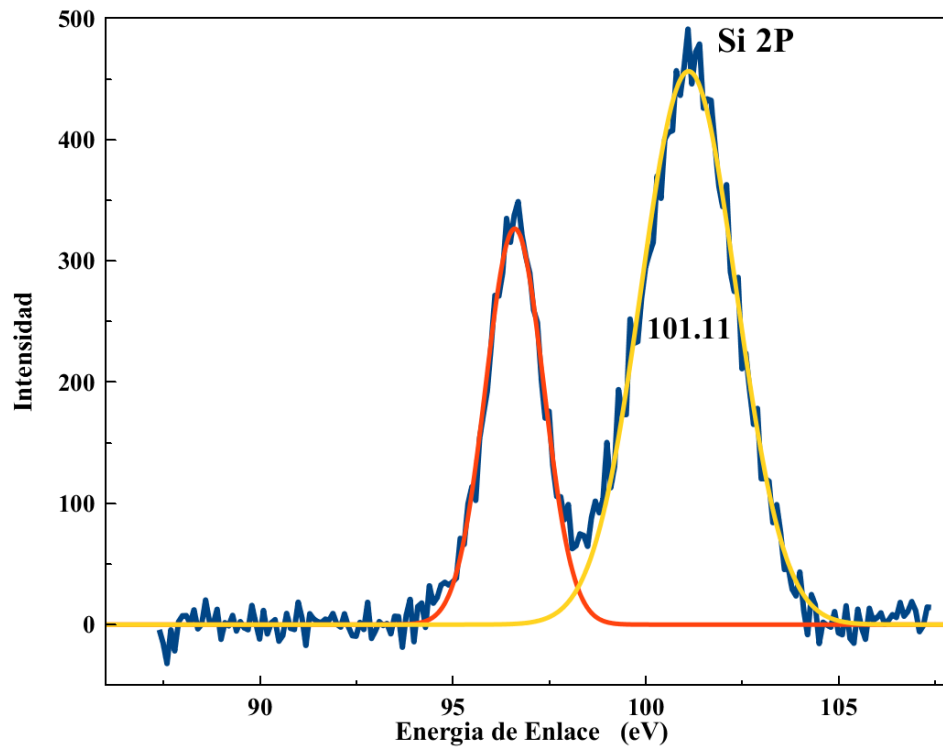
³ Liang, J. Z., & Yang, Q. Q. (2017). Effects of carbon fiber content and size on electric conductive properties of reinforced high density polyethylene composites. *Composites Part B: Engineering*, *114*, 457–466. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.017>

Anexo B

Señales complementarias del análisis XPS



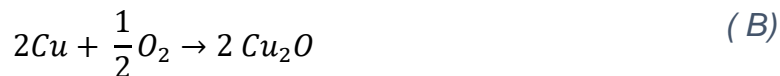
Señal obtenida de Carbono, la cual se utilizó para la corrección de las demás señales en el espectro (Cu y O). Como se observa la señal obtenida se deconvolucionó y se tomó la curva de mayor intensidad para realizar la corrección a 284.7 eV.



Señal obtenida para Silicio, acorde a los datos del NIST. El silicio estaba presente como sustrato de la muestra de la capa de Cobre, lo que significa que la radiación utilizada en el análisis alcanza a penetrar hasta el sustrato, dando muestra de las dimensiones del espesor del depósito de cobre.

Anexo C

Calculo estequiométrico de la ganancia de oxígeno.



Los coeficientes de las reacciones (A) y (B) se conocen como cantidades estequiométricamente equivalentes”.

Peso molecular:

$$Cu = 63.5 \frac{g}{mol}$$

$$O_2 = 32 \frac{g}{mol}$$

Para la reacción (A) y suponiendo que se tiene una muestra de 10 mg de Cu, se tiene que:

$$\text{Moles de Cu} = (0.01 \text{ g Cu}) \left(\frac{1 \text{ mol de Cu}}{63.5 \text{ g de Cu}} \right) = 1.57 \times 10^{-4} \text{ mol de Cu}$$

Usando los factores estequiométricos de la reacción (A) – que ya está balanceada – se puede calcular los moles de Cu₂O producidos:

$$\text{Moles de Cu}_2\text{O} = (1.57 \times 10^{-4} \text{ mol de Cu}) \left(\frac{1 \text{ mol de Cu}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Cu}} \right) = 7.85 \times 10^{-5} \text{ mol de Cu}_2\text{O}$$

Con el resultado anterior se puede calcular la masa de Cu₂O en gramos:

$$\begin{aligned} \text{gramos de Cu}_2\text{O} &= (7.85 \times 10^{-5} \text{ mol de Cu}_2\text{O}) \left(\frac{143 \text{ g Cu}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Cu}_2\text{O}} \right) = 0.01123 \text{ g de Cu}_2\text{O} \\ &= 11.23 \text{ mg de Cu}_2\text{O} \end{aligned}$$

Lo anterior se puede realizar en una sola secuencia de operaciones:

$$\begin{aligned} \text{gramos de } Cu_2O &= (0.01 \text{ g Cu}) \left(\frac{1 \text{ mol de Cu}}{63.5 \text{ g de Cu}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de } Cu_2O}{2 \text{ mol de Cu}} \right) \left(\frac{143 \text{ g } Cu_2O}{1 \text{ mol de } Cu_2O} \right) \\ &= 0.01126 \text{ g de } Cu_2O = 11.26 \text{ mg de } Cu_2O \end{aligned}$$

