

**“Películas delgadas de CuO depositadas por spray pirólisis  
sujetas a post-tratamientos RTA para su aplicación como  
sensor de vapores de acetona”**

2024

Dylan Ivan Moreno Regino



# **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE INGENIERIA**

**Campus Aeropuerto**

**“Películas delgadas de CuO depositadas por spray  
pirólisis sujetas a post-tratamientos RTA para su  
aplicación como sensor de vapores de acetona”**

## **Tesis**

Que como parte de los requisitos para  
obtener el grado de:

**Ingeniero Físico**

**Presenta:** Dylan Ivan Moreno Regino

Dirigida por: Dra. María Lucero Gómez Herrera

Co-Dirigida por: Dra. Rebeca Castanedo Pérez

Santiago de Querétaro, Qro. Junio 2024

La presente obra está bajo la licencia:  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

### Usted es libre de:

**Compartir** — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

### Bajo los siguientes términos:



**Atribución** — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



**NoComercial** — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



**SinDerivadas** — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

**No hay restricciones adicionales** — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

### Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.





## **Dedicatoria**

A mi mamá, tía y abuelos, por el apoyo, amor y confianza incondicional.

A mis hermanos Vale y Said por las enseñanzas durante todos estos años desde que tengo memoria, estoy muy orgulloso de ustedes.

## Agradecimientos

A los Dres Rebeca Castanedo Pérez y Gerardo Torres Delgado por su guía, apoyo personal, económico y moral durante la realización de mi tesis, y por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, estoy muy agradecido.

Al Dr. Joaquín Marqués, por su apoyo en la instrucción del uso correcto de los equipos de laboratorio.

A los Dres pertenecientes a la carrera de Ingeniería Física, principalmente a los Dres Aldrin Cervantes. C, José Alonso López. M y María Lucero Gómez. H por el conocimiento transmitido a lo largo de mi formación académica.

A los miembros del comité de Tesis, Dra. Rebeca Castanedo Pérez, Dra. María Lucero Gómez Herrera, Dr. Gerardo Torres Delgado, Dr. José Alonso López Miranda y Dr. José Santos Cruz, por la revisión y comentarios del manuscrito.

A Cinvestav por permitirme realizar la parte experimental de mi tesis en la unidad Querétaro.

A la Universidad Autónoma de Querétaro – Facultad de Ingeniería por otorgarme una educación de excelente calidad.

A mi familia quienes me apoyaron en momentos difíciles y frustrantes a lo largo de la carrera, motivándome para terminar mi trabajo de investigación.



# Contenido

|   |    |
|---|----|
| Resumen .....   | 7  |
| Abstrac.....  | 8  |
| Índice de Figuras.....  | 9  |
| Indice de tablas.....   | 12 |
| 1. Introducción.....  | 13 |
| 2. Marco teórico.....   | 15 |
| 2.1 Óxido de Cobre .....  | 15 |
| 2.1.1 Estructura cristalina $\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{CuO}$ .....  | 15 |
| 2.1.2 Propiedades ópticas y eléctricas del $\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{CuO}$ .....                                       | 17 |
| 2.1.3 Propiedades térmicas del $\text{CuO}$ .....   | 20 |
| 2.2 Técnicas de depósito basadas en solución .....  | 20 |
| 2.2.1 Spray pirolisis.....  | 20 |
| 2.3 Procesos de depósito de películas delgadas por spray pirolisis.....   | 21 |
| 2.3.1 Atomización de la solución precursora .....   | 21 |
| 2.3.2 Transporte del aerosol.....   | 22 |
| 2.3.3 Descomposición del precursor .....  | 22 |
| 2.4 Tratamientos térmicos rápidos (RTA) en películas delgadas de Óxido de cobre .....                                       | 23 |
| 2.5 Parámetros que caracterizan a los sensores de gases .....   | 30 |
| 2.5.1 Clasificación de los sensores de gas semiconductores.....   | 30 |
| 2.5.2 Características de los sensores de gases .....  | 30 |
| 2.6 Mecanismo de detección basado en óxido metálico tipo – p ( $\text{CuO}$ ).....  | 33 |
| 2.7 Reacciones de acetona presentes en los iones de oxígeno adsorbido.....  | 34 |
| 2.8 Películas de óxido de cobre obtenidas por técnicas basadas en solución usadas como sensores de vapores de acetona ..... | 35 |
| 2.9 Técnicas de caracterización.....  | 43 |
| 2.9.1 Difracción de rayos X (XRD).....  | 43 |
| 2.9.2 Espectroscopia UV-Vis .....   | 45 |
| 2.9.3 Perfilometría mecánica .....  | 48 |
| 3. Justificación, hipótesis y objetivos.....  | 49 |
| 3.1 Hipótesis.....  | 49 |



|  |     |
|--|-----|
| 3.2 Objetivos .....  | 50  |
| 4. Metodología .....   | 51  |
| 4.1 Depósito de películas delgadas de $Cu_2O$ .....  | 51  |
| 4.1.1 Limpieza de sustratos de vidrio .....  | 51  |
| 4.1.2 Limpieza de sustrato de vidrio previo al deposito .....  | 52  |
| 4.1.2 Preparación de la solución precursora con dietanolamina (DEA) .....  | 53  |
| 4.1.3 Equipo de spray pirolisis.....   | 57  |
| 4.1.4 Condiciones de depósito de películas delgadas de $Cu_2O$ .....   | 59  |
| 4.2 Tratamientos térmicos rápidos (RTA) posteriores al depósito de películas de $Cu_2O$ .....  | 61  |
| 4.2.1 Equipo RTA.....  | 61  |
| 4.2.2 Parámetros para la transformación de fase de $Cu_2O$ a $CuO$ .....   | 63  |
| 4.3 Técnicas de caracterización de las películas posteriores al tratamiento RTA .....  | 65  |
| 4.4 Respuesta como sensor de vapores de acetona .....  | 65  |
| 5. Resultados .....  | 69  |
| 5.1 Estudio de películas delgadas de $Cu_2O$ obtenidas por la técnica de spray pirolisis .....                                       | 69  |
| 5.1.1 Solución precursora.....   | 69  |
| 5.1.2 Películas delgadas de $Cu_2O$ .....  | 70  |
| 5.1.3 Determinación del espesor de las películas delgadas de $Cu_2O$ .....   | 71  |
| 5.1.4 Estructura cristalina y morfología de películas de $Cu_2O$ depositadas por spray pirolisis .....                               | 73  |
| 5.1.3 Propiedades ópticas de películas de $Cu_2O$ depositadas por spray pirolisis .....  | 78  |
| 5.2 Obtención de películas delgadas de $CuO$ por medio de tratamientos térmicos rápidos - (RTA) .....                                | 82  |
| 5.2.1 Películas delgadas de $CuO$ obtenidas mediante tratamientos térmicos rápidos.....  | 82  |
| 5.2.2 Estructura cristalina y morfología de películas delgadas de $CuO$ .....  | 85  |
| 5.2.2 Propiedades ópticas de películas delgadas de $CuO$ .....   | 91  |
| 5.3 Respuesta como sensor de vapores de acetona .....  | 94  |
| 5.3.1 Comparación de los resultados obtenidos con los reportados por otros autores en la detección de acetona utilizando $CuO$ ..... | 98  |
| 6. Conclusiones .....  | 99  |
| 7. Perspectivas .....  | 100 |
| 8. Bibliografía.....   | 101 |



## Resumen

Películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  fueron obtenidas por medio de la técnica de depósito de spray pirólisis desde una solución precursora compuesta de nitrato de cobre y dietanolamina (DEA) como agente reductor, esta última a una concentración fija. Las películas fueron obtenidas a una temperatura de depósito de  $280^\circ\text{C}$  con espesor de 500 - 600 nm, y bajo determinadas condiciones de temperatura y depósito, se obtuvo la fase única de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Mediante tratamientos térmicos rápidos (RTA) posteriores al depósito de las películas se obtuvieron películas constituidas únicamente de la fase  $\text{CuO}$ , dado que esta es la fase más estable del óxido de cobre. Los tratamientos RTA fueron efectuados en atmósfera de argón + oxígeno a una proporción de 20% y 30%, a una temperatura de  $440^\circ\text{C}$ , con rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C/s}$ , considerando un tiempo fijo de 170 s. Propiedades estructurales, ópticas y morfológicas fueron estudiadas para las películas sin y con tratamientos térmicos RTA, mediante las siguientes técnicas de caracterización: i) difracción de rayos X, ii) reflectancia y transmitancia - UV-Vis y iii) microscopía óptica. Las películas delgadas de  $\text{CuO}$  fueron evaluadas como sensores de vapores de acetona en un intervalo amplio de concentración desde 50 a 1500 ppm, con la finalidad de determinar su aplicación como sensor en un ambiente laboral o en la detección de enfermedades. La respuesta como sensor de acetona de las películas fue correlacionada con sus propiedades.

**Palabras clave:** Películas delgadas, óxido de cobre, sensor de acetona, spray pirólisis





## Abstrac

Cu<sub>2</sub>O thin films were obtained by means of the spray pyrolysis deposition technique from a precursor solution composed of copper nitrate and diethanolamine (DEA) as reducing agent, the latter at a fixed concentration. The films were obtained at a deposition temperature of 280°C with a thickness of 500 - 600 nm, and under certain temperature and deposition conditions, the Cu<sub>2</sub>O single phase was obtained. By means of rapid thermal treatments (RTA) after the deposition of the films, films consisting only of the CuO phase were obtained, since this is the most stable phase of copper oxide. The RTA treatments were carried out in argon + oxygen atmosphere at a ratio of 20% and 30%, at a temperature of 440°C, with a heating ramp of 5°C/s, considering a fixed time of 170 s. Structural, optical and morphological properties were studied for the films without and with RTA thermal treatments, by means of the following characterization techniques: i) X-ray diffraction, ii) reflectance and transmittance - UV-Vis and iii) optical microscopy. The thin films of CuO were evaluated as acetone vapor sensors in a wide range of concentration, from 50 to 1500 ppm, in order to determine its application as sensor in a work environment or in the detection of diseases. The behavior of the CuO thin films as acetone sensor were correlated with their properties.

**Keywords:** Thin films, copper oxide, acetone sensor, spray pyrolysis



# Índice de Figuras

## 2. Marco Teórico/Antecedentes

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 2.1. a)</b> Estructura cristalina del CuO (óxido cúprico) con grupo espacial C2/c, <b>b)</b> Cu <sub>2</sub> O, óxido cuproso con grupo espacial Pn3m (Spencer, et al, 2022).....  | 14 |
| <b>Figura 2.2.</b> Diagrama de fases para el óxido de cobre calculados utilizando funcionales híbridos DFT (Heinemann et al, 2022).....  | 14 |
| <b>Figura 2.3:</b> Diagrama esquemático de la técnica de spray pirolisis (Perendis & Gauckler, 2002).....  | 19 |
| <b>Figura 2.4:</b> Esquema de los procesos de descomposición con el aumento de la temperatura del sustrato (Perendis & Gauckler, 2002).....  | 21 |
| <b>Figura 2.5:</b> Mecanismo de detección de gases para un material tipo - p , a) distribución uniforme de los portadores de carga (huecos), b) esquema junto con la interacción con el oxígeno, la región de color morado es la zona de acumulación de huecos en donde tenemos las especies de oxígeno adsorbidos de color verde..... | 26 |
| <b>Figura 2.6.</b> Difractómetro de rayos X con geometría Bragg-Brentano (Faraldos, M & Goberna,C., 2021) .  | 41 |
| <b>Figura 2.7.</b> Interacción de la radiación y la materia (Faraldos, M & Goberna,C., 2021) .....   | 43 |
| <b>Figura 2.8.</b> Esquema de los componentes más básicos de los equipos de UV-Vis (Faraldos, M & Goberna,C., 2021).....   | 45 |
| <b>4. Metodología</b>  |    |
| <b>Figura 4.1.</b> Diagrama ilustrativo del procedimiento descrito en la obtención de la solución precursora utilizando DEA como agente reductor.....  | 54 |
| <b>Figura 4.2.</b> Equipo utilizado para la técnica de spray pirolisis, 1) cámara de depósito, 2) extractor de gases, 3) flujometro, 4) bomba peristáltica y 5) panel de control. Equipo Cinvestav unidad Querétaro.....   | 55 |
| <b>Figura 4.3.</b> Componentes internos de la cámara de deposito, 1) soporte de movimiento, 2) aerógrafo, 3) termopares, 4) baño de estaño, 5) base para la solución precursora y 6) rodillos de la bomba peristáltica.....  | 57 |
| <b>Figura 4.4.</b> Componentes externos del equipo RTA, 1) cámara de tratamiento, 2) panel de control, 3) ventiladores de enfriamiento, 4) calefactores de acero.....  | 60 |
| <b>Figura 4.5:</b> Perfil de calentamiento del sistema de tratamientos RTA.....  | 61 |
| <b>Figura 4.6.</b> Equipo de evaporación térmica, a) 1.a Soporte de vidrio, 2.a muestras de CuO, 3.a zona de evaporación de indio y b) 1.b zona de evaporación, 2.b muestra con contactos de indio.....  | 64 |
| <b>Figura 4.7:</b> a) cámara del sistema de caracterización de sensores de gas, b) componentes internos de la cámara.....  | 65 |



## 5. Resultados

- Figura 5.1:** Solución precursora para el depósito de las películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a partir de dietanolamina (DEA) y nitrato de cobre hidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ).....67
- Figura 5.2:** Películas delgadas obtenidas por la técnica de spray pirolisis, serie D, 1) barridos: 10, 2) barridos: 20, 3) barridos: 30, 4) barridos: 40, 5) barridos: 50, 6) barridos: 60.....68
- Figura 5.3:** Espesor en función del número de barridos para la serie D de películas delgadas..... 70
- Figura 5.4:** Morfología obtenida para la muestra D1, No. barridos: 10 resolución de  $100\ \mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.....71
- Figura 5.5:** Morfología obtenida para la muestra D2, No. barridos: 20 resolución de  $100\ \mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba..... 71
- Figura 5.6:** Morfología obtenida para la muestra D3, No. barridos: 30 resolución de  $100\ \mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.....72
- Figura 5.7:** Morfología obtenida para la muestra D4, No. barridos: 40 resolución de  $100\ \mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.....72
- Figura 5.8:** Morfología obtenida para la muestra D5, No. barridos: 50 resolución de  $100\ \mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba..... 72
- Figura 5.9:** Morfología obtenida para la muestra D6, No. barridos: 60 resolución de  $100\ \mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba..... 73
- Figura 5.10:** Patrones de difracción las películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenidas en la serie D variando el número de barridos.....74
- Figura 5.11:** Tamaño de grano cristalino de las películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  para la serie D.....75
- Figura 5.12:** Espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis correspondiente a las películas de la serie D..... 76
- Figura 5.13:** Espectros de transmitancia en la región UV-vis correspondiente a las películas de la serie D.....78
- Figura 5.14:** Gráficas de  $T_{\text{auc}}$  de las películas correspondientes a la serie D, 1) barridos: 10, 2) barridos: 20, 3) barridos: 30, 4) barridos: 40, 5) barridos: 50, 6) barridos: 60..... 79
- Figura 5.15:** Películas delgadas obtenidas después de ser sometidas a tratamientos RTA, serie D, 1) barridos: 10, 2) barridos: 20, 3) barridos: 30, 4) barridos: 40, 5) barridos: 50, 6) barridos: 60..... 81
- Figura 5.16:** Configuración general de la colocación de las muestras para RTA, películas no uniformes, a) vista área de la colocación de las muestras perpendicular a las lámparas de halógeno, b) vista de frente del soporte de tratamiento y c) película de  $\text{CuO}$  no homogénea distinta coloración..... 82



**Figura 5.17:** Configuración general de la colocación de las muestras para RTA , películas uniformes, a) vista área de la colocación de las muestras paralela a las lámparas de halógeno, b) vista de frente del soporte de tratamiento y c) película de CuO homogénea..... 82

**Figura 5.18:** Morfología obtenida para la muestra D1-RTA, No. barridos: 10 resolución de 20  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba..... 83

**Figura 5.19:** Morfología obtenida para la muestra D2-RTA, No. barridos: 20 resolución de 20  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba..... 84

**Figura 5.20:** Morfología obtenida para la muestra D3-RTA, No. barridos: 30 resolución de 20  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba..... 84

**Figura 5.21:** Morfología obtenida para la muestra D4-RTA, No. barridos: 40 resolución de 20  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.....84

**Figura 5.22:** Morfología obtenida para la muestra D5-RTA, No. barridos: 50 resolución de 20  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba..... 85

**Figura 5.23:** Morfología obtenida para la muestra D6-RTA, No. barridos: 60 resolución de 20  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba..... 85

**Figura 5.24:** Patrones de difracción las películas de CuO variando el número de barridos.....87

**Figura 5.25:** Tamaño de grano cristalino de las películas de CuO obtenidas por tratamientos RTA.....88

**Figura 5.26:** Espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis correspondiente a las películas de la serie D.....89

**Figura 5.27:** Espectros de transmitancia en la región UV-vis correspondiente a las películas de CuO obtenidas por RTA..... 90

**Figura 5.28:** Gráficas de  $T_{auc}$  de las películas correspondientes a la serie RTA, 1) barridos: 10, 2) barridos: 20, 3) barridos: 30, 4) barridos: 40, 5) barridos: 50, 6) barridos: 60. ....91

**Figura 5.29:** Cambio de resistencia para las películas de CuO, 1) 40 barridos, 2) 50 barridos ....95

**Figura 5.30:** Respuesta como sensor de vapores de acetona para las películas de CuO, 1) 40 barridos, 2) 50 barridos..... 97

## Indice de tablas

### 2. Marco Teórico

**Tabla 2.1:** Comparación de las investigaciones realizadas en el estudio de óxido de cobre con post-tratamientos RTA.....29

**Tabla 2.2:** Comparación de las investigaciones realizadas en el estudio del óxido de cobre en su aplicación como sensor de vapor de acetona.....42

### 4. Metodología

**Tabla 4.1:** Parámetros de depósito para la obtención de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .....60

**Tabla 4.2:** Variación del tiempo de deposito de acuerdo al número de barridos.....61

**Tabla 4.3:** Parámetros de tratamiento término rápido para la obtención de la fase estable  $\text{CuO}$ .....64

**Tabla 4.4:** Técnicas de caracterización posteriores a tratamientos RTA.....65

### 5. Resultados

**Tabla 5.1:** Espesor de películas delgadas serie D.....72

**Tabla 5.2:** Valores de  $E_g$  obtenidos mediante el método de Tauc para las películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .....80

**Tabla 5.3:** valores de energía de banda prohibida para las películas de  $\text{CuO}$ .....94

**Tabla 5.4:** Valores de respuesta como sensor de vapores de acetona para las películas de  $\text{CuO}$ .....97

**Tabla 5.5:** Valores de la respuesta en la detección de acetona haciendo uso de películas de  $\text{CuO}$ .....98



## 1. Introducción

En la actualidad la mayor fuente de contaminación se debe a las industrias, centrales eléctricas, quema de combustibles fósiles, industria automotriz, entre otros. La contaminación afecta en gran medida ya que está afectando directamente al medio ambiente y la vida de las personas, debido a la formación de gases tóxicos como el monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), entre otros compuestos volátiles (COV) (Mahan et al, 2022). La formación de estos gases tóxicos originan enfermedades como el estrés, cáncer de pulmón, asma, trastornos metabólicos, enfermedades pulmonares, etc (Mahan et al, 2022). La acetona es un compuesto organico con formula química CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> comumente utilizado en multiples aplicaciones como lo son en la producción de productos de baño, productos para el cuidado de la piel, así como en sectores industriales y de investigación, por lo tanto, es fundamental su detección para evitar riesgos relacionados con la salud. El estar expuesto a inhalar grandes cantidades de acetona puede causar fatiga, irritación en los ojos, dolor de cabeza así como daño a los nervios y riñones (Navale et al, 2018), (Ambardejar et al, 2022). Una reciente aplicación bajo el estudio de la detección de acetona para personas diabéticas reporto que los pacientes con diabetes tipo 1 presentan concentraciones medias de acetona en el aliento entre  $4.9 \pm 16$  ppm y las personas con diabetes tipo 2 presentan concentraciones entre  $1.5 \pm 1.3$  ppm, para personas no diabéticas si presentan concentracones entre  $1.1 \pm 0.5$  ppm (Jian et al, 2018).

Debido a lo anterior se le ha dado gran importancia al campo de sensores de gas, que permiten tener además de un monitoreo de la contaminación y de gases tóxicos, también pueden ser de gran utilidad en el diagnostico de enfermedades por medio de vapores de aliento exhalados (Kishore, Balamurugan & Jeyaprakash, 2020). En cuanto al monitoreo de la contaminación, el primer sensor de gases comerciable fue introducido en 1968 por Taguchi, se utilizó principalmente para la detección de hidrocarburos

(Rydosz, 2018), (Taguchi, 1972), desde entonces se han estudiado diferentes tipos de sensores, ópticos, electroquímicos, eléctricos etc. (Rydosz, 2018). La necesidad de estudiar nuevos materiales y métodos de obtención para la producción de sensores de gas es un campo de investigación que en la actualidad es de gran importancia e interés, así como el de mejorar sus características de detección. Una de las innovaciones más importantes se basa en la morfología de los diversos materiales que componen el sensor, esto para incrementar su sensibilidad, mediante un área de exposición mayor y midiendo como parámetro a medir cambios de su resistencia (Rydosz, 2018), (Kishore, Balamurugan & Jeyaprakash, 2020).

Se han estudiado una amplia gama de semiconductores, tales como óxidos metálicos que muestran una buena sensibilidad y selectividad hacia varios gases, además de ser muy económicos. De estos, un candidato prometedor es el CuO, que ha presentado buenas características de detección hacia la reducción de gases como CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, etc, debido a la alta variación de su resistencia en presencia de estos. La mayor o menor presencia de poros, el tamaño de los cristalitas y la orientación cristalográfica en el material determinan la sensibilidad de los sensores al ser utilizados (Mahan et al, 2022), (Cretu, 2019). Por otra parte, debido a que el CuO es un material de tipo-p con conductividad intrínseca, se ha podido integrar con otros óxidos tipo n, tales como In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, etc., para el depósito de heteroestructuras, como tecnología alternativa (Li et al, 2020),(He et al, 2019).





## 2. Marco teórico/Antecedentes

### 2.1 Óxido de Cobre

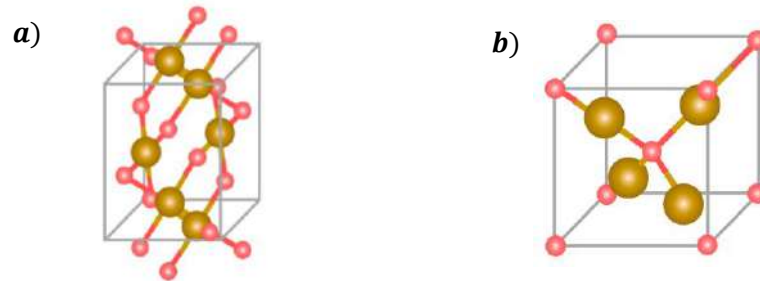
El óxido de cobre es un óxido semiconductor de baja toxicidad que se encuentra como componente de minerales que abundan en la naturaleza, lo que lo convierte en un gran candidato para aplicaciones en dispositivos respecto a otros óxidos semiconductores (Spencer et al, 2022). Debido a su conductividad tipo-p, ha sido usado en la fabricación de dispositivos en tecnología solar, superconductividad a alta temperatura, aplicaciones fototérmicas y fotoconductoras, catálisis de estado sólido, materiales magnéticos y sensores (Spencer et al., 2022) (Geng et al., 2020). Respecto a su uso en sensores, es considerado como un material potencial para la detección de gases, debido a su bajo costo, alta resistencia a la corrosión, baja toxicidad, y buena biocompatibilidad (Geng et al., 2020). De los cuales se destaca la detección de gas amoníaco con alta sensibilidad, gas formaldehído en ambiente cerrado/interior, detección de vapores de acetona, entre otros (Rajendran et al, 2020), (Jácome-Martínez et al, 2024).

#### 2.1.1 Estructura cristalina $\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{CuO}$

En la literatura se reporta el óxido de cobre en tres fases estables que son:  $\text{CuO}$  (óxido cúprico),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (óxido cuproso) y  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  (paramelaconita); cada una presenta su propia estructura cristalina. De estas fases mencionadas el  $\text{Cu}_2\text{O}$  presenta una banda prohibida directa mientras que las otras fases  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  presentan una banda prohibida indirecta (Spencer et al, 2022). El óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) posee una estructura monoclinica perteneciente al grupo espacial  $C2/c$ , los átomos de cobre y oxígeno exhiben una coordinación plana cuadrada, además las celdas primitiva y unitaria contienen dos y cuatro unidades de  $\text{CuO}$  respectivamente (Spencer et al., 2022). La celda unitaria (Figura 2.1 a)), está conformada por cuatro átomos de cobre en las posiciones  $(1/4, 1/4, 0)$ ,  $(3/4, 3/4, 0)$ ,  $(1/4, 3/4, 1/2)$  y  $(3/4, 1/4, 1/2)$ , y cuatro átomos de oxígeno en las posiciones  $(0, y, 1/4)$ ,  $(0, 1/2 + y, 1/4)$ ,  $(0, y, 3/4)$  y  $(1/2, 1/2 - y, 3/4)$ ,

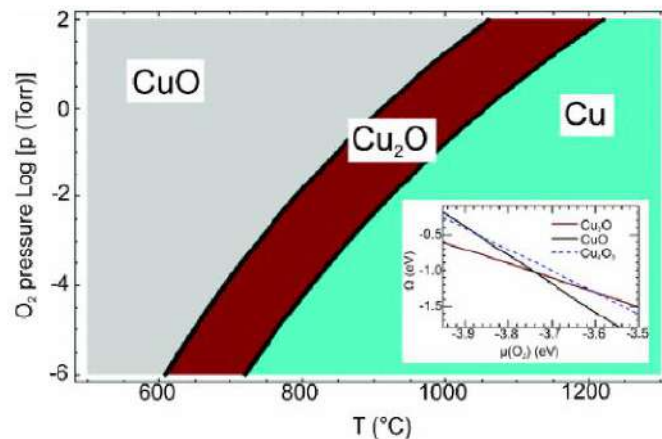


donde  $y = 0.416(2)$  (Spencer et al., 2022). Por otra parte, la segunda fase ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) posee una estructura cubica simple perteneciente al grupo espacial  $\text{Pn}3\text{m}$  (224), donde la celda unitaria contiene seis átomos de los cuales cuatro son átomos de cobre y dos son átomos de oxígeno Figura 2.1 b), (Spencer et al., 2022), (Brandt et al., 2014).



**Figura 2.2.** a) Estructura cristalina del  $\text{CuO}$  (óxido cúprico) con grupo espacial  $\text{C}2/\text{c}$ , b)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , óxido cuproso con grupo espacial  $\text{Pn}3\text{m}$  (Spencer, et al, 2022).

En cuanto a las constantes de red reportadas en la literatura, los valores experimentales para el  $\text{CuO}$  son  $a = 4.683 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.422 \text{ \AA}$  y  $c = 5.128 \text{ \AA}$  (Spencer et al., 2022), mientras que para el  $\text{Cu}_2\text{O}$   $a = b = c = 4.27 \text{ \AA}$  (Brandt et al., 2014). Cabe destacar que, el  $\text{CuO}$  es la fase más estable a temperatura ambiente y presión atmosférica esto debido a su alto número de oxidación, debido a esto otro aspecto importante es la estabilidad de fases de  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  (Bunea et al., 2021). Heinemann et al. (2022) investigaron la estabilidad estructural utilizando un enfoque funcional híbrido y un modelo de Debye, el diagrama de fase encontrado se muestra en la figura 2.2.



**Figura 2.2.** Diagrama de fases para el óxido de cobre calculados utilizando funcionales híbridos DFT (Heinemann et al, 2022).

Los resultados obtenidos tienen una precisión de  $\pm 30\text{K}$  para las temperaturas de transición para cada fase del óxido de cobre, además observaron que la fase  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  no es termodinámicamente estable por tal motivo se encuentra ausente del diagrama de fases (Heinemann et al, 2022).

### 2.1.2 Propiedades ópticas y eléctricas del $\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{CuO}$

El  $\text{CuO}$  presenta un color negro/café a diferencia del  $\text{Cu}_2\text{O}$  que tiene un color entre rojo/amarillo. El  $\text{Cu}_2\text{O}$  en presencia de aire (oxígeno) a temperatura ambiente, cambiara a  $\text{CuO}$  asociado a un proceso de oxidación lenta en la superficie (Bunea et al., 2021), (Reygadas, 2021). Ambos óxidos al tener una naturaleza semiconductora tienen propiedades eléctricas y ópticas prometedoras (Sultana et al., 2020). El óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) es un material de banda prohibida indirecta cuyos valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) varían levemente de un experimento a otro, en la literatura el rango teórico de energía de banda prohibida se encuentra entre  $0.91 - 2.11 \text{ eV}$  mientras que experimentalmente el valor de la energía de banda prohibida se encuentra entre  $1.3 - 2.2 \text{ eV}$  (Spencer et al., 2022), (Bunea et al., 2021). El óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) presenta una banda prohibida directa cuyos valores teóricos se encuentran en el rango de  $1.7 - 2.77 \text{ eV}$ , mientras que experimentalmente varios autores han reportado rangos distintos de  $E_g$  (Spencer et al., 2022), (Sánchez et al., 2019). Brandt et al., (2014) depositaron películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  por medio de electrodeposición sobre sustratos de  $\text{Ni/Si}$ ,  $\text{Au/Si}$  y  $\text{Si}$  a partir de una solución acuosa a temperatura ambiente, obtuvieron un valor para  $E_g$  en el rango de  $1.53 - 2.32 \text{ eV}$ . Wang et al., (2014) depositaron películas delgadas sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente mediante pulverización catódica y obtuvieron un valor para  $E_g$  en el rango de  $2.38 - 2.51 \text{ eV}$ , aunque de forma general la energía de banda prohibida se reporta entre  $2.0 - 2.6 \text{ eV}$ . Aún cuando el  $\text{CuO}$  tiene una banda prohibida más pequeña, el hecho de que sea indirecta no resulta tan eficiente al utilizarlo en aplicaciones optoelectrónicas de detección de fotones y óptica, en comparación al  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Sin embargo debido a su estabilidad tiene diversos usos como



sensores, aún cuando es un material de banda de energía indirecta, se han obtenido coeficientes de absorción hasta de  $10^5(\text{cm}^{-1})$ , dependiendo de la técnica de depósito que se utilice, (Moumen, 2018).

En cuanto a las propiedades ópticas reportadas en la literatura, Bunea et al., (2021) depositaron películas de CuO sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica de pulverización catódica con magnetrón RF, utilizaron argón como único gas de pulverización a temperatura ambiente considerando los siguientes parámetros constantes presión  $4 \times 10^{-5}$  Torr, espesor 2000 Å, potencia RF 10 cm<sup>3</sup>/min, flujo de argón 10 mTorr y presión de cámara 50 W, posteriormente se aplicaron un tratamiento térmico a temperaturas de 100°C a 400°C durante 30 min en presencia de oxígeno (O<sub>2</sub>), nitrógeno (N<sub>2</sub>) y aire respectivamente. Obtuvieron que para las películas de CuO sometidas a tratamiento térmico en aire, la máxima transmisión fue de 82.51% para temperatura ambiente y 69.65% para una temperatura de 400°C, para las películas sometidas a tratamientos térmicos con oxígeno (O<sub>2</sub>) se obtuvieron una máxima transmisión del 82.51% para temperatura ambiente y 71.69% para una temperatura de 400°C, finalmente en presencia de nitrógeno N<sub>2</sub> obtuvieron una máxima transmisión de 82.51% a temperatura ambiente y del 71.57% para una temperatura de 400°C, todas las películas mencionadas con anterioridad presentaron una fuerte absorción en la región UV 200 nm – 400 nm, por lo tanto, concluyeron que la transmisión varía en función de la temperatura. Bunea et al., (2021) estudiaron ese mismo año el estudio de películas de Cu<sub>2</sub>O y el comportamiento de sus propiedades ópticas debido a la temperatura sin cambio de fases, depositaron películas de Cu<sub>2</sub>O en sustratos de vidrio (sometidos a una limpieza previa con acetona, metanol y agua desionizada) utilizando la técnica de pulverización catódica con magnetrón RF, utilizaron argón como único gas de pulverización considerando los parámetros reportados anteriormente (Bunea et al, 2021), posteriormente realizaron tratamientos térmicos en una mufla programable durante 30 min a temperaturas de 100°C a 400°C.



Obtuvieron una fuerte absorción por parte de las películas en el rango UV 200 nm – 375 nm, para las películas sometidas a tratamiento térmico en presencia de aire, oxígeno y nitrógeno obtuvieron una máxima transmisión de 74.16% a temperatura ambiente, sin embargo se presentó un cambio considerable para una temperatura superior a 400°C, para las películas sometidas al tratamiento térmico con presencia de aire se obtuvo una máxima transmitancia del 53.84%, para las películas sometidas a tratamiento térmico junto con O<sub>2</sub> obtuvieron una máxima transmisión del 55.07%, finalmente para las películas sometidas a tratamiento térmico junto con N<sub>2</sub> obtuvieron una máxima transmisión del 50.07%, debido a esto, concluyeron que la transmisión óptica disminuye como función del incremento de la temperatura (Brunea et al, 2021).

En cuanto a las propiedades eléctricas del CuO se reportan la afinidad electrónica, campo de ruptura eléctrica, constantes dieléctricas estáticas, masa efectiva y movilidad de portadores (Spencer et al., 2022). La afinidad electrónica es reportada en la literatura con un valor de 1.77 eV, para el campo de ruptura se estima de forma experimental utilizando un campo de ruptura vs la banda prohibida con un valor en el rango de 0.2 a 0.5 MV/cm (Polak et al., 1991), (Higashiwaki et al., 2012). Las constantes dieléctricas estáticas para el CuO y Cu<sub>2</sub>O están reportadas experimentalmente en el rango de 12.00 – 12.26 y 7.5 respectivamente, mientras que la movilidad de portadores para las tres fases del óxido de cobre, CuO, Cu<sub>2</sub>O y Cu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se encuentran entre 0.1 cm<sup>2</sup>/Vs, 10-100 cm<sup>2</sup>/Vs y 0.04 cm<sup>2</sup>/Vs respectivamente, (Akaltun Y, 2015), (Kuzel, R & Weichman, F.L., 1970), (Koffyberg, F.P & Benko, F.A., 1982), (Lee et al, 2011), (Murali, D.S & Subrahmanyam, A., 2016). En cuanto a su resistividad del CuO que es de gran interés para este trabajo, este se encuentra en el rango de 10 y 10<sup>5</sup> (Ω cm) (Moumen et al., 2019).



### **2.1. 3 Propiedades térmicas del CuO.**

En cuanto a las propiedades térmicas reportadas en la literatura, se encuentran la temperatura de Debye que es reportada en el rango de 390 K – 670 K dependiendo de como se calcule de forma experimental (Junond et al, 1989), (Beg, M.M & Shapiro, S.M, 1976), el calor específico (o capacidad calorífica específica) la cual esta reportada con un valor de 41.88 J/(mol K), si se decide usar la masa molar para el CuO (79.545 g/mol) esta presenta un valor entre 0.207 a 0.433 J/(g K) (Beg, M.M & Shapiro, S.M, 1976), finalmente la conductividad térmica aparece en la literatura con temas relacionados con nanopartículas, la cual cuenta con un valor entre 33 – 76.5 W/(m K), (Liu et al, 2011).