De forma similar, se puede calcular la cantidad en gramos de oxígeno en la reacción de formación del óxido cuproso:

$$\begin{aligned} \text{gramos de } O_2 &= (0.01 \text{ g Cu}) \left(\frac{1 \text{ mol de Cu}}{63.5 \text{ g de Cu}} \right) \left(\frac{\frac{1}{2} \text{ mol de } O_2}{2 \text{ mol de Cu}} \right) \left(\frac{32 \text{ g de } O_2}{1 \text{ mol de } O_2} \right) \\ &= 0.00126 \text{ g de } O_2 = 1.26 \text{ mg de } O_2 \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$10 \text{ mg de Cu} + 1.26 \text{ mg de } O_2 = 11.26 \text{ mg de } Cu_2O$$

Esto representa un incremento (ganancia en peso) en la cantidad de la muestra de Cu inicial del 12.6 %

Ahora, para la reacción (B), se puede seguir un procedimiento similar al anterior, así que, haciendo uso del método de una sola secuencia de operaciones, se tiene que:

$$\begin{aligned} \text{gramos de } CuO &= (0.01 \text{ g Cu}) \left(\frac{1 \text{ mol de Cu}}{63.5 \text{ g de Cu}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol de } CuO}{2 \text{ mol de Cu}} \right) \left(\frac{79.45 \text{ g } CuO}{1 \text{ mol de } CuO} \right) \\ &= 0.01252 \text{ g de } CuO = 12.52 \text{ mg de } CuO \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{gramos de } O_2 &= (0.01 \text{ g Cu}) \left(\frac{1 \text{ mol de Cu}}{63.5 \text{ g de Cu}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de } O_2}{2 \text{ mol de Cu}} \right) \left(\frac{32 \text{ g de } O_2}{1 \text{ mol de } O_2} \right) \\ &= 0.00252 \text{ g de } O_2 = 2.52 \text{ mg de } O_2 \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$10 \text{ mg de Cu} + 2.52 \text{ mg de } O_2 = 12.52 \text{ mg de } Cu_2O$$

Lo que representa un incremento (ganancia en peso) en la cantidad de la muestra de Cu inicial del 15.2 %

Anexo D

Uso de la Evaporación térmica en la elaboración de Arreglos Metálicos en 2D.

En este apéndice se describe el trabajo y resultados obtenidos durante una estancia de investigación realizada en el Grupo de Nanoestructuras del Departamento de Física y Astronomía de la Università degli Studi de Padova, en el periodo del 6 de Mayo al 29 de Julio de 2019.

Usando como base la técnica de Litografía de Nanoesferas para la elaboración de máscaras de Nanoesferas de Poliestireno ($D = 518 \text{ nm}$) – de las cuales se describe de forma general el proceso en el *Anexo E*- y posteriormente usando la Evaporación Térmica se obtuvieron arreglos de Nanoprismas (NPA por sus siglas en inglés) en 2D.

Se utilizó un sistema de evaporación casero que se presenta en la Figura 4-20, el cual puede evaporar metales cuyo punto de fusión este por debajo de los $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, en presiones de vacío del orden de 10^{-6} mbar , y se pueden realizar la evaporación de dos metales ya que cuenta con dos chalupas independientes.

La condición de presión utilizada en los depósitos realizados fue de generar vacío por un tiempo de 20 minutos, alcanzando una presión aproximadamente del orden de 10^{-2} mbar – ya que el medidor de presión estaba descompuesto – es por ello que se tomó en base a un tiempo definido. Se utilizó polvo de Cobre de 99.9% de pureza. El espesor de los depósitos se controló con una microbalanza de cuarzo.



Figura 0-1 Sistema de Evaporación Térmica localizado en el Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN-Legnaro).

El primer depósito se realizó utilizando una corriente eléctrica de 145 A cuyo espesor fue de 90 nm y el segundo se realizó a 200 A con espesor de 85 nm.

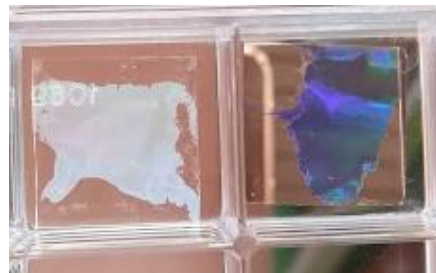


Figura 0-2 Comparación entre muestras de máscaras de nanoesferas sin depósito (izquierda) y con un depósito de Cobre (derecha).

Las muestras obtenidas solo son translúcidas en la zona donde se encuentra la máscara de nanoesferas, tal como se aprecia en la Figura 4-21.

Para retirar las Nanoesferas y obtener el NPA, se usó cinta adhesiva, la cual se colocó sobre la muestra y con ayuda de unas pinzas se hizo presión un poco para realizar una buena adhesión de la muestra sobre la cinta (Figura 4-22a), y posteriormente se retiró la cinta, quedando solo sobre el sustrato el nanoarreglo de prismas (Figura 4-22b).

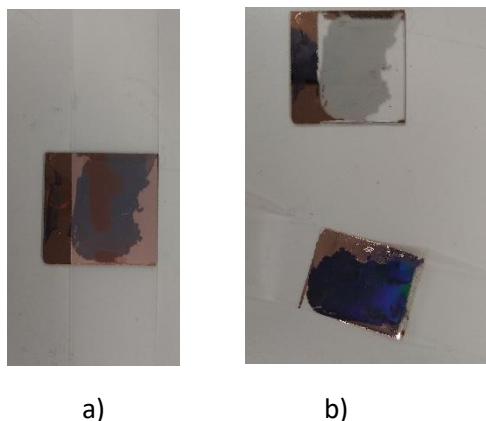


Figura 0-3 Proceso de retiro de las NS mediante cinta adhesiva y formación del NPA.

- **Caracterización Morfológica.**

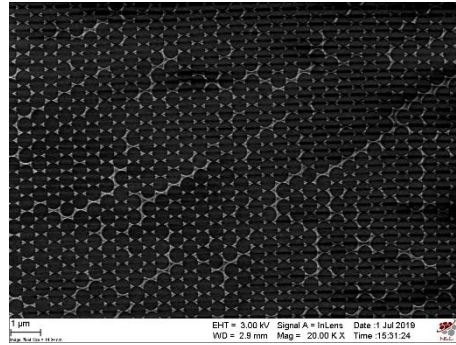
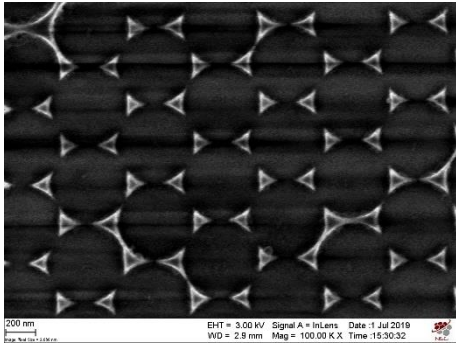
Para lograr observar la morfología se utilizó un FE-SEM Zeiss SIGMA HD que puede operar en el rango de 0.2-30 kV, con una resolución espacial de 1.2 nm a 30 KV. Está equipado con un detector EDS. Las mediciones se realizaron a 2 kV y 3kV en el modo in-lens.



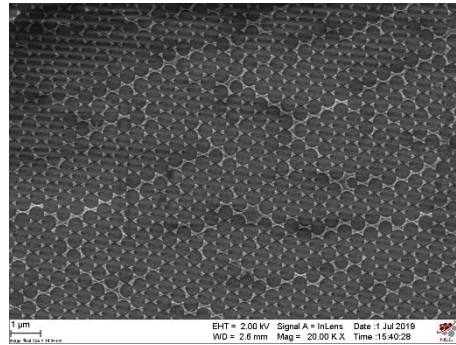
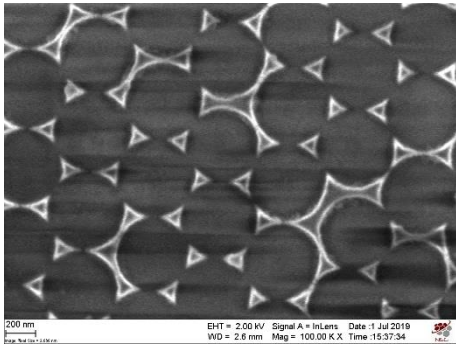
Figura 0-4 FE-SEM localizado en el Departamento de Física de la Universidad de Padua.

En las micrografías obtenidas en la Figura 4-24 se puede observar la obtención de Arreglos de Nanoprismas de Cobre, que son nanopartículas en estructuras triangulares aisladas y con un orden, sin embargo, también se observan algunas regiones con nanoestructas unidas, esto es a causa del propio orden que tuvo la máscara, es decir, en algunas zonas no se compactaron bien las nanoesferas

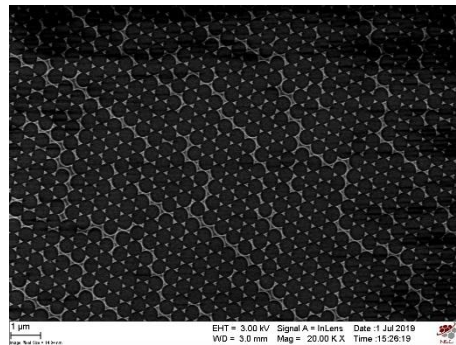
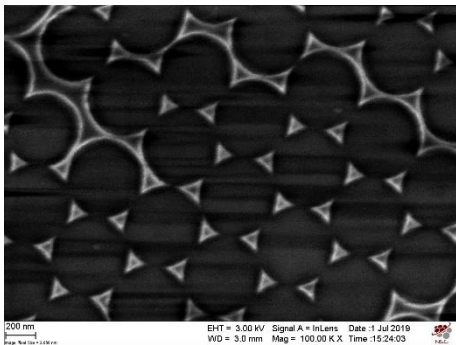
dejando un espacio mayor entre ellas, y después de depositar el Cu son las nanoestructuras triangulares unidas.