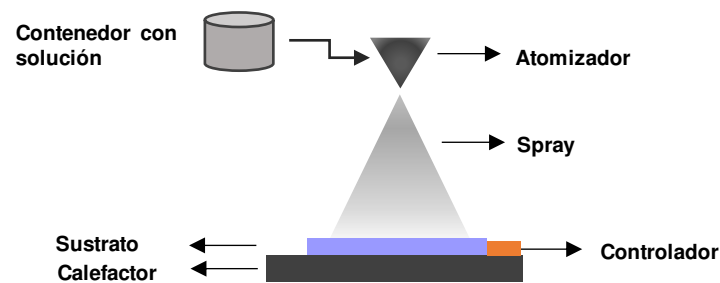
## **2.2 Técnicas de depósito basadas en solución**

Las técnicas de depósito empleadas para la obtención de materiales en película delgada, se clasifican, dependiendo del tipo de proceso, en físicas o químicas (Perendis & Gauckler, 2005). Entre las técnicas físicas, se encuentra el depósito físico de vapor (PVD), ablación láser, epitaxia de haz molecular y pulverización catódica. Por otra parte, las técnicas químicas se dividen en fase gaseosa y de solución. Dentro de las técnicas basadas en solución se tienen spray pirólisis (la cuál será usada para el depósito de CuO), sol-gel, spin coating y recubrimiento por inmersión, las cuales utilizan una solución precursora (Perendis & Gauckler, 2005).

### **2.2.1 Spray pirolisis**

La técnica de spray pirólisis es una técnica, simple y rentable que ha sido utilizada en la obtención de películas delgadas, recubrimientos cerámicos y polvos de cualquier composición de diversos materiales (Perendis & Gauckler, 2005). Esta técnica, no requiere de sustratos o químicos de alta calidad, y ha tenido antecedentes por décadas en la industria del vidrio y en la producción de celdas solares, entre sus principales ventajas se tiene que es una técnica simple de bajo costo al no requerir equipo de vacío, así como la posibilidad de utilizar sustratos de mayor área (Perendis & Gauckler, 2005).

En la Figura 2.3 se presenta un diagrama esquemático del equipo utilizado para el crecimiento de películas delgadas mediante esta técnica, el cual está conformado principalmente por un atomizador, un contenedor para la solución precursora, un calefactor para el sustrato y un controlador de temperatura (Perendis & Gauckler, 2005), (Reygadas, 2021). Entre los tipos de atomizadores más comunes destacan el rocío de aire, el ultrasónico y electrostático (Rahemi et al, 2019).



**Figura 2.3:** Diagrama esquemático de la técnica de spray pirolisis (Perendis & Gauckler, 2002).

## 2.3 Procesos de depósito de películas delgadas por spray pirolisis

Durante el crecimiento de películas delgadas mediante la técnica de spray pirolisis existen diversos procesos que ocurren de forma simultánea, sin embargo, los modelos del proceso de depósito se basan en las siguientes tres etapas: atomización de la solución precursora, transporte del aerosol y descomposición del precursor en el sustrato (Perendis & Gauckler, 2005). A continuación, se explica brevemente cada una de ellas.

### 2.3.1 Atomización de la solución precursora

En esta primera etapa ocurre la generación, y rocío de gotas a partir de la solución precursora. Esto sucede en la punta de la boquilla, donde se tiene la temperatura más baja. La solución está conformada por una sal (material a depositar) y un solvente, dependiendo del material a depositar se pueden utilizar agentes reductores u oxidantes





(Reygadas, 2021). Una vez que se tiene la solución precursora, se introduce al sistema mediante un gas portador, generando un aerosol conformado por pequeñas gotas de la misma que se transportan hacia el sustrato. Diferentes atomizadores son utilizados de acuerdo con la aplicación que se requiera y a la variación de las propiedades de la solución que afectan su rendimiento, así como a sus condiciones de funcionamiento. Atomizadores de aire comprimido, ultrasónicos y electrostáticos son los más usados (Perendis & Gauckler, 2005).

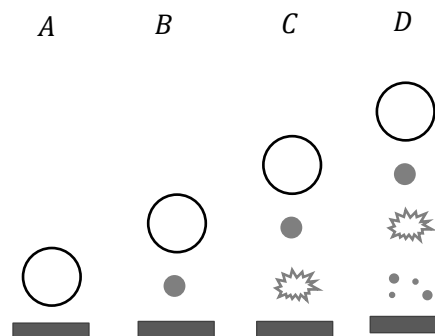
### **2.3.2 Transporte del aerosol**

En esta etapa, las gotas que salen de la boquilla viajan a través del ambiente con cierta velocidad, sometiéndose a una variación de temperatura a medida que se acercan al sustrato, reduciendo su tamaño. Es importante transportar la mayor cantidad de gotas a la superficie del sustrato sin que se formen partículas de polvo o desechos orgánicos (Perendis & Gauckler, 2005). Así también, existen fuerzas gravitacionales, eléctricas, termoforéticas y de Stokes que afectan la trayectoria y la evaporación de las gotas (Perendis & Gauckler, 2005).

### **2.3.3 Descomposición del precursor**

Cuando la gota alcanza la superficie del sustrato a una temperatura determinada se llevan a cabo varios procesos simultáneos que llevan a la descomposición del precursor: la evaporación del solvente residual, la dispersión de la gota y la descomposición de la sal. Estos procesos dependen de la temperatura del sustrato (Fig.2.4), si la temperatura es baja (proceso A), la gota llega al sustrato, eliminándose el solvente por evaporación y descomponiéndose el precursor. Al incrementar la temperatura del sustrato (proceso B), el solvente se evapora por completo antes de llegar a la superficie del sustrato formándose un precipitado seco, el cual golpea el sustrato produciéndose la descomposición. A temperaturas más altas (proceso C), el solvente se evapora y el precipitado sólido se funde y se evapora antes de llegar a la superficie del sustrato sin producirse la descomposición. El vapor formado se difunde al sustrato y ocurre el

depósito por vapores químicos (CVD) que se descomponen en la superficie del sustrato para formar la película (Park, 2001). A las temperaturas más altas (proceso D), el solvente y los precursores químicos se evaporan y se descomponen antes de llegar a la superficie del sustrato. Esto da lugar a la formación de partículas que se depositan sobre la superficie del sustrato. En la Figura 2.4 se muestra una representación esquemática de los procesos que ocurren con el incremento de la temperatura.



**Figura 2.4:** Esquema de los procesos de descomposición con el aumento de la temperatura del sustrato (Perendis & Gauckler, 2002).

## 2.4 Tratamientos térmicos rápidos (RTA) en películas delgadas de Óxido de cobre

Tratamientos térmicos rápidos han sido utilizados para optimizar las propiedades de los materiales o para transformar de una fase a otra. Respecto a la utilización de estos tratamientos en películas de óxido de cobre se tiene el trabajo de Hsieh *et al.* (2008) en donde depositaron películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobre sustratos de vidrio marca Corning 2059 utilizando la técnica de pulverización catódica con magnetrón con tiempos de depósito de 10 min, utilizando un blanco de cobre con 99.99% de pureza y una temperatura de depósito ( $T_d$ ) de  $200^\circ\text{C}$ . Durante el depósito se introdujo argón a 35 sccm (estándar cubic centimeter per minute) y oxígeno a 4 sccm de forma constante. Posterior al depósito realizaron tratamientos térmicos rápidos a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $100^\circ\text{C/s}$  durante 3 min, la atmósfera que utilizaron fue





argón con y sin la adición de oxígeno, la velocidad de flujo de argón fue fijada en 2000 sccm mientras que el oxígeno fue variada de 0%, 1%, 1.2%, 1.3%, 1.5% y 2.4% de  $O_2$ . Después de los tratamientos térmicos rápidos obtuvieron fases de  $Cu_2O$  y  $CuO$ , y para una presencia de 1.3%  $O_2$  obtuvieron una combinación de fases  $Cu_2O + CuO$ , conforme fueron añadiendo más oxígeno (valor mínimo de 1.3%  $O_2$ ) la fase del  $Cu_2O$  se convirtió en la fase  $CuO$ . Los picos de difracción que obtuvieron para las muestras sin tratamiento RTA eran mucho más anchos, lo cual lo relacionaron con un tamaño de grano más pequeño y una red no uniforme, sin embargo, reportaron que para las películas posteriores al tratamiento el tamaño de grano fue mejorando considerablemente. En cuanto a la resistividad las películas sin tratamiento ( $T_d = 200^\circ C$ ) presentan una alta resistividad del 113.28  $\Omega cm$ , sin embargo, posterior a los tratamientos RTA la resistividad va disminuyendo hasta un valor del 14.1  $\Omega cm$  lo cual lo atribuyeron con el mejoramiento de la estructura cristalina. En cuanto a las propiedades ópticas reportaron que las películas de  $CuO$  posteriores al RTA presentan un alto coeficiente de absorción en el rango visible, mientras que las películas con menos oxígeno presentan una alta transmitancia en el rango visible empezando en 470 nm.

Otro estudio realizado por Kumar *et al.* (2013), obtuvieron películas de  $CuO/n-Si$  (hetero-unión) para su aplicación en celdas solares sobre sustratos de vidrio y silicio mediante la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia (RF), el depósito se llevo a cabo en atmósfera de argón con un flujo de 25 sccm, la presión de la cámara se mantuvo entre  $4 \times 10^{-7}$  torr y  $3.3 \times 10^{-3}$  Torr respectivamente, con un blanco de  $CuO$  a una temperatura de 300 – 500°C. Posterior al depósito, realizaron tratamientos térmicos rápidos a diferentes temperaturas entre 300°C y 550°C en atmósfera de nitrógeno. Mediante XRD indentificaron la fase de  $CuO$  a una temperatura de tratamiento ( $T_{RTA}$ ) de 300°C, una mezcla de fases,  $CuO + Cu_2O$  a 350°C, y como fase predominante el  $Cu_2O$  a una temperatura de tratamiento de 400°C, reportaron que con el aumento de  $T_{RTA}$  las películas tienden a cambiar a la fase de  $Cu_2O$ . En cuanto a propiedades eléctricas, reportan una variación de la corriente con diferentes tratamientos térmicos. La corriente



directa para la heterounión CuO/n-Si fue de  $0.1 \text{ A/cm}^2$  para una polarización aplicada de 2V para la muestra tratada a  $300^\circ\text{C}$ . Con esto concluyeron que la celda solar presenta una voltaje de circuito abierto de 340 mV y una corriente de cortocircuito de  $1 \text{ mA/cm}^2$ , así mismo, bajo ciertas condiciones de tratamientos térmicos a diferentes atmósferas es posible mejorar la calidad de las películas, así como su eficiencia fotovoltaica.

En 2016 Liao, L.C.K. & Jhan, J.L obtuvieron películas  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo-p,  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo-n y homouniones de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (n-p) por medio de la técnica de depósito electroquímico (ECD). Para esto prepararon dos soluciones, la solución usada para el depósito de p- $\text{Cu}_2\text{O}$  se obtuvo de una mezcla de acetato de cobre (II) ( $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$ ) a 0.02 M y ácido láctico, ajustando a  $\text{pH}=11$  mediante NaOH (2M). Para el depósito de n- $\text{Cu}_2\text{O}$  utilizaron nuevamente acetato de cobre (II) y ácido láctico, pero utilizando una solución con menor pH, de 4.9. La temperatura de depósito para ambas películas fue de  $60^\circ\text{C}$  bajo ambiente controlado. En cuanto a los parámetros de depósito de ECD, los sustratos utilizados fueron de óxido de estaño dopado con indio (ITO- 90% de óxido de indio y 10% óxido de estaño), en cuanto a los electrodos de ECD, el contraelectrodo fue de platino y el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl en solución de KCl a 3M. La corriente se mantuvo constante a 0.001 A, no se reportó ningún otro parámetro de depósito. Posterior a la obtención de las películas, realizaron tratamientos térmicos rápidos a diferente temperatura  $25^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$  durante 30 s en una atmósfera, inicialmente en vacío a  $10^{-2}$  Torr y posterior se introdujo nitrógeno a  $5 \times 10^{-2}$  Torr. Para las homouniones, posteriormente la película de p- $\text{Cu}_2\text{O}$  fue depositada sobre la película de n- $\text{Cu}_2\text{O}$ . Después de los tratamientos térmicos rápidos observaron por XRD, que las películas de p- $\text{Cu}_2\text{O}$  presentaron el pico más intenso a un ángulo  $2\theta$  de  $36.4^\circ$ , correspondiente al plano (111), mientras que las películas de n- $\text{Cu}_2\text{O}$  mostraron dos picos de difracción más intensos en  $36.4^\circ$  (111) y  $42.3^\circ$  (200). Así también la presencia de Cu y CuO se descartó. En cuanto al tamaño de grano cristalino, las películas sin tratamiento RTA presentaron un valor de 36 – 66 nm, posterior al tratamiento obtuvieron un valor de **36 – 40** nm para las películas de p- $\text{Cu}_2\text{O}$  y 66 – 82



nm para las películas p-Cu<sub>2</sub>O, por lo que, indicaron que hubo un aumento en el tamaño de grano debido a los tratamientos térmicos rápidos. En cuanto a la morfología las muestras fueron caracterizadas por medio de SEM, para las partículas de p-Cu<sub>2</sub>O reportaron un aumento en el tamaño de partícula de 0.35 a 0.5  $\mu\text{m}$  a una temperatura de 400°C, sin embargo, también observaron que el tamaño de partícula decrece de 0.35 a 0.3  $\mu\text{m}$  cuando la temperatura de tratamiento aumento de 25°C a 300°C, lo cual lo atribuyeron a la desaparición de huecos o impurezas que se desprenden de las partículas durante los tratamientos RTA, mientras que para las películas de n-Cu<sub>2</sub>O reportaron un aumento de tamaño de partícula hasta una temperatura de 300°C el cual fue de 5.7 - 8.5  $\mu\text{m}$ , el tamaño de partícula permaneció constante a una temperatura de 400°C. Las propiedades eléctricas fueron estimadas utilizando la ecuación de Mott-Schottky la cual involucra información de la capacitancia, constante dieléctrica, permitividad del vacío, concentración de portador y carga elemental. Observaron que la resistencia para las películas de p-Cu<sub>2</sub>O disminuyó a medida que la temperatura aumentaba, en el rango de 87.9 – 0.12  $\Omega(\times 10^6)$ , mientras que por el contrario la movilidad aumentó de 1 – 4.2  $\mu/\mu_{25}$ , por el contrario, para las películas de n-Cu<sub>2</sub>O la resistencia disminuyó de 98.9 – 0.93  $\Omega(\times 10^6)$ , mientras que la movilidad aumento de 1 – 22.5  $\mu/\mu_{25}$ .

En 2017 Saucedo *et al.* obtuvieron películas delgadas de CuO sobre sustratos de vidrio por la técnica de inmersión-remoción a partir de una solución precursora constituida de acetato de cobre (II), metanol, trietilamina, glicerol y ácido láctico, en cuanto a los parámetros de depósito se requirieron diez ciclos de inmersión-retirada-secado y una síntesis final, en cuanto a la velocidad de extracción fue de 8 cm/min, mientras que el secado se realizó a 250°C durante 5 minutos en aire, posterior a esto las muestras fueron sintetizadas a 250°C durante 1 hora (presencia de aire) utilizando una rampa de calentamiento convencional de 7.5°C/min, obteniendo así películas con un espesor de 240 nm. Posterior a la obtención de las muestras, realizaron tratamiento térmicos rápidos durante 10 segundos con una rampa de calentamiento de 5°C/s en atmósfera de



vacio a una presión de  $\sim 1 \times 10^{-4}$  Torr, considerando las siguientes temperaturas de tratamiento ( $T_{RTA}$ ) en el rango de 325-450°C con pasos de temperatura de 25°C. Mediante difracción de rayos X indentificaron que la composición policristalina de las películas dependía de la  $T_{RTA}$ , reportaron una combinación de fases CuO + Cu<sub>2</sub>O a una temperatura  $T_{RTA} < 375^\circ$ , presencia únicamente de Cu<sub>2</sub>O a una temperatura de  $T_{RTA} = 375^\circ$  y 400°C y combinación de fases Cu<sub>2</sub>O + Cu a una temperatura de  $T_{RTA} \geq 425^\circ$ . En cuanto a las propiedades físicas de las películas de Cu<sub>2</sub>O obtenidas ( $T_{RTA} = 375^\circ$  y 400°C) reportaron un incremento del tamaño de grano entre 6.5 y 8.5 nm el cual aumentaba conforme la temperatura de tratamiento incrementaba. En cuanto a las propiedades eléctricas, observaron que la resistividad  $\rho$  decrecía como función de la temperatura de tratamiento hasta un valor mínimo de  $9.9 \times 10^1 \Omega - \text{cm}$  para una temperatura  $T_{RTA} = 400^\circ$ , para las películas obtenidas a una temperatura  $T_{RTA} \leq 375^\circ$ , con una mezcla de fases (CuO + Cu<sub>2</sub>O) reportaron valores de  $\rho$  más altos, por lo que concluyeron que se debía a la presencia de CuO no detectado por XRD y por un tamaño de grano más pequeño. En cuanto a las propiedades ópticas posterior al tratamiento RTA, observaron que las películas cambiaban de tonalidad lo que sugería la transformación de fase de CuO a Cu<sub>2</sub>O la cual presentó una energía de banda prohibida de 2.36 eV usando el método de Tauc, para la transmisión óptica, reportaron un valor del 75% para valores de longitud de onda de 520 nm. Finalmente concluyeron que el uso de tratamientos térmicos rápidos (RTA) mejora las propiedades de películas delgadas para su aplicación en celdas solares.

Bergum, *et al.* (2018) depositaron películas de óxido de cobre sobre sustratos de sílice y silicio fundidos mediante pulverización catódica reactiva con magnetrón RF, el depósito se llevó a cabo a una presión de 0.95 Pa (7.1 mTorr) y a una temperatura de 400°C. La primera serie de películas fue depositada a una potencia objetivo de 50 W durante 1 hora desde un objetivo de Cu en una atmósfera de oxígeno y argón, 2.6 sccm y 47.4 sccm respectivamente. La segunda serie fue depositada a una potencia objetivo de 100 W durante 30 minutos desde el mismo objetivo de Cu en una atmósfera de



óxígeno y argón, 4.6 sccm y 45.4 sccm respectivamente, con esto obtuvieron películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con un espesor de 485 y 980 nm. Posterior al depósito realizaron tratamientos térmicos rápidos durante 3 minutos, para la primera serie utilizaron las siguientes temperaturas de tratamiento 600°C, 700°C, 800°C y 900°C, mientras que para la segunda serie utilizaron únicamente dos temperaturas de tratamiento 900°C y 1000°C. La presión total y de oxígeno durante el tratamiento fue de aproximadamente 50 Pa y 10 Pa, una vez finalizado el tratamiento RTA las muestras fueron enfriadas con una velocidad de rampa de 50°C/s y con ayuda de  $\text{N}_2$  a una temperatura de 400°C. Mediante difracción de rayos X (XRD) reportaron una mejora de fase cristalina para las películas previamente tratadas en RTA. La formación de  $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$  fue presente a una temperatura de tratamiento de 600°C, sin embargo, al aumentar la temperatura de 700°C a 900°C únicamente se reportó la fase del  $\text{Cu}_2\text{O}$ . En cuanto al tamaño de grano, reportaron un incremento debido al aumento de la temperatura lo que resulta en granos en el rango de micrómetros a una temperatura de 900°C. Entre las propiedades ópticas reportadas se encuentra la transmitancia como función de la longitud de onda (290 – 1500 nm), las películas con tratamientos RTA a una temperatura de 600°C presentaron una baja transmisión en el rango de 500 – 800 nm, esto debido a la absorción del  $\text{CuO}$  en dicha región, mientras que para las películas con tratamientos entre 700°C y 900°C presentaron una mayor transmisión del 81 – 84 % en el rango de 550 – 1000 nm. En cuanto a las propiedades eléctricas reportaron una mejora en la movilidad del hueco, asociado con el incremento del tamaño de grano a una temperatura de tratamiento de 900°C, una resistividad en el rango de ~50 – 200  $\Omega \text{ cm}$  y una concentración de huecos del orden  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a temperatura ambiente.

**Tabla 2.1:** Comparación de las investigaciones realizadas en el estudio de óxido de cobre con post-tratamientos RTA.

| Autor y año                               | Técnica, reactivos y material obtenido  | Condiciones tratamiento RTA  | Material obtenido después del tratamiento RTA   | Caracterización   |
|---|---|--|---|---|
| <b>Hsieh et al. (2008)</b>                | Pulverización catódica con magnetrón, objetivo de cobre con 99.99% pza. Obtención de Cu <sub>2</sub> O a $T_d = 200^\circ C$                                    | $T_{RTA} = 550^\circ C$<br>100°C/s durante 3 min<br>Ar: 2000 sccm<br>O <sub>2</sub> : 0%, 1%, 1.2%, 1.3%, 1.5% y 2.4%                                | Cu <sub>2</sub> O + CuO; 1.3% O <sub>2</sub><br>CuO; O <sub>2</sub> > 1.3%  | Mayor tamaño de grano<br>$\rho$ : 113.28 $\Omega cm$<br>Alto coeficiente de absorción<br>Alta transmitancia empezando en 470 nm.  |
| <b>Kumar et al. (2013)</b>                | Pulverización catódica RF, objetivo de CuO. Obtención CuO/n-Si a $T_d = 300 - 500^\circ C$  | $T_{RTA} = 300 - 550^\circ C$<br>Atmosfera de Nitrógeno  | CuO; a $T_{RTA} = 300^\circ C$ .<br>CuO + Cu <sub>2</sub> O; a $T_{RTA} = 350^\circ C$ .<br>Cu <sub>2</sub> O; a $T_{RTA} = 400^\circ C$ .        | $E_g$ : 1.6 eV<br>ICuO/n-Si: 0.1 A/cm <sup>2</sup>  |
| <b>Liau, L.C.K &amp; Jhan, J.L (2016)</b> | Deposito electroquímico (ECD), Cu(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 0.02M, Ácido láctico; pH=11 y pH=4.9. Obtención de Cu <sub>2</sub> O a $T_d = 60^\circ C$ | $T_{RTA} = 25^\circ C, 250^\circ C, 300^\circ C, 350^\circ C, 400^\circ C$ durante 30 s.<br>Vacío: $10^{-2}$ Torr<br>$N_2$ : $5 \times 10^{-2}$ Torr | Cu <sub>2</sub> O tipo-p<br>Cu <sub>2</sub> O tipo-n  | Mayor tamaño de grano: 36-66 nm, 66 – 82 nm<br>Tamaño de partícula: 0.35 – 0.5 $\mu m$<br>$R$ : 87.9 – 0.12 $\Omega (\times 10^6)$<br>Movilidad: 1 – 4.2 $\mu/\mu_{25}$ |
| <b>Saucedo et al (2017)</b>               | Inmersión-remoción, Cu(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , metanol, trietilamina, glicerol y ácido láctico. $v_E$ : 8 cm/min, Obtención CuO.                    | $T_{RTA} = 325 - 450^\circ C$ , durante 10 s, 5°C/s.<br>Vacío: $\sim 1 \times 10^{-4}$ Torr  | Cu <sub>2</sub> O + CuO $T_{RTA} < 375^\circ$<br>Cu <sub>2</sub> O $T_{RTA}$ : 375 – 400°C<br>Cu <sub>2</sub> O + Cu $T_{RTA} \geq 425^\circ C$ . | Mayor tamaño de grano: 6.5 – 8.5 nm<br>$\rho$ : $9.9 \times 10^1 \Omega cm$<br>$E_g$ : 2.36 eV<br>$T\% > 75\%$  |
| <b>Bergum et al. (2018)</b>               | Pulverización catódica con magnetrón, objetivo de Cu. Obtención de Cu <sub>2</sub> O a $T_d = 400^\circ C$  | $T_{RTA} = 600 - 900^\circ C$ , durante 3 min<br>O <sub>2</sub> : 10 Pa  | Cu <sub>2</sub> O + CuO $T_{RTA} = 600^\circ$<br>Cu <sub>2</sub> O $T_{RTA} > 600^\circ$  | Mayor tamaño de grano.<br>$T\% > 80\%$<br>$\rho$ : 50-200 $\Omega cm$<br>Ch: $\sim 10^{15} cm^{-3}$   |





## 2.5 Parámetros que caracterizan a los sensores de gases

### 2.5.1 Clasificación de los sensores de gas semiconductores

Los sensores de gases pueden definirse como un dispositivo que monitorea la composición de la atmosfera en un determinado espacio (Fierro, J.J.G. 2005). Dichos sensores se an puesto a la venta en el mercado comercial debido a sus aplicaciones, como por ejemplo, la alarma de fugas de gases para mantener a salvo a la gente en un sector industrial (Jaaniso, R.& Tan, K.O. 2013). Un sensor de gas usualmente esta compuesto por un material semiconductor, y se clasifican en oxidos y no óxidos, los no óxidos no pueden funcionar como receptores porque están recubiertos con una capa aislante, mientras que los óxidos pueden trabajar tanto como un receptor y un transductor debido a su estabilidad química y física en condiciones hostiles y a altas temperaturas (Jaaniso, R.& Tan, K.O. 2013). Los sensores de gas semiconductores basados en óxidos se clasifican a su vez de acuerdo al cambio de conductancia debido a la exposición de gases reductores, tipo-n (conductancia aumenta  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$ ) o tipo-p (conductancia disminuye  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ ), esta clasificación se determina debido a la naturaleza de los portadores de carga dominantes en la superficie (Fierro, J.J.G. 2005). La idea del uso de semiconductores en sensores de gas viene desde los años 50's en donde fue reportado por primera vez efectos sensibles a gases en Ge (Fierro, J.J.G. 2005). Pero no fue hasta 1968 en donde el primer sensor de gases comerciable fue introducido por Taguchi (Taguchi, 1972). Hoy en día hay muchas compañías que ofrecen sensores de gases basados en metales semiconductores.

### 2.5.2 Características de los sensores de gases

Un sensor de gas depende de muchos parámetros que lo definen como un buen sensor, como lo es la respuesta del sensor, la velocidad a la cual se logra la respuesta en estado estacionario, la sensibilidad, la selectividad y la reproducibilidad (Fierro, J.J.G. 2005). Cada sensor exhibe ciertas propiedades y se mide mediante diferentes tecnicas (Jaaniso, R.& Tan, K.O. 2013). La respuesta del sensor definida como  $S$  es la relación entre la resistencia en una atmósfera ambiental compuesta de un gas portador ( $R_a$ ) más



una concentración definida de un gas de prueba ( $R_g$ ) ( Fierro, J.J.G. 2005), de forma general la respuesta del sensor se define de la siguiente manera:

$$S = \frac{R_g}{R_a} \quad [1]$$

en donde  $R_a$  es la resistencia en el aire y  $R_g$  es la resistencia del sensor en presencia del gas de prueba, así mismo, hay otras formas de definir la respuesta del sensor en términos de estas mismas resistencias (Eranna, G. 2012);

$$S = \frac{|R_a - R_g|}{R_a} \quad S = \frac{R_0 - R_{gs}}{R_{gs}} \quad S_g = A_\alpha P_g^\beta$$

en donde  $R_0$  es la resistencia del sensor antes de que pase el gas y  $R_{gs}$  la resistencia una vez que pasa el gas y alcanza el valor de saturación. La dependencia de  $R_g$  de la presión parcial del gas objetivo se basa en escalas logarítmicas, eso esta representado por la expresión  $S_g$  en donde  $A_\alpha$  y  $\beta$  son constantes y  $P_g$  es la presión parcial del gas, dichas constantes deben ser algún número fraccionario (1 o 1/2) dependiendo de la carga y de la estequiometría de las reacciones en la superficie (Jaaniso, R.& Tan, K.O. 2013), (Eranna, G. 2012). La respuesta del gas también sigue la ley de potencia  $R_a/R_g = A_\alpha P_g^\beta$  (gases inflamables) o  $R_g/R_a = A_\alpha P_g^\beta$  (gases oxidantes) (Jaaniso, R.& Tan, K.O. 2013). Como se ha mencionado con anterioridad se pueden utilizar semiconductores de tipo-p y de tipo-n en la composición de un sensor de gas, por lo tanto, cada semiconductor exhibe una relación distinta en cuanto a las resistencias presentes para la obtención de su respuesta, para un material de tipo-p y tipo-n la respuesta esta dada de la siguiente forma (Jaaniso, R.& Tan, K.O. 2013);

$$S_p = \frac{R_g}{R_a} \quad S_n = \frac{R_a}{R_g} \quad [2]$$

el uso de estas expresiones depende del tipo de semiconductor que se utilice para su aplicación en sensores de gas. La sensibilidad también se describe como el cambio de



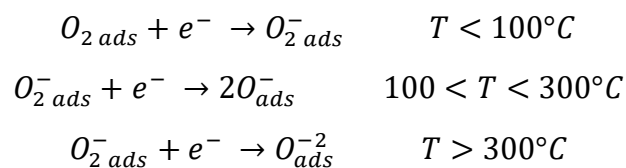


la respuesta del sensor debido a cambios específicos en la concentración del gas, cuanto mayor sea el valor de la sensibilidad, más significativo será el cambio en la respuesta, iniciando por un pequeño cambio en la concentración del gas (Fierro, J.J.G. 2005). A medida que la concentración aumenta, los valores de la sensibilidad son mayores, mientras que a medida que la concentración disminuye la sensibilidad presenta un valor más bajo (Eranna, G. 2012). Debido a que los sensores de óxidos metálicos son no lineales, el cambio en la respuesta del sensor debido a un cambio en la concentración del gas depende de la concentración del gas mismo (Fierro, J.J.G. 2005).

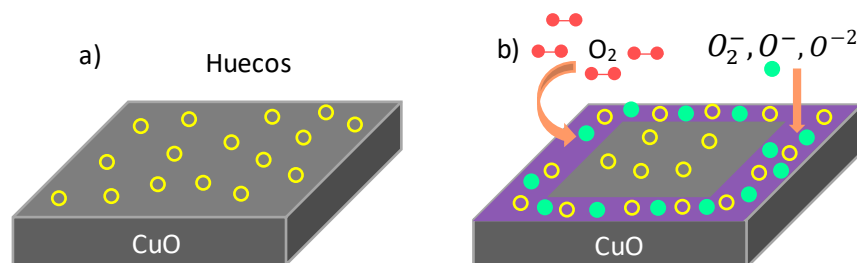
La sensibilidad también depende de la temperatura, la mayoría de los sensores de óxidos metálicos operan a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, debido a esto la sensibilidad incrementa con la temperatura y se vuelve menos gradual a temperaturas más altas (punto máximo de sensibilidad) (Eranna, G. 2012). Otra propiedad importante es la velocidad de respuesta del sensor, también conocida como tiempo de respuesta  $t_r$ , el cual se refiere al tiempo que necesita el sensor para recuperarse de un cambio en la concentración del gas (Fierro, J.J.G. 2005). El tiempo de respuesta es proporcional al tamaño de partícula del material del sensor cuando la cinética del sensor está controlada por la reacción de la superficie y es proporcional cuando la cinética está controlada por difusión, debido a esto el tiempo de respuesta es mucho más corto si es que el material del sensor está compuesto por partículas nanométricas (Eranna, G. 2012). La selectividad es otro parámetro importante, se refiere a la medida para evaluar un gas en particular en presencia de otros gases o defectos, esto debido a la alta presión y estabilidad, lo cual evidencia una confiabilidad a lo largo del tiempo así como una reproducibilidad del sensor de gas (Fierro, J.J.G. 2005).

## 2.6 Mecanismo de detección basado en óxido metálico tipo – p (CuO)

La respuesta sensora de las películas de CuO puede ser determinada mediante cambios en su resistencia al ser expuesto al gas de prueba (acetona), esto como resultado de los cambios en las concentraciones de los portadores de huecos debido a su reacción redox con el gas objetivo (Li et al, 2019). Inicialmente cuando se pone en contacto el sensor semiconductor dentro del dispositivo de detección se tiene una atmosfera inerte, por lo tanto, se mantiene una distribución uniforme de portadores mayoritarios de carga (huecos) figura 4-a. Cuando la superficie de nuestro material semiconductor tipo – p esta en contacto con el oxígeno molécular presente en el ambiente, empieza a haber una adsorción en su superficie que dependerá de la temperatura ( $T$ ) a la cual se encuentre expuesto nuestro sensor, de tal forma que los electrones que tenemos en la superficie permitan que ocurran las siguientes reacciones (Jácome Martínez, 2024).



Los electrones presentes en la superficie utilizados para la adsorción de oxígeno en las diferentes temperaturas ( $T$ ), generan una zona de acumulación de huecos en la superficie de la película de CuO, en donde tenemos presente el oxígeno previo a la adsorción, las especies de oxígeno adsorbidos y la zona de acumulación de huecos Figura 2.5.

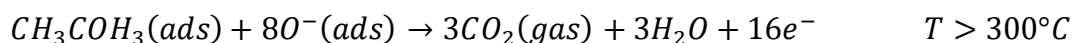
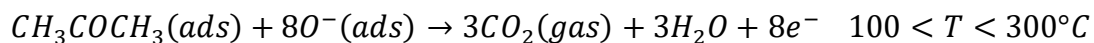
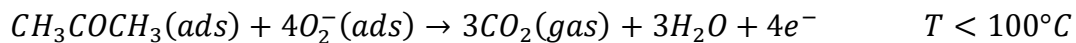


**Figura 2.5:** Mecanismo de detección de gases para un material tipo - p , a) distribución uniforme de los portadores de carga (huecos), b) esquema junto con la interacción con el oxígeno, la región de color morado es la zona de acumulación de huecos en donde tenemos las especies de oxígeno adsorbidos de color verde.



## 2.7 Reacciones de acetona presentes en los iones de oxígeno adsorbido

Una vez que se lleva a cabo la adsorción de oxígeno por medio de los electrones presentes en la superficie de la muestra, ocurrirán una serie de reacciones debido a la interacción del gas a detectar junto con los oxígenos adsorbidos (Jácome Martínez, 2024). Las reacciones que ocurren dependen de si el gas es reductor u oxidante, para el caso de la acetona al ser un gas reductor, este va a reaccionar con los iones de oxígeno adsorbidos liberando cierta cantidad de electrones, los cuales se acumularán nuevamente sobre la superficie del material provocando una reducción en la zona de acumulación de huecos (mayor presencia de electrones), a continuación, se muestran las reacciones presentes con la interacción de acetona-iones de oxígeno (Jácome Martínez, 2024).



El efecto de esta reacción en la superficie de la muestra da lugar a una menor cantidad de huecos, por lo tanto, la conductividad disminuirá, mientras que la resistencia aumentará. Las reacciones mencionadas con anterioridad entre la acetona con los iones de oxígeno en la superficie liberan  $CO_2$  (forma gaseosa) y  $H_2O$ , así como los electrones mencionados con anterioridad los cuales regresan a la superficie de la muestra provocando el cambio en la resistencia eléctrica para obtener su respuesta como sensor. La reacción que contiene al ion  $O^-$  es la más usada como aplicación en sensores de gases ( $100 < T < 300^\circ C$ ) debido a que el ion  $O^-$  es el más reactivo (Jácome Martínez, 2024), (Gurlo, 2006).