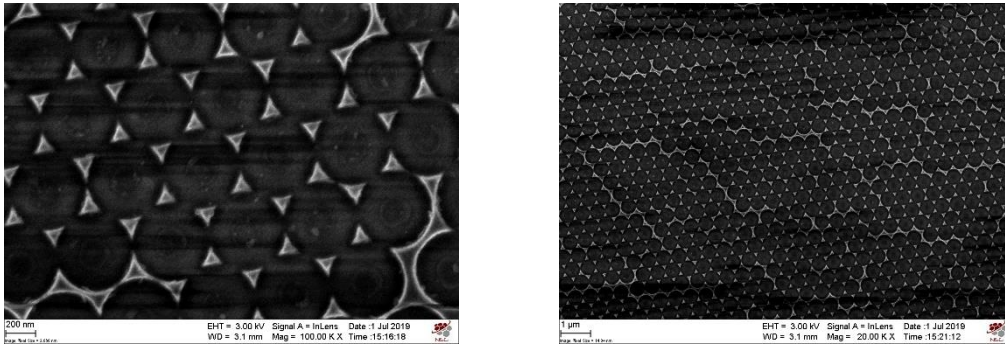
a) E380_3



b) E380_5



c) E381_4

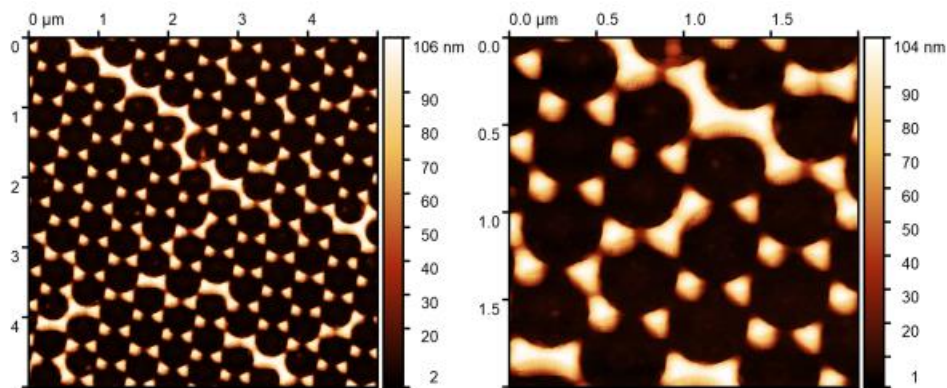


d) E381_8

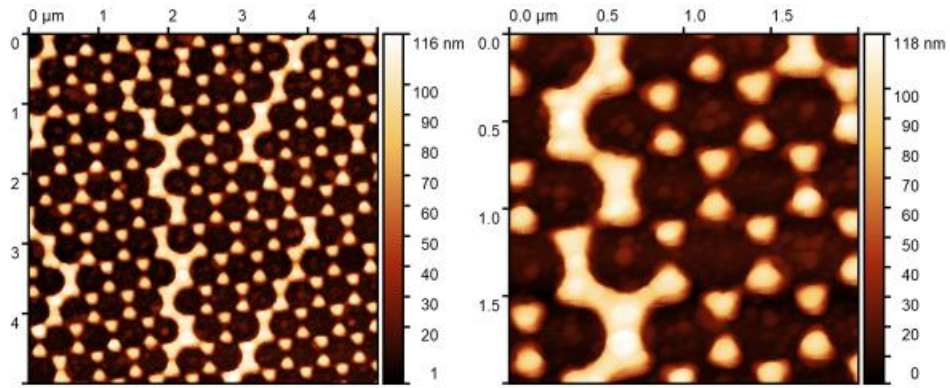
Figura 0-5 Micrografías obtenidas de muestras de arreglos de nanoprismas de cobre a dos diferentes condiciones de depósito. E380_3 y E380_5 (a-b) tiene espesor de 90 nm y las muestras E381_4 y E_381_8 (c-d) espesor de 85 nm.

Un segundo análisis morfológico de las muestras se realizó mediante AFM con el uso de un equipo NT-MDT Nova Solver PRO-M con un escaneo de $5 \times 5 \mu\text{m}$ y $2 \times 2 \mu\text{m}$, en modo de no contacto.

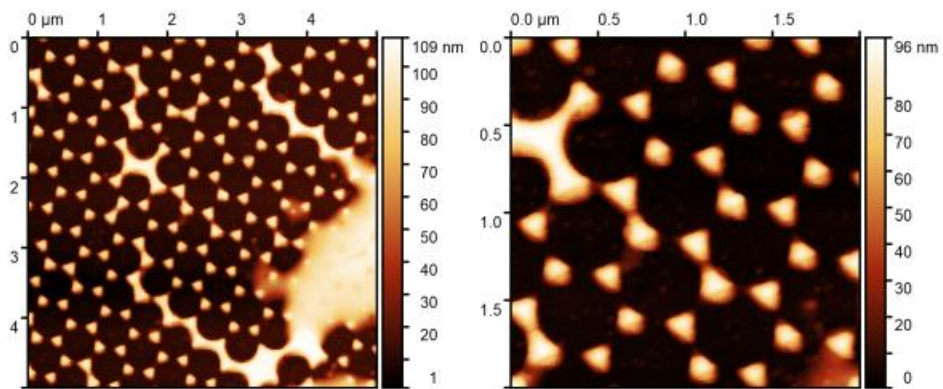
Se logró obtener la morfología y medir la altura promedio de los nanoprismas – esto para confirmar el espesor del depósito-, así como el diámetro promedio del espacio marcado por la nanoesfera, tal como se presenta en la Figura 4-25 a-d.