## 2.8 Películas de óxido de cobre obtenidas por técnicas basadas en solución usadas como sensores de vapores de acetona

Los óxidos metálicos semiconductores han tenido una popularidad en su uso como sensores de gases, para la detección y monitoreo de gases peligrosos en los procesos de control industriales, diagnósticos médicos e industrias de agricultura. Uno de los grandes candidatos es el óxido de cobre por ser un semiconductor tipo-p, así como a sus diferentes aplicaciones comerciales, en la literatura se recomienda su uso como capa sensible para controlar gases nocivos y combustibles (Eranna, G. 2012), (Moumen, et al. 2018). Respecto a la utilización de este óxido semiconductor se tiene el trabajo de Ghosh, *et al.* (2017) en donde investigaron las características de detección de etanol, metanol, acetona y propanol-2 en películas delgadas de CuO depositadas sobre sustratos de cuarzo por la técnica de síntesis química húmeda, como solución precursora utilizaron 0.025 mol de acetato de cobre (II) monohidratado ( $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) con un 99% de pureza, 0.025 mol de monoetilamina y 4 ml de (poli) etilenglicol, la solución fue agitada durante 45 min a 70°C, la concentración de la solución precursora final fue de 0.25 M. Para el depósito de las películas delgadas utilizaron una unidad de recubrimiento por rotación a una velocidad de 3000 rpm durante 20 s, una vez que se depositó un primer recubrimiento las películas se calentaron a 300°C durante 5 min para eliminar los restos orgánicos (proceso repetido 15 veces), después del recubrimiento final, las películas se calentaron a una temperatura de 600°C durante 1 hora en aire para su cristalización. Mediante XRD confirmaron la formación de CuO así como un tamaño promedio de grano estimado en 45 nm, en cuanto al espesor de las películas fue reportado en 360 nm con una morfología porosa para el CuO. Una vez caracterizadas las películas delgadas estudiaron las características como sensor, la cámara de sensor se mantuvo a una temperatura entre 200 - 300°C, posterior a eso ingresaron aire hasta que la resistencia del elemento sensor se estabilizará. Inyectaron por medio de microjeringas el gas de prueba (acetona) a una concentración entre 50 - 300 ppm, la concentración fue estimada debido a que se conocía el volumen del líquido



y la cámara estática. El líquido inyectado, se evaporó inmediatamente debido a la temperatura de la cámara, lo que permitió obtener un aumento en la resistencia del sensor debido a cada inyección del gas de prueba (la resistencia se mantuvo entre 100 k $\Omega$  y 1 M $\Omega$ ). En cuanto a la respuesta del sensor S(%) usaron la relación  $S(\%) = \frac{R_g - R_a}{R_a}$ , en donde obtuvieron diferentes respuestas variando la temperatura de la cámara 200°C, 225°C, 250°C, 275°C y 300°C, el valor de máxima respuesta lo reportaron a una temperatura de 225°C el cual fue superior a 125 (%), reportaron que al incrementar la temperatura la respuesta del sensor fue disminuyendo. El valor máximo del tiempo de respuesta ( $t_r$ ) fue de 32 s a una temperatura de 200°C, a medida que la temperatura aumentaba este tiempo de respuesta disminuía hasta un valor mínimo de 14 s (300°C), mientras que para el tiempo de recuperación ( $t_R$ ) reportaron un valor de 284 s a una temperatura de 200°C, al incrementar la temperatura este tiempo de respuesta disminuyó hasta 199 s (300°C), por lo que concluyeron que las películas delgadas de CuO reportadas, presentaban una temperatura óptima reducida para la detección de gases, una respuesta mejorada y una buena estabilidad.

En 2019 Moumen, *et al.* investigaron las aplicaciones en sensores de gases y celdas solares en películas delgadas de CuO depositadas por la técnica de spray pirolisis sobre sustratos de vidrio, como solución precursora utilizaron cloruro de cobre CuCl<sub>2</sub> (como fuente de cobre) previamente calentada a una temperatura específica. La temperatura de depósito fue variada entre 300 – 375°C utilizando aire como gas portador durante 20 min. Mediante XRD estudiaron la estructura, identificación de fase y cristalización de las muestras obtenidas, observaron picos característicos de CuO a las diferentes temperaturas de depósito en el rango de 35.61 – 38.69 ( $2\theta$ ), mientras que el tamaño de grano obtuvo una mejora al incrementar la temperatura entre 17.36 – 22.52 nm, debido a la cristalinidad del CuO obtuvieron un valor de energía de banda prohibida más óptimo (1.53 eV) a medida que la temperatura de depósito aumentaba. Se estudiaron las características como sensor de acetona de las películas previamente caracterizadas, la



cámara de sensor de gas se mantuvo a una temperatura fija de 300°C (compuesta de electrodos para contacto eléctrico, electrodo para calentamiento y sustrato de alúmina para deposición de CuO), como atmosfera se reporto aire sintético y un voltaje fijo de 5V, no fue reportada la forma de ingresar el gas de prueba a la cámara, sin embargo, la concentración que utilizaron fue de 16 ppm. En cuanto a la respuesta del sensor  $S(\%)$  usaron la relación  $S(\%) = \frac{R_g - R_a}{R_a} \cdot 100$ , en donde obtuvieron una respuesta del 33% a una temperatura de 300°C con tiempos de respuesta y recuperación de 160 s y 360 s respectivamente.

A finales del mismo año Cretu, *et al.* (2019) estudiaron las propiedades de detección de sensores de gases en películas nanoestructuradas de CuO/Cu<sub>2</sub>O depositadas por la técnica de síntesis química (SCS) y tratamiento térmico en bajo vacío sobre sustratos de vidrio de 76 mm x 25 mm x 1mm. La solución precursora utilizada consistía de tiosulfato de cobre como precursor catiónico, 1M e sulfato de cobre pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) y 1 M de tiosulfato de sodio pentahidratado (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) a una temperatura de 80°C, el sustrato de vidrio fue sumergido verticalmente en las soluciones utilizando un sistema de depósito casero desarrollado para las técnicas químicas SCS. Tras el depósito químico las películas fueron enjuagadas en agua desionizada y secadas con corriente de aire caliente (150°C) durante 1 min. Posterior al depósito las películas fueron sometidas a tratamientos RTA a diferentes temperaturas, 400, 450, 525, 575, 600, 675 y 725°C en vacío (10<sup>-5</sup> bar) durante 60 s. Mediante las técnicas de XRD y SEM estudiaron la morfología y la estructura de las películas previamente tratadas en RTA, observaron que las películas tratadas a una temperatura de 400 y 525°C presentan una combinación de fases Cu<sub>2</sub>O + CuO, mientras que a mayores temperaturas (hasta 725°C) reportan la fase estable CuO, en cuanto al tamaño de grano observaron un incremento de 100 – 200 nm al aumentar la temperatura en el rango de 525 – 650°C. Se estudiaron las características como sensor de acetona de las películas nanoestructuradas previamente tratadas bajo tratamiento RTA, la cámara de sensor se





mantuvo a una temperatura entre 250 – 400°C con una atmosfera de aire, no fue reportada la forma de ingresar el gas de prueba (acetona) a la cámara, sin embargo, la concentración que utilizarón fue de 100 ppm. En cuanto a la respuesta del sensor S(%) usaron la relación  $S(\%) = \frac{R_g - R_a}{R_a} \cdot 100$ , en donde observaron que a una temperatura de 250°C no se registraba una respuesta como sensor de acetona. La mayor respuesta de gas fue observada para la muestra trata a  $T_{RTA} = 625^\circ\text{C}$  con una respuesta del 40% operando a una temperatura de 300°C (temperatura de cámara), a su vez, las muestras tratadas a  $T_{RTA} = 575^\circ\text{C}$  también mostraron una respuesta del 30% a una temperatura de 250°C, sin embargo, reportaron que las muestras tratadas entre 450 – 750°C no responden al vapor se acetona. En cuanto al tiempo de respuesta obtuvieron un valor de  $t_r = 5.68$  s, mientras que el tiempo de recuperación fue de  $t_R = 17$  s, finalmente concluyeron que es posible controlar la sensibilidad del sensor realizando tratamientos térmicos rapidos a temperaturas especificas.

En 2021 Bhowmick, *et al.* (2021) estudiaron el uso de la ecuación general de difusión de gases para predecir la variación de la respuesta como sensor para vapores de etanol y acetona en películas delgadas de CuO depositadas por el método químico húmedo sobre sustratos de vidrio (1 cm x 1 cm x 0.1 cm), como solución precursora utilizaron acetato de cobre (II) monohidratado ( $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 99% pza) disuelto en 2 metoxietanol y calentado a 60°C, posteriormente añadieron 0.0025 mol de monoetanolamina y nuevamente calentaron durante 1 hora, la concentración final que obtuvieron fue de 0.25 M. El deposito lo realizaron utilizando una unidad de recubrimiento por centrifugación (SCU Apex) manteniendo una revolución de 3000 rpm durante 20 s, una vez terminado el deposito las películas fueron calentadas a una temperatura final de 600°C. Mediante XRD reportaron los picos indexados a la fase monoclinica de CuO, la cual confirmo una estructura cristalina, así como una ausencia de la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$ . El tamaño de partícula fue de 240 nm, reportaron que debería impedir la respuesta de detección de gases, pero la presencia de mesoporos permiten una



excelente difusión de los gases de prueba mejorando la respuesta como sensor, en cuanto a las propiedades morfológicas obtuvieron un espesor entre 120 nm y 288 nm, mientras que para el valor de la energía de banda prohibida fue reportado en 1.8 eV. . Se estudiaron las características como sensor de acetona de las películas delgadas previamente obtenidas, la cámara de detección del sensor se mantuvo a una temperatura de 200 - 300°C equipada con un ventilador para el proceso de recuperación. La estabilidad de la resistencia de base del sensor se obtuvo mediante la detección estática, tras lo cuál inyectaron el gas de prueba dentro de la cámara para registrar el cambio de la resistencia, no reportan el método utilizado para ingresar el gas de prueba, sin embargo, la concentración que utilizarón fue de 25 – 300 ppm. En cuanto a la respuesta del sensor  $S(\%)$  usaron la relación  $S(\%) = \frac{R_g - R_a}{R_a}$ , en donde observaron un cambio en la respuesta debido al cambio de temperatura de la cámara y el espesor de las películas, para un espesor de 240 nm obtuvieron la mayor respuesta en cuanto al vapor de acetona del 168% a una temperatura 300°C (temperatura de la cámara), a diferencia del resto de espesores en donde la respuesta fue menor al 80% para temperaturas inferiores a 300°C. En cuanto al tiempo de respuesta obtuvieron un valor de 2.0 s a una concentración de 25 ppm, observaron que al aumentar el valor de la concentración el tiempo de respuesta disminuía hasta alcanzar un valor de 1.10 s.

Dos años después Keerthana, *et al.* (2023) diseñaron sensores de gas basados en óxido de cobre (CuO) mediante spray pirólisis por pulverización en nebulizador sobre sustratos de vidrio utilizando diferentes precursores catiónicos (distancia de 5 cm entre el sustrato de vidrio y la boquilla), como solución precursora utilizaron nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y acetato de cobre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a una temperatura de 350°C para obtener una solución acuosa de 0.15 M. Mediante XRD reportaron la fase de CuO en dos picos predominantes a 35° y 38° correspondientes a los planos de reflexión (-111) y (111), las películas previamente depositadas presentaron una tendencia policristalina y una estructura monoclinica





correspondiente a la fase tenorita para el CuO, en cuanto al tamaño de grano reportado, se encuentra en el rango de 15 nm y 36 nm. Las propiedades ópticas se realizaron mediante UV-Vis, en donde se reportó una fuerte absorbancia en la región visible cuando la longitud de onda incrementaba, a su vez, observaron que para cantidades más altas en la solución precursora se obtenía una mayor absorbancia. La energía de banda prohibida para las películas de CuO se determinó mediante la relación de Tauc  $((\alpha h\nu)^2)$  reportando un valor entre 1.5 – 1.9 eV, dichas variaciones las atribuyeron al tamaño de cristal, degeneración del semiconductor y a la presencia de defectos. Se estudiaron las características como sensor de acetona de las películas previamente obtenidas, para conseguir las propiedades de detección, colocaron pasta de plata en ambos extremos de las muestras para poder establecer contactos ómicos. Las muestras fueron colocadas sobre una cámara de detección de gases a temperatura ambiente en una atmósfera de aire, para la inyección del gas portador utilizaron jeringas de 10 ml, a una concentración de 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm y 100 ppm. En cuanto a la respuesta del sensor  $S(\%)$  usaron la relación  $S(\%) = \frac{R_g}{R_a}$  reportando una respuesta máxima por encima de 1.1 ( $R_g/R_a$ ) a temperatura ambiente a dichas concentraciones, mientras que para el tiempo de respuesta/recuperación se reportó un valor de  $t_r = 16$  s y  $t_R = 47$  s respectivamente.

Jácome Martínez, *et al.* (2024) estudiaron la respuesta sensora de películas de CuO a vapores de acetona variando el espesor. La técnica empleada para la obtención de las películas fue recubrimiento por inmersión con una velocidad de retirada de 8 cm/min a una temperatura ambiente, como solución precursora utilizaron 1.0 mol acetato de cobre como fuente metálica, metanol (a diferentes contenidos molares 72, 54 y 36), 1.64 mol ácido láctico, 0.4 mol glicerol y 1.0 mol de trietilamina. Posterior al depósito de cada capa, la película se secó a 250°C durante 5 min controlando una variación de temperatura de  $\pm 5^\circ\text{C}$ , una vez terminado el número total de capas (2 y 31 capas por muestra), las películas se sintetizaron a 450°C durante 1 hora al aire. En total



depositaron tres series de películas a diferentes molaridades, serie A (0.311 M), serie B (0.403 M) y serie C (0.572 M). Mediante XRD estudiaron las propiedades estructurales de las tres series de películas realizadas, reportando únicamente la fase tenorita (CuO) y descartando la presencia de Cu o Cu<sub>2</sub>O. Los picos de difracción asociados a los planos correspondientes tendían a ser mas intensos a medida que el espesor de las películas incrementaba, en cuanto al tamaño medio de los cristales se reporto un valor prácticamente constante  $16.5 \pm 1$  nm a medida que el espesor aumentaba, debido a esto, el aumento de la intensidad de los picos de difracción dependía de la cantidad de material en la película y no a una mejora de su calidad cristalina. En cuanto a las propiedades ópticas se observaron efectos de interferencia en los patrones de transmitancia debido al espesor de las películas (mayor espesor), para el cálculo de la energía de banda prohibida se utilizo el método de Tauc  $((\alpha h\nu)^{1/2})$  reportando un valor de 1.25, 1.30 y 1.27 eV para las correspondientes series. Se estudiaron las características como sensor de acetona de las películas previamente obtenidas, para eso cortaron películas de 1.0 cm x 2.6 cm en las cuales se evaporaron contactos de indio de ambos lados de la muestra, en cuanto a la mediciones de resistencia utilizadas sin y con la presencia del gas de prueba se registraron entre 100  $\Omega$  a 1 G $\Omega$ . La temperatura de la cámara fue fijada a 300°C, inicialmente sometida a vacío para posteriormente introducir aire hasta tener una atmosfera estable, una vez realizado esto, ingresaron el gas de prueba (acetona) mediante jeringas cada 100 s a una concentración en el rango de 1 – 2000 ppm para las tres series de películas. En cuanto a la respuesta del sensor  $S(\%)$  usaron la relación  $S(\%) = \frac{R_g}{R_a}$  reportando valores más altos de respuesta al incrementar el espesor de las películas, manteniendo un cambio considerable en el rango de 1 – 500 ppm, para la serie A obtuvieron una respuesta de 1.08 a 5.63, para la serie B una respuesta de 1.04 – 6.61 y finalmente para la serie C una respuesta de 1.07 – 7.47, así mismo, determinaron el tiempo de respuesta, medido desde que se inyecta la concentración hasta que alcanza el 90% de  $R_g$ , para 1 ppm y 100 ppm, dando un valor de 42 s.

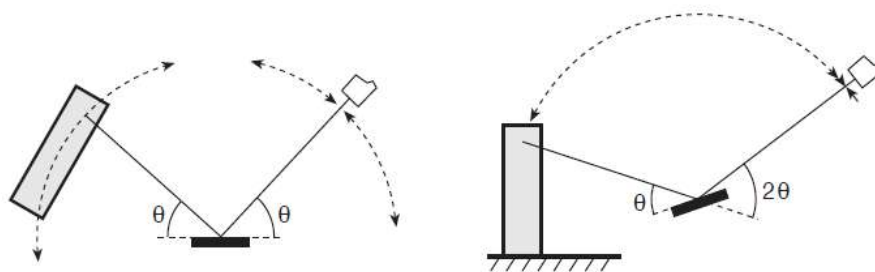
**Tabla 2.2:** Comparación de las investigaciones realizadas en el estudio del óxido de cobre en su aplicación como sensor de vapor de acetona

| Autor y año                          | Síntesis   | Morfología  | Concentración ppm y temperatura        | Respuesta $R_g/R_a$  |
|--------------------------------------|--|---|--|--|
| <b>Ghosh et al. (2017)</b>           | Síntesis química húmeda<br>Solución: 0.025 mol $(\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , 0.025 mol de monoetilamina y 4 ml de (poli) etilenglicol.  | Películas delgadas de CuO<br>Tamaño de grano: 45 nm<br>Espesor: 360 nm                  | 50 – 300 ppm<br>$T$ : 200 – 300°C      | S(%): 125% a 225°C<br>$t_r$ : 32 s, $t_R$ : 284 s                              |
| <b>Moumen et al. (2019)</b>          | Spray pirolisis<br>Solución: $\text{CuCl}_2$   | Películas delgadas de CuO<br>Tamaño de grano: 17.36 – 22.52 nm                          | 16 ppm<br>$T$ : 300°C                  | S(%): 33% a 300°C<br>$t_r$ : 160 s, $t_R$ : 360 s                              |
| <b>Cretu, et al. (2019)</b>          | Técnica de síntesis química<br>Solución: tiosulfato de cobre 1M de $(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ y 1 M de $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .                                | Películas nanoestructuradas de CuO/Cu <sub>2</sub> O<br>Tamaño de grano: 100 – 200 nm   | 100 ppm<br>$T$ : 250 - 400°C           | S(%): 40% a 300°C<br>$t_r$ : 5.68 s, $t_R$ : 17 s                              |
| <b>Bhowmick et al (2021)</b>         | Síntesis química húmeda<br>Solución: $(\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ; 99% pza) disuelto en 2 metoxietanol  | Películas delgadas de CuO<br>Tamaño de grano: 240 nm<br>Espesor: 120 – 288 nm           | 25 - 300 ppm<br>$T$ : 200 - 300°C      | S(%): 168% a 300°C<br>$t_r$ : 1.10 s   |
| <b>Keerthana et al. (2023)</b>       | Spray pirolisis por pulverización en nebulizador<br>Solución: $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ y $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ | Películas delgadas de CuO<br>Tamaño de grano: 15-36 nm<br>Espesor: 120 – 288 nm         | 25, 50, 75 y 100 ppm<br>$T$ : ambiente | S(%): 1.1<br>$t_r$ : 16 s, $t_R$ : 47 s  |
| <b>Jácome Martínez et al. (2024)</b> | Recubrimiento por inmersión<br>Solución: 1.0 mol acetato de cobre 1.64 mol ácido láctico, 0.4 mol glicerol y 1.0 mol de trietilamina.  | Películas delgadas de CuO<br>Tamaño de grano: $16.5 \pm 1$ nm<br>Espesor (máx): 1672 nm | 1 - 200 ppm<br>$T$ : 300°C             | S(%)A: 1.08 a 5.63<br>S(%)B: 1.04 a 6.61<br>S(%)C: 1.07 a 7.47<br>$t_r$ : 42 s |

## 2.9 Técnicas de caracterización

### 2.9.1 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X es de las más importantes para estudiar la estructura cristalina de las películas, en una muestra policristalina permite identificar las fases cristalinas debido a que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico, además de la fase, nos permite identificar la orientación del cristal, el tamaño de grano promedio, la cristalinidad y los defectos de los cristales (Castillo D.N et al, 2024 ). Los elementos comunes en cualquier equipo de difracción incluyen una fuente de radiación X, un sistema de enfoque, colimación, selección, filtración, etc. La longitud de onda de los rayos X usada para difracción está en la región de 1 angstrom, la cual es comparable con el rango del espaciado interatómico de un cristal (He, 2009). La producción del haz se basa en la colisión de electrones contra un metal desplazando uno de los electrones internos, este deja un hueco en la capa que ocupa inmediatamente otro electrón de la capa energética superior, en la figura 2.6 se puede observar un difractómetro de rayos X con geometría Bragg-Brentano (Faraldos, M & Goberna, C., 2021).