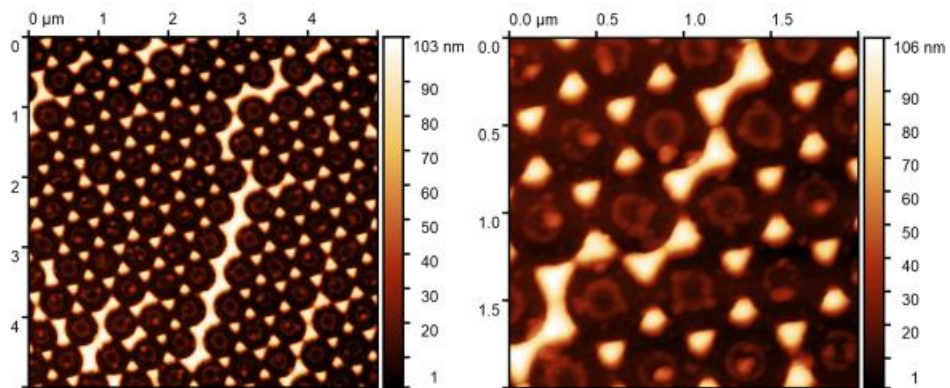
a) E380_3



b) E380_5



c) E381_4



d) E381_8

Figura 0-6 Micrografías obtenidas mediante AFM de las muestras obtenidas a las mismas condiciones de depósito y para dos espesores distintos: (a-b) 90 nm y (c-d) 85 nm.

Para el caso de las muestras E380_3 y E380_5 se encontró que la altura de los nanoprismas fue de $94 \pm 5 \text{ nm}$ y el diámetro de las marcas de las nanoesferas en

la muestra de $443 \pm 10 \text{ nm}$. Sin embargo, para las muestras E381_4 y E381_8 la altura de los nanoprismas fue de $87 \pm 4 \text{ nm}$ y el diámetro de las marcas de las nanoesferas en la muestra de $431 \pm 8 \text{ nm}$ y $457 \pm 9 \text{ nm}$, dicha diferencia puede deberse a las condiciones en la cuales se realizó la máscara de nanoesferas.

- **Caracterización Óptica.**

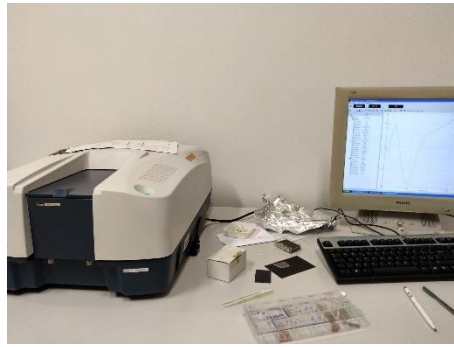
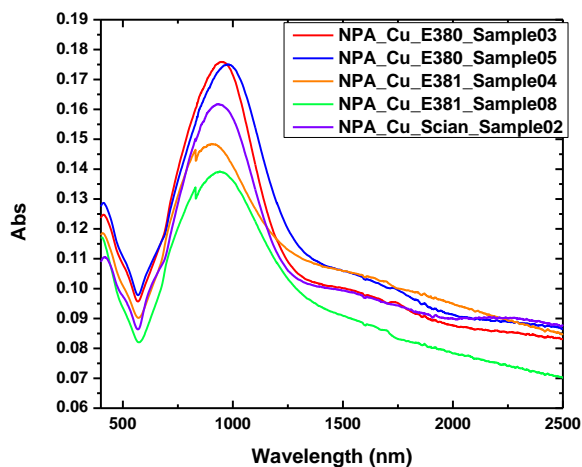


Figura 0-7 Espectrofotómetro JASCO-V670

La caracterización óptica se realizó con un espectrofotómetro JASCO-V670 en el rango de 400-2500 nm. En la Figura 4-27 se presentan los espectros absorción de los arreglos de Nanoprismas (NPA), se aprecia el LSPR (Localize Surface Plasmón Resonance) con un máximo en $\lambda_{S03} = 949 \text{ nm}$, $\lambda_{S05} = 975 \text{ nm}$, $\lambda_{S04} = 909 \text{ nm}$, $\lambda_{S08} = 941 \text{ nm}$, $\lambda_{S02} = 935 \text{ nm}$.



b)

Figura 0-8 Espectros de absorción de las muestras de NPA obtenidas por evaporación térmica de Cu para dos espesores distintos (E380 y E381).

- **Tratamiento Térmico de los NPA y su caracterización.**

El objetivo de este experimento fue dar tratamiento térmico a una muestra de NPA y dar seguimiento del cambio en las propiedades ópticas, es decir, en su espectro de absorción, conforme se va generando la oxidación de la muestra.

El tratamiento térmico se realizó en condiciones ambientales de laboratorio, se utilizó un horno tubular Carbolite como el que se muestra en la Figura 4-28. Se realizaron 5 tratamiento térmicos por un tiempo de 20 min, otro de 30 min y un final de 50 min, para un tiempo total de 180 minutos, a una temperatura de 150°C.



Figura 0-9 Horno tubular utilizado para el tratamiento térmico de las muestras.

Entre cada tratamiento se realizó la caracterización óptica usando un espectrofotómetro JASCO-V670 en el rango de 400-2000 nm.

De la Figura 4-29 se observa que no hay cambios morfológicos significativos en la muestra tratada térmicamente. Los espectros de absorción muestran que, donde antes de ser tratada térmicamente se tiene un pico de absorción a 910 nm y que posteriormente se va corriendo hacia el rojo, ensanchándose y disminuyendo su valor, esto es debido al proceso de oxidación del Cobre, que al desaparecer por completo se piensa en una oxidación completa de la muestra, ya que se tendrá un material distinto al inicial.