**Figura 2.6.** Difractómetro de rayos X con geometría Bragg-Brentano (Faraldos, M & Goberna, C., 2021).

Cuando un haz monocromático de rayos X golpea una muestra, además de que ocurre la absorción y otros fenómenos físicos, se genera una dispersión de rayos X con la misma longitud de onda del haz incidente, a este tipo de dispersión usualmente se le nombra dispersión elástica o dispersión coherente (He, 2009).



Las intensidades de los rayos X dispersados forman un patrón de difracción específico que está determinado por la estructura que tenga la muestra a estudiar. El pico de difracción se puede observar cuando la condición de Bragg se satisface, la cual establece que:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [3]$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $n$  es un número entero,  $d$  es la distancia entre cada plano de cristal adyacente y  $\theta$  es el ángulo de Bragg para el cual se observa el pico de difracción, en pocas palabras esta última ecuación predice para una longitud de onda particular y un cristal cúbico particular, los ángulos a los que puede producirse la difracción (posición de los picos) (Faraldos, M & Goberna, C., 2021). Para la difracción el valor más pequeño es cuando se considera  $n = 1$ , el caso  $n = 0$  representa un haz difractado en la misma dirección que el haz transmitido por lo tanto no puede observarse (Stock & Stock, 2014). La intensidad de los picos es la segunda característica fundamental de un diagrama de difracción, usualmente se le asigna un valor de 100 al pico más intenso y el resto se reescala respecto a este, de esta manera se puede calcular las intensidades relativas de cada uno. La determinación del tamaño de cristal se basa principalmente en que tan estrechos están los picos obtenidos en el difractograma. El método más habitual para estimar el tamaño de cristal a partir de las anchuras de los picos de difracción es usando el método de Scherrer, que se basa en la ecuación siguiente (Faraldos, M & Goberna, C., 2021):

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad [4]$$

donde  $D$  es el tamaño de cristal,  $k$  la constante de Scherrer que se encuentra en el rango de  $0.8 < k < 1.1$ ,  $\lambda$  la longitud de onda monocromática empleada y  $\beta$  es la anchura del pico medido en radianes (Faraldos, M & Goberna, C., 2021). Cuando utilizamos un solo pico para el cálculo de  $D$  se elige el pico entre  $30^\circ$  y  $50^\circ$ , ya que para ángulos mayores se produce una disminución de la intensidad y ensanchamiento del pico.

### 2.9.2 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis nos ayuda a determinar las propiedades ópticas de la muestra, que involucran fenómenos que surgen de la interacción de la luz con el material, tales como, la reflexión, la absorción y la transmisión. Uno de los requisitos que se requieren es que la muestra pueda absorber en la región UV-Vis. Cuando un material es irradiado con radiación electromagnética, parte de la energía es absorbida por los átomos/moléculas del material, debido a esto, pasan de un estado de más baja energía a un estado de mayor energía (estado excitado) (Faraldos, M & Goberna, C., 2021). La energía total de una molécula se puede considerar como una suma de cuatro componentes.

$$E_{total} = E_{electrónica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} + E_{cinética} \quad [6]$$

La muestra no solamente absorbe, también puede transmitir, reflejar o dispersar la radiación incidente, la transmisión supone que la radiación no absorbida atraviese la muestra sin sufrir cambios, mientras que la dispersión sucede cuando un fotón es absorbido e inmediatamente reemitido en todas direcciones, en la figura 2.7 se puede observar el comportamiento de la radiación con la materia de forma resumida (Faraldos, M & Goberna, C., 2021).

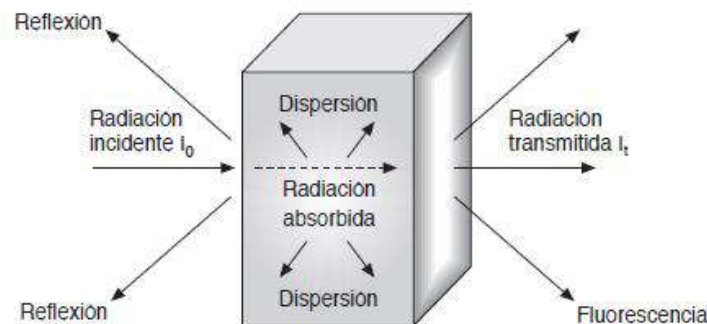


Figura 2.7. Interacción de la radiación y la materia (Faraldos, M & Goberna, C., 2021).



En cuanto a la instrumentación, los componentes espectroscópicos más relevantes de un equipo UV-Vis son la fuente de energía estable, selectro de longitud de onda, recipiente de muestra, detector de radiación y un dispositivo de procesamiento y lectura de señales, dichos componentes se puede resumir en la figura 2.8 (Faraldos, M & Goberna, C., 2021). Además de los componentes básicos se utilizan una serie de lentes y espejos dentro del equipo que dirigen y focalizan el haz desde la fuente hasta el dector, además, un equipo de UV-Vis cuenta también con ciertos accesorios para experimentos en especifico, como lo es para la reflectancia especular, la cuál se utiliza en materiales que presentan superficies lisas y pulidas.



**Figura 2.8.** Esquema de los componentes más básicos de los equipos de UV-Vis (Faraldos, M & Goberna, C., 2021).

La fuente de energía estable debe generar un haz de potencia suficiente para que pueda realizar una detección y medición con facilidad, además de que la potencia de salida debe ser estable. Las lámparas utilizadas en el equipo de UV-Vis están compuestas de tungsteno-halógeno o deuterio, en cuanto a las lámparas de tungsteno tiene una aplicación importante en la región del espectro visible además de tolerar altas temperaturas de operación, mientras que las lámparas de deuterio son utilizadas más a menudo por debajo de los 330 nm en donde se trabaja con un espectro continuo en la región ultravioleta (Faraldos, M & Goberna, C., 2021). El comportamiento físico y matemático de los resultados se puede basar en las leyes de la espectrofotometría, en donde se consideran procesos de absorción, dichas leyes fundamentales son: ley de Bouguer y Lambert (1729) y ley de Beer (1852) (Faraldos, M & Goberna, C., 2021).



La ley de Bouguer y Lamber establece que la energía transmitida en un medio es proporcional a la potencia radiante incidente

$$T = \frac{P}{P_0} \quad [7]$$

donde  $T$  representa la transmitancia, por otro lado, también establece que en un medio transparente, cada capa de igual espesor absorbe una fracción igual de luz incidente, en forma exponencial se puede expresar como (Faraldos, M & Goberna, C., 2021):

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-al}$$

donde  $a$  es la absortividad del medio y  $l$  es el espesor de la capa, si se introduce la absorbancia  $A$ , esta expresión la podemos expresar como:

$$- \log_{10} T = a \cdot l = \log_{10} \left( \frac{P_0}{P} \right) \quad [8]$$

En cuanto a la ley de Beer, nos permite relacionar la absorción de la radiación incidente y la concentración de material absorbente ( $c$ ), por lo tanto, la relación entre la ley de Bouguer y Lamber con la ley de Beer se le conoce como la ley fundamental de la espectrofotometría dada por la siguiente relación (Charlotte, G.H. & Threfall, T.L., 1992):

$$A = a \cdot l \cdot c = - \log_{10} T \quad [9]$$

Para poder calcular la banda prohibida  $E_g$  de un semiconductor, se puede utilizar el método de Tauc UV-Vis (gráfica de Tauc), el cual consiste en estimar  $E_g$  por medio de datos experimentales que estén relacionado con el coeficiente de absorción (Harynski et al., 2022). La expresión que nos permite determinarlo es la siguiente

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad [10]$$



donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda,  $h$  la constante de Planck,  $E_g$  es la banda prohibida,  $\nu$  la frecuencia y  $n$  es el exponente Tauc (Harynski et al., 2022). El coeficiente de Tauc se escoge dependiendo si el material presenta una banda prohibida directa o indirecta, algunos valores reportados son los siguiente;  $n = 1/2$  para directa (permitida),  $n = 3/2$  para directa (prohibida),  $n = 2$  para indirecta (permitida) y  $n = 3$  para indirecta (prohibida). En la practica el método incluye una grafica de  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  vs  $h\nu$ , en el rango deseado, de esta forma se puede obtener una aproximación por medio de una tendencia lineal al valor de  $E_g$  (Harynski et al., 2022).

### 2.9.3 Perfilometría mecánica

La perfilometría es una técnica utilizada para la medición de la rugosidad y espesor de una muestra, dependiendo de las características del sistema, se puede o no estar en contacto con la muestra durante la medición. La perfilometría en el enfoque mecánico, principalmente consiste en barrer la superficie de la muestra de forma precisa con la ayuda de una punta móvil que entra en contacto con la misma, que permite medir con precisión en el rango de  $50 \text{ \AA} - 131 \mu\text{m}$  (Chang et al., 2000). Los componentes principales de un perfilometro marca DEKTAK IIA el cual es usado en el equipo de trabajo constan de un monitor externo, un monitor principal, un teclado física, nivelación y rudedda, video cámara, perilla de enfoque, aguja principal y una superficie donde colocar la muestra (Chang et al., 2000). La punta móvil aplica una fuerza constante durante una distancia establecida sobre la muestra, las variaciones de superficie hacen que el lápiz se traslade de forma vertical, esto produce una señal analógica proporcional al cambio de posición que se convierte en formato digital mediante un convertidor analógico integrado, de esta forma, se pueden visualizar, manipular y medir los resultados obtenidos por el perfilometro (Sitek P.S., 2024).



### 3. Justificación, hipótesis y objetivos

El uso de sensores de vapores orgánicos en el monitoreo de la contaminación, diagnóstico de enfermedades y en el monitoreo de gases tóxicos y peligrosos va en aumento (Rydosz, 2018). Los diferentes métodos y materiales que existen en la fabricación de estos dispositivos, aún requieren ser optimizados para incrementar su sensibilidad. En los últimos 60 años se han estudiado algunos de los mecanismos de detección de gases considerando principalmente óxidos metálicos semiconductores tipo-n, debido a los pocos que presentan conductividad tipo p. En especial los óxidos metálicos presentan ventajas tales como la portabilidad, durabilidad, preparación controlable y bajo consumo de energía en comparación con otro tipo de sensores basados en electrolito líquido y combustión catalítica (Mahan et al, 2022). Por otra parte, en los últimos años se ha prestado gran atención al CuO (óxido de cobre II), debido a su alta estabilidad química y que el cobre se encuentra de manera relativamente abundante en la naturaleza, aunado a sus otras propiedades optoelectrónicas, catalíticas y antibacterianas (Rydosz, 2018). El CuO en película delgada, ofrece una excelente alternativa, debido a que se puede obtener a partir de técnicas de bajo consumo energético, lo que lleva a un menor costo de fabricación. Por tal motivo, la presente investigación se enfoca en obtener películas delgadas de CuO a partir de películas de Cu<sub>2</sub>O depositadas por spray pirolisis, mediante tratamientos RTA para su aplicación como sensor de vapores de acetona.

#### 3.1 Hipótesis

Tratamientos RTA en películas delgadas constituidas de nanocristales de Cu<sub>2</sub>O permitirán obtener películas constituidas solamente de la fase más estable, CuO. Así también, este tipo de tratamiento modificará la morfología superficial de las películas y su calidad cristalina, teniendo efecto en su respuesta sensora.



### 3.2 Objetivos

a. Objetivo general:

Transformar mediante tratamientos RTA películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenidas por la técnica de spray pirólisis a  $\text{CuO}$ , para su aplicación como sensor de vapores de acetona.

b. Objetivos específicos

- Obtener películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  por la técnica de spray pirólisis depositadas sobre sustratos de vidrio, a partir de soluciones precursoras usando nitrato de cobre y dietanolamina (DEA) como agente reductor.
- Obtener películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a una concentración de 0.25 M de DEA y a una temperatura de depósito de  $280^\circ\text{C}$ .
- Obtener películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de espesor constante.
- Obtener películas de  $\text{CuO}$  mediante tratamientos RTA a partir de las películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , bajo atmósfera controlada.
- Evaluar las películas de  $\text{CuO}$  como sensor de vapores de acetona en el rango de 50 a 1500 ppm, mediante cambios de resistencia eléctrica.



## 4. Metodología

### 4.1 Depósito de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{O}$

Para la obtención de las películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se hará uso de soluciones precursoras previamente estudiadas en donde se desarrollará el trabajo de tesis propuesto, así como las medidas de seguridad y procedimientos de laboratorio que se presentan en la literatura de trabajos anteriores realizados por el grupo de trabajo (Reygadas, 2021), (Reygadas et al., 2022).

#### 4.1.1 Limpieza de sustratos de vidrio

Uno de los puntos más importantes para la obtención de las películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  es la limpieza de los sustratos de vidrio, para esto, se llevaron a cabo dos procedimientos consecutivos: el desengrasado y el ataque químico de los sustratos. A continuación, se describen ambos procesos de manera más específica (Reygadas, 2021).

1. Se utilizaron sustratos de vidrio marca Velab (R) de los cuales se seleccionaron de tal manera de que ninguno presentara algún rayon o defecto sobre su borde y superficie.
2. Los sustratos seleccionados se lavaron manualmente con el uso de una esponja suave y jabón Alconox durante 5 min, posteriormente se enjuagaron con agua destilada y fueron colocados sobre cajas Coplin de forma vertical.
3. Una vez que se colocaron todos los sustratos previamente lavados, la caja Coplin fue llenada con una solución de mezcla cromica hasta cubrilos por completo (realizada en el grupo de trabajo - desengrasado). Los sustratos permanecieron sumergidos durante 24 horas.
4. Los sustratos fueron retirados de las cajas Coplin y enjuagados nuevamente con agua destilada, para quitar los residuos de la mezcla cromica.



5. Los sustratos fueron colocados dentro de vasos de precipitado de tal forma que su superficie no interactuara con la superficie de otro sustrato, se colocó una solución de  $\text{HNO}_3$  para un ataque químico durante 3 horas, a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$
6. Posteriormente se colocaron a temperatura ambiente para ser enjuagados nuevamente con agua destilada y almacenados en frascos con etanol para su posterior uso.

#### **4.1.2 Limpieza de sustrato de vidrio previo al depósito**

Antes de cada depósito se realizó una segunda limpieza de sustrato (propuesto por el equipo de trabajo), de esta manera se eliminaron algunas posibles imperfecciones presentes en la superficie, dando lugar a una mejor adherencia de la solución precursora para la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . A continuación, se describen los pasos realizados.

1. De los sustratos de vidrio almacenados en frascos de etanol, se escogieron los que presentaron una superficie sin manchas o imperfecciones a simple vista.
2. Los sustratos de vidrio seleccionados fueron lavados mediante una esponja y jabón Alconox durante 5 min, posteriormente fueron enjuagados con agua destilada y colocados dentro de un vaso de precipitado.
3. Se agregó agua y jabón Alconox dentro del vaso de precipitado para posteriormente colocarlo en un sonicador con agua potable durante 20 min.
4. Posteriormente, los sustratos de vidrio se enjuagaron con agua destilada y fueron secados haciendo uso de aire seco.

Una vez que se realizó la limpieza de los sustratos de vidrio, previo a cada depósito fueron cortados en tamaños maleables con una punta de diamante, los tamaños escogidos fueron de 2.5 cm X 2.5 cm.



#### 4.1.2 Preparación de la solución precursora con dietanolamina (DEA)

La técnica de depósito requiere de una solución precursora previamente preparada a partir de una solución madre de nitrato de cobre hidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ ) a 0.5M y dietanolamina ( $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  -DEA) a 1M, para eso se utilizó como disolvente agua desionizada (Reygadas et al., 2022). En cuanto a las medidas de seguridad para el uso de nitrato de cobre hidratado y dietanolamina, se encuentran el no fumar o ingerir alimentos o bebidas dentro del laboratorio, utilizar vestimenta adecuada, tener un espacio limpio y seguro, uso de gafas de protección, bata de laboratorio especializada y guantes de protección química de caucho natural o latex. La temperatura a la cual se realizó la solución precursora se encontraba una temperatura regulada entre 15 – 25°C (Reygadas, 2021). Primeramente, se calcularon las diferentes concentraciones molares (M) y volúmenes (ml) de las soluciones madre a utilizar para obtener la solución precursora de 40 ml.

##### a) Solución madre de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Para la obtención de la solución madre de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 0.5 M, se realizaron primeramente una serie de cálculos para determinar la cantidad de compuesto y volumen a utilizar.

1. A1) Se realizó el cálculo de moles  $n$  tomando en cuenta una molaridad de 0.5M y volumen de solución de 0.025 L, dando como resultado  $n = 0.0125$  moles.
2. A1) Debido a que el  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  es un compuesto sólido se calculó la masa ( $n \cdot g/mol$ ) utilizada para preparar la solución madre tomando en cuenta una masa molar de 241.60 g/mol, dando como resultado 3.02 g, este valor es el que se utilizó como referencia para la cantidad de nitrato de cobre hidratado en la preparación de la solución madre.
3. A1) En el cálculo del volumen ( $V_{1\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$ ) de esta solución madre para la formación de la solución precursora se consideró una concentración de  $C_2 = 0.04\text{M}$ ,  $V_2 = 40$  ml y  $C_{1\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$ , el cual cambiaba de acuerdo al valor de  $C_{1\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$ .





$$V_{1\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = \frac{C_{2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} V_{2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}}{C_{1\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}} \quad [11]$$

Para la preparación de la solución madre de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 0.5 M se siguió el siguiente procedimiento, utilizando los resultados previamente descritos.

1. A2) Se colocaron aproximadamente 3.02 g de nitrato de cobre hidratado dentro de un matraz volumétrico (25 ml), posteriormente se aforó a 25 ml con agua desionizada.
2. A2) Dentro del matraz volumétrico se colocó un agitador magnético, el cuál fue agitado durante 10 min a velocidad constante.
3. A2) Se filtró la solución madre de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  dentro de un vaso de precipitado haciendo uso de papel filtro para evitar la presencia de precipitados en la solución precursora.
4. A2) Se dejó expuesta a temperatura ambiente para su posterior uso en la preparación de la solución precursora.

El valor aproximado de nitrato de cobre hidratado utilizado del paso 1 A2) difiere de acuerdo con cada medición, por lo tanto, la obtención de  $V_{1\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$  cambió ligeramente.

#### **b) Solución madre de $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ -DEA**

Para la obtención de la solución madre de  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  -DEA a 1M, se realizaron primeramente una serie de cálculos para determinar la cantidad de compuesto y volumen a utilizar.

1. B1) Se realizó el cálculo de moles  $n$  tomando en cuenta una molaridad de 1M y volumen de solución de 0.025 L, dando como resultado  $n = 0.025$  moles.



2. B1) Debido a que el  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  -DEA es un compuesto líquido se calculó el volumen utilizado para preparar la solución madre tomando en cuenta una masa molar de 105.14 g/mol, dando como resultado 2.41146 ml, este valor es el que se utilizó como referencia para la cantidad de dietanolamina que se utilizara en la preparación de la solución madre.
3. B1) En el cálculo del volumen ( $V_{\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2}$ ) de esta solución madre para la formación de la solución precursora se consideró una concentración de  $C_2 = 0.25$  M,  $V_2 = 40$  ml y  $C_1 = 1$  M.

$$V_{1\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2} = \frac{C_{\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2} V_{2\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2}}{C_{1\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2}} = 10 \text{ ml} \quad [12]$$

El valor del volumen a utilizar de la solución madre de dietanolamina para la preparación de la solución precursora siempre permaneció constante en 10 ml. Para la preparación de la solución madre de  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  - DEA a 1M se siguió el siguiente procedimiento, utilizando los resultados previamente descritos.

1. B2) Haciendo uso de una pipeta digital se colocaron 2.41146 ml de DEA dentro de un matraz volumétrico (25 ml), posteriormente se aforó a 25 ml con agua desionizada.
2. B2) Dentro del matraz volumétrico se colocó un agitador magnético, el cual fue agitado a una velocidad constante durante 10 min.
3. B3) Se dejó expuesta la solución madre a temperatura ambiente para su posterior uso en la preparación de la solución precursora.

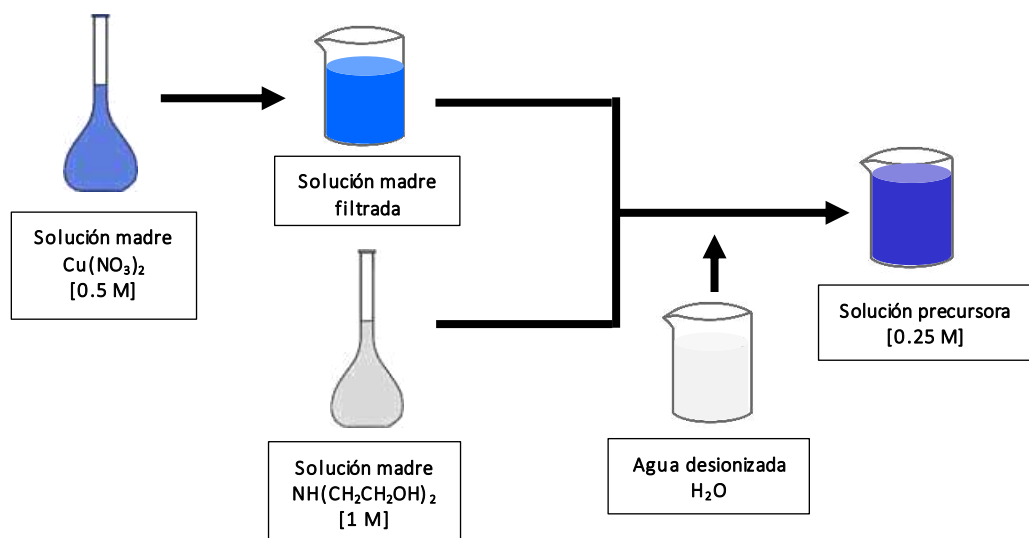
El valor 2.41 ml de DEA para la preparación de la solución madre no cambió en cada preparación, debido a que la pipeta digital nos daba el valor exacto, algo que no ocurrió en la preparación de la solución madre de nitrato de cobre hidratado, debido a que la masa fue medida en una balanza digital, la cual arrojaba valores distintos debido a la precisión del dispositivo.

### C) Solución precursora

Los valores de los respectivos volúmenes de las soluciones madre presentados con anterioridad ( $V_{1\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$  y  $V_{1\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2}$ ) fueron utilizados para la preparación de la solución precursora, cada volumen fue multiplicado por dos debido a que el frasco de la solución precursora tenía una capacidad de 80 ml, además, se añadió agua desionizada para la obtención final de la solución precursora. Para el cálculo de agua desionizada a utilizar se consideró la siguiente ecuación.

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 80 - V_{1\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} - V_{1\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2} \quad [13]$$

Posterior a esto, se añadieron los respectivos volúmenes tanto de la solución madre de nitrato de cobre hidratado, dietanolamina y agua desionizada dentro del frasco de precipitado en el siguiente orden; agua desionizada, nitrato de cobre y dietanolamina, se colocó un agitador magnético y se dejó agitando durante 15 minutos.

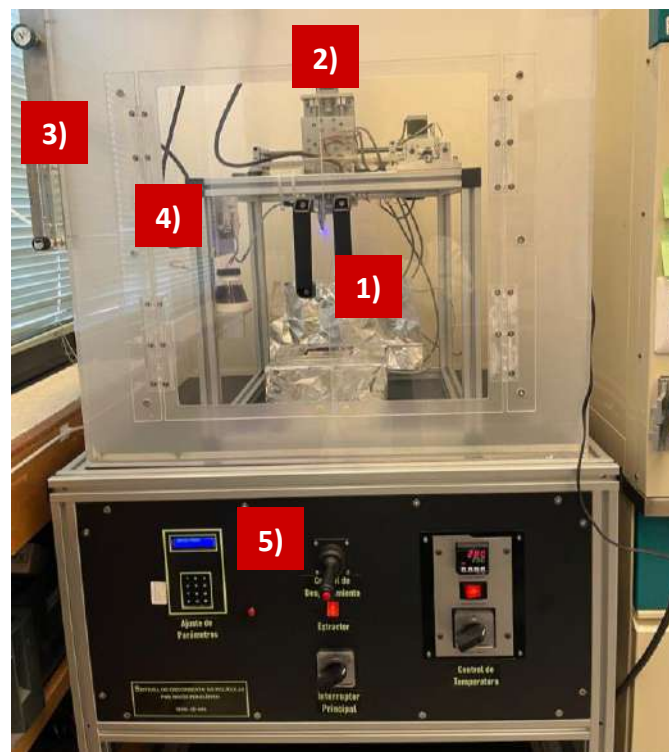


**Figura 4.1.** Diagrama ilustrativo del procedimiento descrito en la obtención de la solución precursora utilizando DEA como agente reductor.

Como medida de seguridad los compuestos  $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O})$  y  $(\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2)$  utilizados deben volver a ser almacenados únicamente en el recipiente de origen en un lugar fresco y ventilado, mantenerlo alejado de materiales orgánicos. Para la solución precursora esta fué almacenada cuidadosamente en el vaso de precipitado dentro de una cámara a temperatura ambiente previo a su uso en el dispositivo de Spray Pirólisis (Reygadas, 2021).

#### 4.1.3 Equipo de spray pirólisis

El equipo que se utilizó para la obtención de las películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se basa en la técnica de spray pirolisis diseñado y construido en el grupo de trabajo (Reygadas, 2021). El equipo está constituido por diferentes componentes que permiten su funcionamiento adecuado (Figura 4.2): (1) cámara de depósito, (2) extractor de gases, (3) el flujometro, (4) bomba peristáltica y (5) el panel de control.

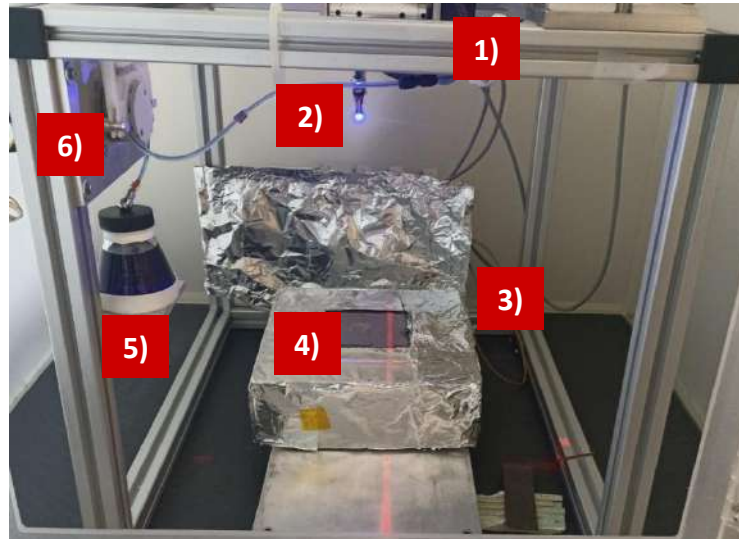


**Figura 4.2.** Equipo utilizado para la técnica de spray pirolisis, 1) cámara de depósito, 2) extractor de gases, 3) flujometro, 4) bomba peristáltica y 5) panel de control. Equipo Cinvestav unidad Querétaro.



En cuanto al interior de la cámara que es donde se lleva a cabo el depósito tenemos otros componentes: (1) el soporte de movimiento el cual tiene movilidad en dos ejes, tanto en el eje "x" como en el eje "y", (2) el aerógrafo el cual va conectado al gas portador y a la solución, (3) los termopares conectados a un controlador, (4) el baño de estaño fundido que se utiliza como el medio de transferencia de calor al sustrato, (5) base para la solución precursora, en donde se coloca la solución precursora previamente conectada a una manguera de silicona y (6) rodillos de la bomba peristáltica, la cual nos permite subir la solución precursora hasta el aerógrafo. Para el proceso de depósito se la solución precursora previamente preparada de 80 ml, 70 ml fueron colocados en un matraz de fondo, el cual fue el contenedor de nuestra solución precursora dentro del equipo de spray pirólisis.

El proceso para el depósito de las películas delgadas por la técnica de spray pirólisis consistió en seleccionar el sustrato de vidrio previamente sometido a un proceso de limpieza (reportado con anterioridad) y cortado en 2.5 cm X 2.5 cm, el cual fue expuesto a una llama de mechero bunsen el cual impregnó una capa delgada de hollín sobre la parte inferior del sustrato, es decir, en la parte que estuvo en contacto directo con el baño de estaño. Una vez realizado lo anterior, se colocó el sustrato de vidrio sobre el baño de estaño fundido, considerando que la parte que no contiene hollín se encuentra en contacto con la atmosfera (Reygadas et al., 2022), posteriormente se colocó la solución precursora en la base junto con la manguera de silicona la cual se pasó sobre los rodillos de la bomba peristáltica y se conectó directamente al aerógrafo generando una conexión solución precursora-aerógrafo. Como medidas alternativas de seguridad se utilizó equipo de protección para evitar el contacto con la piel, ojos y ropa, así como protección respiratoria con filtros combinados contra partículas, gases y vapores orgánicos (Reygadas, 2021).



**Figura 4.3.** Componentes internos de la cámara de depósito, 1) soporte de movimiento, 2) aerógrafo, 3) termopares, 4) baño de estaño, 5) base para la solución precursora y 6) rodillos de la bomba peristáltica.

#### 4.1.4 Condiciones de depósito de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{O}$

Una vez que se conecta el equipo, se activa el interruptor principal y el extractor, así como el controlador de temperatura. Se establece una temperatura de depósito fija  $T_d$ , de tal forma que el estaño es calentado por una resistencia eléctrica con una corriente de 13 A, lo cual permite pasar de su estado sólido a estado líquido, el baño de estaño estará en contacto con el sustrato de vidrio para establecer la temperatura del sustrato. La temperatura inicial  $T_i$  para cada depósito se registró a una temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$ , hasta alcanzar la temperatura de depósito deseada con incrementos de temperatura proporcionales, se monitorio el cambio de temperatura  $T_s$  durante el depósito de tal forma que la diferencia de temperatura entre el sustrato y el baño de estaño  $\Delta T$  se encontrara dentro de  $50 \pm 4^\circ\text{C}$  (Reygadas, 2021).

$$\Delta T = T_d - T_s$$

El valor de  $\Delta T$  se atribuyó principalmente a la disminución de la temperatura del sustrato debido al rocío de la solución precursora y a su vez al error en los sistemas de medida de las respectivas temperaturas  $T_s$  y  $T_d$  (Reygadas, 2021). Una vez que el sistema alcanzó la temperatura de depósito deseada ( $T_d = 280^\circ C$ ) se dejó estabilizar durante 2 min, posterior a eso se colocó el sustrato de vidrio con la capa delgada de hollín sobre el baño de estaño, se fijaron los parámetros de depósito los cuales fueron; distancia, velocidad, número de barridos, número de ciclos, tiempo de espera, amplitud en x,y,z y ángulo de rocío. En la tabla 4.1 se muestran los parámetros de depósito utilizados para la obtención de las películas de  $Cu_2O$ .

**Tabla 4.1:** Parámetros de depósito para la obtención de películas delgadas de  $Cu_2O$ .

| Parámetros de depósito |                         |
|------------------------|-------------------------|
| Distancia              | 20 cm                   |
| Velocidad              | 40 cm/min               |
| Barridos               | 10, 20, 30, 40, 50 y 60 |
| Ciclos                 | 1                       |
| Tiempo de espera       | 0                       |
| Amplitud: x,y,z        | 50, 20, manual          |
| Ángulo de rocío        | 15°                     |

Una vez que fueron fijados los parámetros de depósito, se puso en operación la bomba peristáltica a una velocidad de 50 rpm, de tal manera que permitió que la solución precursora subiera mediante la manguera de silicona hasta alcanzar el aerógrafo, una vez que la solución llegó al aerógrafo la velocidad fue reducida a 1 rpm permaneciendo constante. Posteriormente se fijó un flujo de aire seco a 5 l/min conectado previamente al aerógrafo, de esta manera, el gas portador entró en contacto con la solución precursora permitiendo el rocío de la solución sobre el sustrato de vidrio,



una vez realizado esto, se dio inicio al depósito monitoreando que el flujo de aire permaneciera constante a 5 l/min. El tiempo de depósito fue diferente de acuerdo al número de barridos de cada muestra, debido a que la cantidad de solución que se adhiere a la superficie del sustrato va en aumento a medida que el número de barridos incrementa, en la tabla 4.2 se muestran los tiempos requeridos para el depósito de películas en el rango de 10 – 60 barridos.

**Tabla 4.2:** Variación del tiempo de depósito de acuerdo al número de barridos.

| No. Barridos | 10       | 20       | 30        | 40        | 50        | 60        |
|--------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Tiempo       | 3.39 min | 7.13 min | 10.46 min | 14.19 min | 17.52 min | 21.26 min |

## 4.2 Tratamientos térmicos rápidos (RTA) posteriores al depósito de películas de Cu<sub>2</sub>O

### 4.2.1 Equipo RTA

Una vez que se obtuvieron películas delgadas de Cu<sub>2</sub>O por la técnica de spray pirólisis a diferente número de barridos, fueron sometidas a tratamientos térmicos rápidos (RTA). El equipo fue construido en el grupo de trabajo, y como tal consiste de 1) una cámara de vidrio cilíndrica soportada en una base de acero inoxidable y cubierta en la parte superior, 2) un panel de control en el cual se ingresan los parámetros del tratamiento y 3) ventiladores de enfriamiento paralelos a la cámara. Dentro de la cámara de vidrio se encuentran dos calefactores de acero (superior e inferior) cuya fuente de calor son 6 lámparas de halógeno por cada calefactor. Entre ambos calefactores tenemos dos charolas exteriores de grafito de 2.5 cm X 7.5 cm que sirven de soporte en donde se coloca la muestra y una charola de cuarzo (Saucedo et al., 2017). Por encima de la charola central de grafito se encuentra un termopar que nos permite medir la temperatura a la cual está sometida la cámara, a su vez está misma está conectada a una bomba de vacío mecánica, a una bomba turbomolecular y a un mecanismo de inyección de gases.



**Figura 4.4.** Componentes externos del equipo RTA, 1) cámara de tratamiento, 2) panel de control, 3) ventiladores de enfriamiento, 4) calefactores de acero.

Para llevar a cabo el tratamiento, se colocó la película delgada en la charola central de grafito, para eso se hicieron uso de dos piezas de silicio de 0.5 cm X 2.5 cm, los cuales servían como soporte de apoyo para la muestra, de tal forma que la superficie que tenía el material ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) quedara apuntando hacia la charola de grafito central y la superficie opuesta (vidrio) mirando hacia el calefactor superior figura 4.4, una vez colocada la muestra, se colocó el termopar de forma perpendicular al sustrato y se selló la cámara de tratamiento. Posteriormente, se encendió la bomba mecánica hasta alcanzar una presión de  $2.3 \times 10^{-2}$  Torr ocasionando un vacío dentro de la cámara de 60 mm Hg, una vez estabilizada la bomba mecánica, se encendió la bomba turbomolecular hasta alcanzar una presión de vacío de  $10^{-4}$  Torr (Saucedo et al., 2017). Una vez que la presión alcanzó este valor, se colocaron los parámetros fijos en el panel de control y se comenzó a introducir los gases de Ar y  $\text{O}_2$  que formaron parte de la atmósfera de tratamiento. Al finalizar el tratamiento, se esperó a que la temperatura del equipo descendiera hasta  $70^\circ\text{C}$ , una vez llegando a esa temperatura se apagó primeramente la bomba mecánica y el interruptor principal. Finalmente se introdujo aire a la cámara para poder retirar la muestra de la charola de grafito.