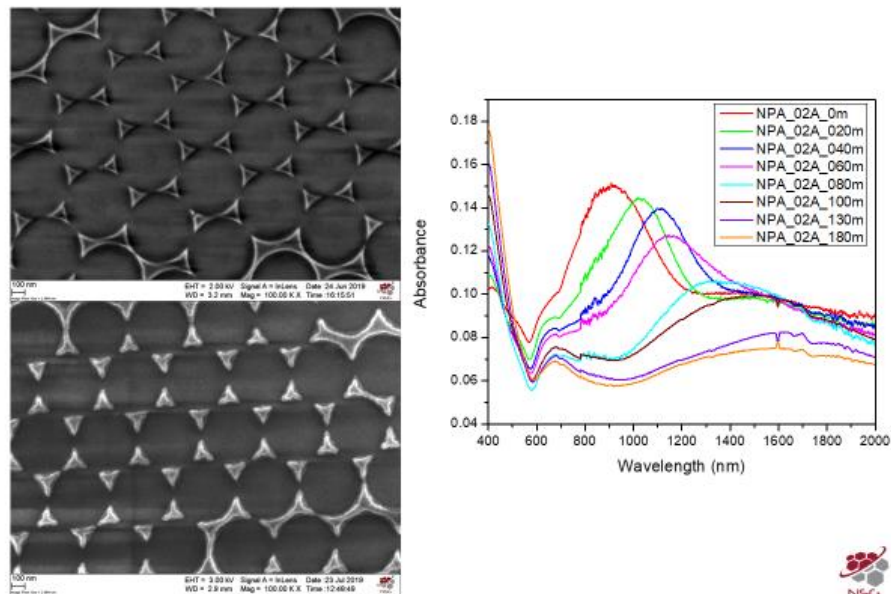


Figura 0-10 Muestra NPA_02A

Para analizar un cambio más específico morfológicamente, se obtuvieron micrografías mediante AFM para comparar si la altura de los Nanoprismas cambió con el tratamiento térmico, pero tampoco se detectaron cambios.

Anexo E

Litografía de Nanoesfera.

Sustratos.

Se usaron sustratos de 2x2.5, que fueron cortados de portaobjetos de vidrio. Silicio cristalino, de tamaño aleatorio.

Solución "Piraña".

H₂O₂:H₂SO₄, 1:3, 30ml:90ml

Una vez que se tiene las cantidades de cada reactivo por separado, se procede a agregar el agua oxigenada al ácido.

Solución de nanoesferas de poliestireno (D=518 nm).

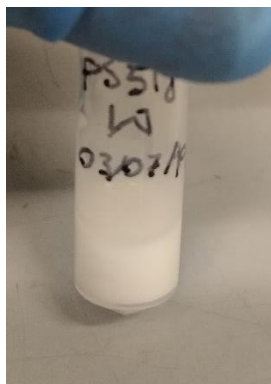


Figura 0-1 Solución de Nanoesferas de Poliestireno

Las Nanoesferas de Poliestireno son compradas. Para la elaboración de la solución se mezclan las Nanoesferas con una solución de agua milliQ y propanol (1:1), aunque podría ser sólo agua, el alcohol es para reducir un poco los surfactantes al momento de estar realizando la máscara, en incluso algún tipo de efectos por carga eléctrica.

Proceso de lavado de sustrato.

*Es importante la limpieza de los sustratos ya que de otra forma no será posible realizar de forma correcta la máscara con las nanoesferas.

Una vez cortados los sustratos se lavan con agua milliQ y se secan con aire (a presión) para eliminar restos de vidrio generados por el corte de los sustratos. Posteriormente son colocados en un portaobjetos para poder sumergirlos en la solución ácida sin riesgo.

Lista la solución piraña, se introducen los sustratos y se colocan en la parrilla eléctrica a 90°C por 1 hora.



Figura 0-2 Sustratos en proceso de lavado en la solución "piraña"

Después se retirando del ácido y se lavan con agua milliQ para ir retirando el ácido, se van colocando en diferentes vasos con el agua hasta que el pH de la solución es básico. Y finalmente se conservan dentro del agua milliQ tapados.



Figura 0-3 Sustrato de vidrio lavados.

Elaboración de máscaras.

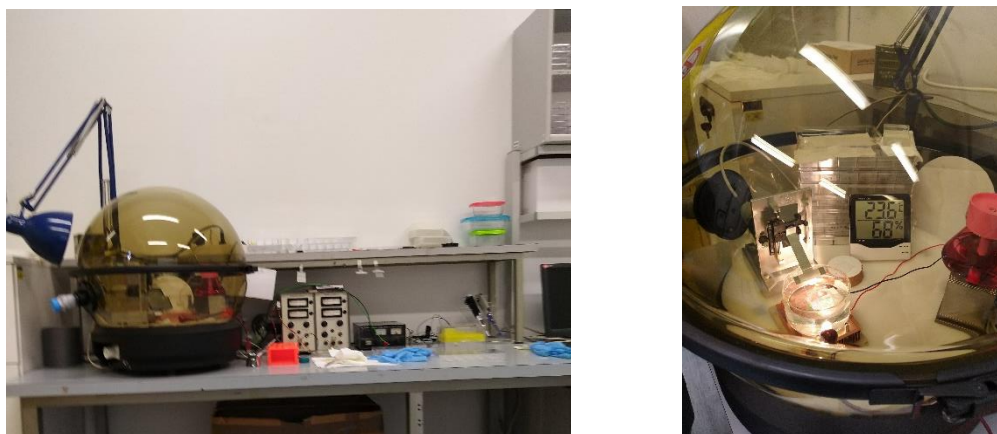


Figura 0-4 Lugar (Sistema) donde se realiza las máscaras de nanoesferas de poliestireno.

Es importante para la elaboración de las máscaras contar con un ambiente húmedo del 80%, por esto se hizo uso de un humidificador de ambiente y un ventilador dentro del sistema.

*Nuevamente es importante recordar cuidar la limpieza con los sustratos, así como con el material de vidrio y las pinzas a utilizar (hay 2 pinzas, unas para colocación del sustrato y otras para retirarlo una vez que se realizó la máscara).

Lavado pinzas: primero se enjuagan con agua milliQ, y posteriormente se lavan con Tolueno y después con Acetona. Se deja secar en la campana o con papel.

Lavado material de vidrio (recipiente para sumergir sustrato): se lava primero con jabón y agua (del lavabo) por primera vez. Posteriormente se debe enjuagar solo con agua milliQ e incluso con el Tolueno ocupado en la limpieza de las pinzas. Se deja secar en la campana.

**Posteriormente en caso de volver a enjuagar el material es necesario SOLO utilizar agua milliQ.

Una vez obtenidas las condiciones de humedad en el ambiente, se apaga el sistema humidificador y el ventilador, y se limpia un poco el exceso de agua que se haya adherido a las paredes del sistema. Se llena recipiente de vidrio (¿vaso de precipitado?) hasta una cierta altura con agua milliQ.

La base móvil que hace subir y bajar la base con el sustrato se coloca a en posición para primero bajarlo. Después con una de las pinzas se monta un sustrato limpio y seco con aire sobre la base móvil, con cuidado y debe quedar bien alineado a la base.

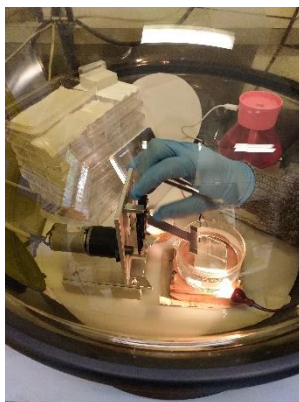


Figura 0-5 Colocación del soporte en el motor donde se pondrá el sustrato de vidrio.

*En caso de que se caiga el sustrato hacia el recipiente con el agua, se puede volver a secar con aire (solo si está limpia el agua).

*Se necesita encender una lámpara para visualizar la formación de la máscara.

Montado el sustrato, con una pipeta y una boquilla limpia (cada vez) se toman $20\mu\text{l}$ de la solución de nanoesferas (blanquizca), y se colocan sobre el sustrato de vidrio tratando que cubra toda la superficie del sustrato. Posteriormente se puede colocar horizontalmente (180°) el sustrato para que se distribuya bien la solución.



Figura 0-6 Colocación con la micropipeta de la solución de nanoesferas sobre el sustrato de vidrio.

Para sumergir el sustrato en el agua milliQ, se hace descender con un motor conectado a una fuente de poder, y solo de le colocan 10V, y poco a poco y de forma constante el sustrato se sumerge. Es importante hacer uso de la lámpara, puesto que al formarse la máscara de nanoesferas en la superficie del agua se observa una capa delgada que descompone en colores la luz, que es un indicio que la máscara se formó adecuadamente, es decir, las nanoesferas están ordenadas (en su mayoría).

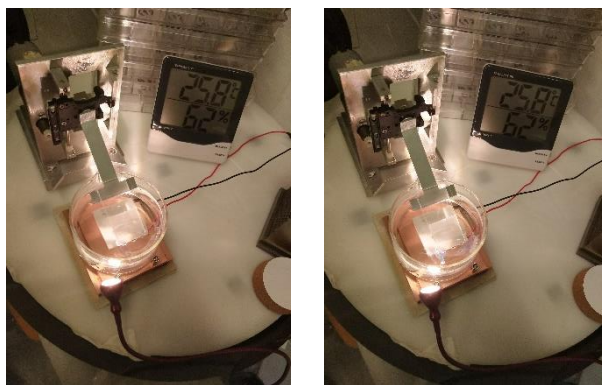


Figura 0-7 Imágenes tomadas cuando se va sumergiendo el sustrato. Se logra observar la difusión y formación de la máscara en la superficie del agua.

*También desde que se va sumergiendo el sustrato con la solución de nanoesferas se puede observar si se está formando correctamente la máscara, puesto que, dado que la solución de nanoesferas es blanquizca, al contacto con el agua se observa un poco la difusión, pero no cambio de tonalidad el en agua. En caso de que si existiera cambio en la tonalidad del agua por el color blanco no fue de todo correcto la máscara o el material estaba sucio, ya sea sustrato o el recipiente, y se tendrá que desechar y empezar nuevamente le proceso.

**Si no se observa descomposición de luz o la máscara muy esparcida por la superficie, se tendrá que iniciar todo nuevamente.

Se puede generar unas pequeñas vibraciones golpeando el sistema muy suave para ayudar a la formación del orden de las nanoesferas o incluso acomodar la máscara encima de la zona del sustrato.

Después haciendo uso del motor se va retirar el sustrato del agua no muy rápido (usando 5V en la fuente) para que la mayor cantidad de la máscara quede sobre la superficie del sustrato, así mismo evitar oscilaciones que rompan con el orden de las nanoesferas.

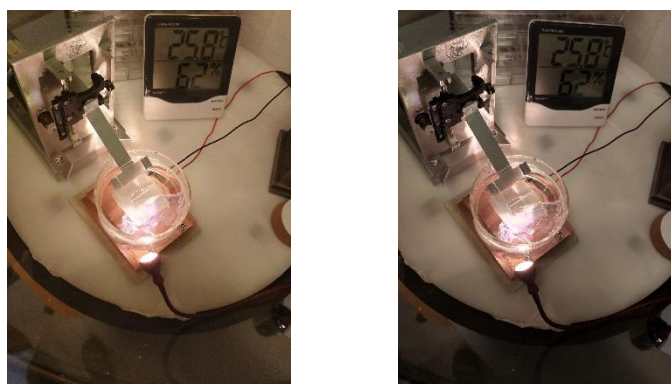


Figura 0-8 Imágenes tomadas al momento de ir retirando el sustrato, se puede observar que la máscara de nanoesferas abarca una gran área en la superficie del agua.

De igual forma para retirar el sustrato de la base, ahora se usan las pinzas destinadas para esta acción, debe ser con mucho cuidado ya que el sustrato puede caer al agua o por alguna acción brusca de puede romper el orden en la máscara.

*Es importante mencionar que no es del todo fácil retirar el sustrato con la máscara (por efecto de adherencia), es caso de que, por ejemplo, al momento de estar retirando se cayera hacia el recipiente con agua, se tiene que desechar el agua, el sustrato, enjuagar el recipiente, y volver a comenzar con el proceso de formación de la máscara.

Al retirar con éxito el sustrato con la máscara se debe limpiar el exceso de agua en el borde inferior con papel. Y se colocan dentro del mismo sistema para dejar secar la máscara de manera paulatina.

Las condiciones óptimas de trabajo son en base a la medida de humedad en el ambiente, se tiene el tiempo que desde el 80% de humedad hasta desciende al 60% para trabajar, que es aproximadamente entre 1 hora y 30 min y 2 horas, dependiendo también de las condiciones ambientales del laboratorio.

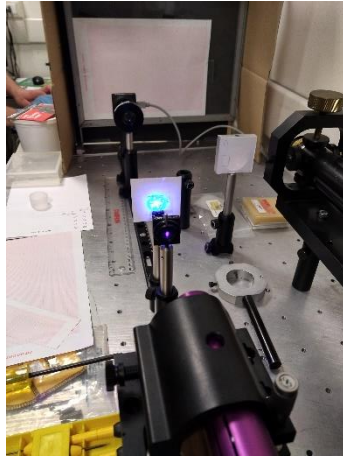
CARACTERIZACIÓN DE LAS MÁSCARAS POR DIFRACCIÓN.

Una caracterización inmediata que se le puede hacer para conocer la calidad de las máscaras elaboradas, es usando arreglo óptico y estudiar el patrón de difracción generado, el cual acorde a la teoría debe ser un patrón hexagonal, puesto que las nanoesferas se acomodan en la superficie del sustrato en un empacamiento hexagonal.



Figura 0-9 Arreglo óptico utilizado para la obtención del patrón de difracción de las máscaras. Los elementos utilizados fueron: Láser ($\lambda = 403 \text{ nm}$), diafragma, muestra, pantalla, lente ($f=50\text{mm}$), cámara CCD.

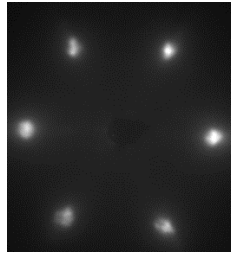
Lo que se obtiene es el patrón de difracción en el espacio real (como el que se observa en la imagen), que para mi caso basta con conocerlo. Si el patrón generado es perfectamente hexagonal y por puntos bien definidos, entonces la calidad de la máscara es muy buena, pero si los puntos que definen el patrón se distorsionan o se ven con rayas, la calidad no es buena, puesto que entonces la máscara presenta algunas vacancias o dislocaciones; y si el patrón que se observa es completamente circular entonces no existe orden en la máscara.



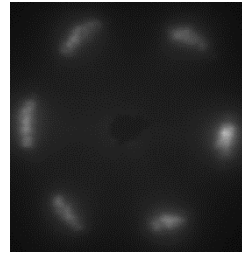
a)



b)



c)



d)

Figura 0-10 a) Obtención del patrón de una máscara de nanoesferas. b) Patrón de difracción obtenido de la muestra. c) Patrón de difracción hexagonal de una máscara de buena calidad. d) Patrón de difracción de una máscara con posible vacancia o desorden.

Para cuestiones de fotónica es importante el estudio del patrón de difracción en el espacio recíproco, puesto que con el análisis se obtienen parámetros importantes (Γ , K, M) que brindan información de la estructura de bandas.

También es importante mencionar que las máscaras no son totalmente planas (pueden estar onduladas), para mejorar esto al momento de depositar el metal es necesario realizar el etching, lo cual reduce el tamaño de la nanoesfera, con el fin también de crear otro tipo de arreglos.