#### 4.2.2 Parámetros para la transformación de fase de $\text{Cu}_2\text{O}$ a $\text{CuO}$

Los tratamientos RTA fueron efectuados considerando ciertos parámetros de tratamiento con el fin de lograr la transformación del  $\text{Cu}_2\text{O}$  a la fase más estable  $\text{CuO}$ . Para realizar el tratamiento de la muestra, primeramente se llevo a cabo un proceso de degasado a  $150^\circ\text{C}$  durante 2 min previo a la colocación de la muestra, esto con el objetivo de eliminar los residuos organicos remanentes en la cámara, asi como para tener un correcto funcionamiento del equipo (Saucedo, 2021). Una vez que la muestra fuera colocada dentro de la cámara de tratamiento se encendió la bomba mecánica seguida de la bomba turbolomecular hasta alcanzar una presión de  $10^{-4}$  Torr, posteriormente, se introdujeron los gases para la atmósfera de tratamiento por medio de unas válvulas conectadas a la cámara, se ingresó Argón en una proporción de 20% seguido de  $\text{O}_2$  en una proporción de 30% dejando disponible 10% de vacío, esto para que la cámara no se abriera al ser calentada. La atmósfera se dejó estabilizar durante 2 minutos previo al comienzo del tratamiento, se ingresaron los parámetros correspondientes a cada temperatura y el tiempo de cada rampa de calentamiento, el perfil de calentamiento utilizado es mostrado en la figura 4.5.

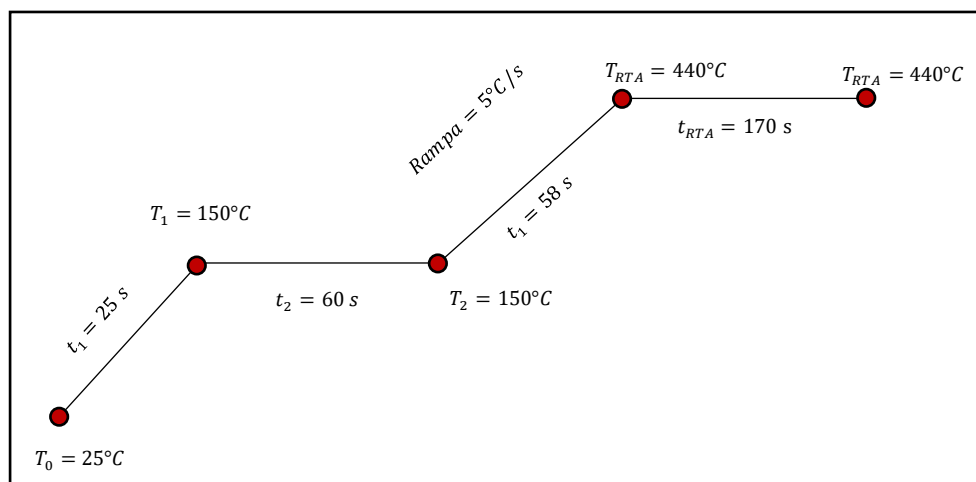


Figura 4.5: Perfil de calentamiento del sistema de tratamientos RTA.



Una vez que la atmósfera se estabilizó, se inicio con el tratamiento térmico de las muestra. El sistema se encontraba originalmente a una temperatura de 25°C, posteriormente, se incrementó la temperatura a una razón de 5°C/s durante 25 s hasta alcanzar una primera temperatura de 150°C en donde se mantuvo estable durante 60 s, después, se incrementó nuevamente la temperatura a la misma razón durante 58 s hasta alcanzar la temperatura deseada de tratamiento 440°C en donde se mantuvo estable durante 170 s, en está ultima temperatura fue donde se llevó acabo la transformación del Cu<sub>2</sub>O a la fase deseada CuO. Finalmente una vez que el tratamiento térmico finalizó, el sistema se fijó para que la temperatura regresara a temperatura ambiente (25°C), el tiempo de enfriamiento fue de 40 min, en la siguiente tabla 4.3 se resumen los parámetros utilizados.

**Tabla 4.3:** Parámetros de tratamiento término rápido para la obtención de la fase estable CuO.

| <b>Parámetros de tratamiento término rápido - RTA</b>        |                            |
|--|----------------------------|
| <b>Bomba mecánica</b>  | $2.3 \times 10^{-2}$ Torr  |
| <b>Bomba turbomolecular</b>                                  | $\sim \times 10^{-4}$ Torr |
| <b>Ar(%)</b>   | 20%                        |
| <b>O<sub>2</sub>(%)</b>                                      | 30%                        |
| <b>Incremento de temperatura</b>                             | 5°C/s                      |
| <b>Temperatura de tratamiento<br/>(<math>T_{RTA}</math>)</b> | 440°C                      |
| <b>Temperatura de tratamiento<br/>(<math>t_{RTA}</math>)</b> | 170 s                      |

### 4.3 Técnicas de caracterización de las películas posteriores al tratamiento RTA

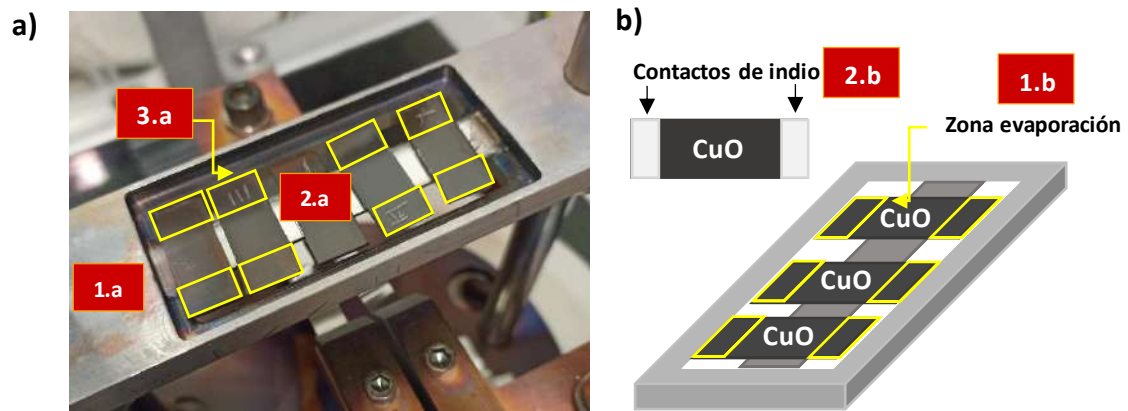
Las películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositadas y sometidas a tratamientos RTA para la obtención de  $\text{CuO}$  fueron caracterizadas para estudiar el cambio en sus propiedades ópticas, morfológicas y estructurales. Debido al cambio de fase de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{CuO}$  las películas presentan cambios importantes que influyen en su respuesta como sensor de vapor de acetona. De forma resumida las técnicas que se utilizarán se muestran en la tabla 4.4, los parámetros se fijaron de acuerdo a lo previamente reportado (Reygadas et al., 2022), (Saucedo et al., 2023).

**Tabla 4.4:** Técnicas de caracterización posteriores a tratamientos RTA.

| Técnica                   | Estudio   |
|---------------------------|---|
| Difracción de Rayos X     | Fase cristalina y tamaño de cristalita                    |
| Espectroscopia UV-VIS-NIR | Transmisión para determinar la energía de banda prohibida |

### 4.4 Respuesta como sensor de vapores de acetona

Las películas de  $\text{CuO}$  previamente obtenidas en los tratamientos térmicos rápidos fueron cortadas en fragmentos de dimensiones de 1cm X 2.5 cm y lijadas con un cutter en el contorno de las muestras, esto debido a que el sensor puede arrojar un resultado erróneo en cuanto al cambio de resistencia. Para poder medir su respuesta como sensor fue necesario colocarle contactos de indio en los extremos del ancho de las películas, lo cual se realizó mediante la técnica de evaporación térmica (Jácome Martínez, 2024). En un soporte de vidrio se colocaron las muestras de forma paralela a lo largo del vidrio (material con vista hacia abajo), tal y como se muestra en la figura 4.6, dado que las muestras eran más largas que el ancho de vidrio, existía una zona que no era cubierta por el vidrio en donde se depositó el indio, finalmente se colocó otro soporte de vidrio de protección en la superficie faltante para evitar que el indio se evaporara en otras zonas.



**Figura 4.6.** Equipo de evaporación térmica, a) 1.a Soporte de vidrio, 2.a muestras de CuO, 3.a zona de evaporación de indio y b) 1.b zona de evaporación, 2.b muestra con contactos de indio .

Una vez que se colocaron los contactos de indio a las películas de CuO se caracterizaron como sensor de vapores de acetona. Esta caracterización se lleva a cabo mediante los cambios en resistencia eléctrica que presenta el material al estar expuesto al gas acetona al medido cuando está expuesto a aire (u oxígeno) (Jácome Martínez, 2024). Para esto se utilizó un sistema de caracterización de sensores de gas diseñado y construido en el grupo de trabajo en donde se realizó el trabajo de tesis. El sistema permite medir en el rango de resistencia desde 100  $\Omega$  hasta 1 G $\Omega$ . El equipo esta constituido de diferentes partes:

- **Sistema de vacío:** su función es hacer vacío en la cámara, para posteriormente incorporar aire seco y tener control de la humedad presente en la cámara.
- **Sistema de inyección de aire seco:** inyecta de manera controlada aire seco conteniendo oxígeno que reaccionará con el material semiconductor y con el gas a detectar.
- **Sistema de control de temperatura:** conformado por un termopar, una lámpara de halógeno, controlador y un equipo para registrar la temperatura. Nos permite controlar la temperatura a la cual se desea caracterizar.





- **Válvulas del sistema:** permiten la entrada y salida de los gases presentes en la cámara.
- **Cámara del equipo:** aquí es donde se coloca la muestra a caracterizar junto con las puntas de medición (Tungsteno) para registrar la resistencia eléctrica. En la tapa superior esta el conducto a través del cual se podrá inyectar el líquido del gas a detectar el cual cae sobre un Peltier que evapora rápidamente el líquido inyectado transformándolo en vapor (Jácome Martínez, 2024).
- **Sistema de adquisición de datos:** permite obtener los datos del cambio de resistencia de nuestro material semiconductor en presencia del gas de prueba.

La caracterización como sensor se llevo a cabo inicialmente a una temperatura de 300°C, considerando que para cada medición la temperatura inicial era de 25°C. A continuación, se describe el procedimiento de medición:

- Previamente se corta la muestra 1 cm X 2.5 cm y se le colocan contactos de indio en dos de sus extremos.
- Se coloca la muestra en la cámara (Figura 4.7) y se verifica que los contactos de la muestra hagan contacto de forma correcta con las puntas de Tungsteno del equipo.
- Se realiza vacío en la cámara (10 mbar aproximadamente) y se calienta la muestra a la temperatura de medición deseada (300°C).
- Se inyecta aire seco a la cámara hasta alcanzar la presión atmosférica.
- Se realiza la medición de la resistencia eléctrica sin presencia de gas denotado como  $R_a$ .
- Se inyecta con micro jeringas, y mediante el inyector la concentración de vapor de acetona a detectar, medida en ppm, las cuales se calculan con la ecuación (Lei et al., 2019), (Liu et al., 2023), (N.A.A.A et al., 2018):

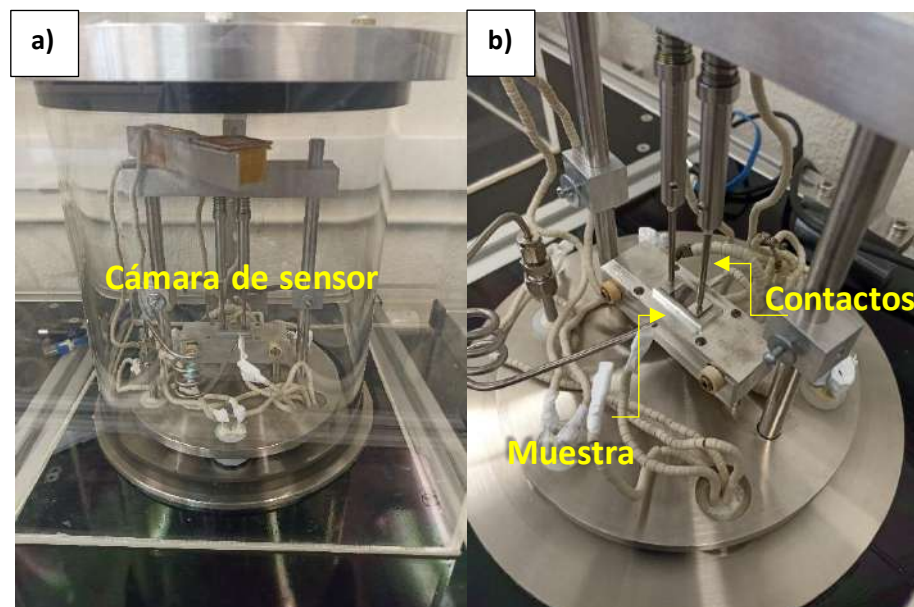
$$C = 22.4 \times 10^6 \frac{\rho V_L}{MV}. \quad [14]$$



Donde  $22.4$  (L/mol) es el volumen molar de un gas ideal bajo condiciones normales de presión y temperatura,  $\rho$  es la densidad del gas a detectar en estado líquido,  $M$  su peso molar,  $V_i$  es el volumen que se debe de inyectar y  $V$  el volumen de la cámara. Para la acetona  $\rho = 0.788$  g/ml,  $M = 58.08$  g/mol y  $V = 9$  ml.

- Se registra el valor de la resistencia eléctrica denotado como  $R_g$ , es decir la resistencia en presencia del gas.
- Se repite los dos pasos anteriores las veces que sea necesario para alcanzar la concentración final deseada. Las concentraciones estudiadas fueron de **50 ppm**, **100 ppm** y **500 ppm**.
- Se hace vacío a la cámara, se deja enfriar la muestra y se retira.

Finalmente se calcula la respuesta utilizando la ecuación (Eranna, 2016), (Jaaniso & Tan, 2013):  $S = R_g/R_a$



**Figura 4.7:** a) cámara del sistema de caracterización de sensores de gas, b) componentes internos de la cámara.

## 5. Resultados

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos en la obtención de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , primeramente se presenta la solución precursora obtenida mediante dietanolamina (DEA) y nitrato de cobre hidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), posteriormente, se hace un estudio de las propiedades, morfológicas, estructurales y ópticas de las películas depositadas por spray pirolisis antes y después de ser sometidas a tratamientos térmicos rápidos (RTA), finalmente, se analizan los resultados obtenidos como respuesta de sensor de vapores de acetona.

### 5.1 Estudio de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{O}$ obtenidas por la técnica de spray pirolisis

#### 5.1.1 Solución precursora

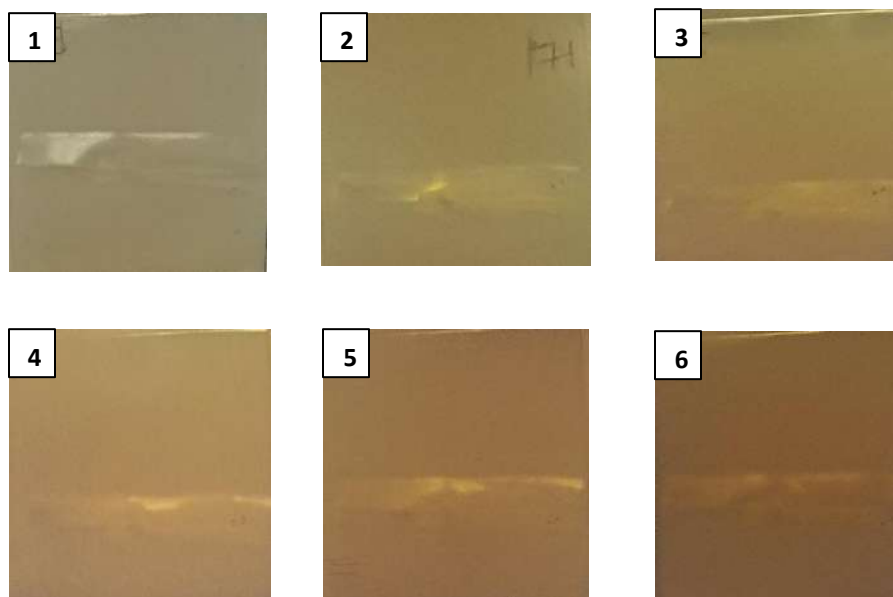
La solución precursora utilizada en el depósito de las películas delgadas por spray pirolisis a 0.25 M, fue una solución con coloración azul marino. La solución madre de nitrato de cobre hidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) presentó una formación de precipitados con el transcurso del tiempo, tapando el orificio del aerógrafo del equipo, lo que impedía un correcto depósito de la solución en el sustrato de vidrio. Debido a esto se realizó un proceso de filtrado de la solución madre, sin embargo, al almacenar la solución precursora para un posterior depósito esta nuevamente presentaba precipitados en menor cantidad, por tanto, la solución precursora se realizaba el mismo día del depósito de las películas delgadas.



**Figura 5.1:** Solución precursora para el depósito de las películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a partir de dietanolamina (DEA) y nitrato de cobre hidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )

### 5.1.2 Películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{O}$

A partir de la solución precursora compuesta de dietanolamina (DEA) y nitrato de cobre hidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) a una concentración de 0.25 M se obtuvieron una serie películas delgadas conformadas únicamente de la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Serie D), variando principalmente el número de barridos en cada depósito y manteniendo el resto de parámetros de forma constante. Los parámetros iniciales a los cuales se llevaron a cabo los depósitos fueron; distancia de 27 cm, velocidad 40 cm/min, barridos 10 – 60, ciclos 1, tiempo de espera de 0, amplitud  $x$ : 50,  $y$ : 20,  $z$ : manual, ángulo de rocío  $15^\circ$ , flujo de gas constante de 5 l/min y a una temperatura de depósito ( $T_d$ ) de  $280^\circ\text{C}$ . En la figura 5.2, se muestran fotografías de las películas delgadas obtenidas variando el número de barridos desde 10 – 60 barridos.



**Figura 5.2:** Películas delgadas obtenidas por la técnica de spray pirolisis, serie D, 1) barridos: 10, 2) barridos: 20, 3) barridos: 30, 4) barridos: 40, 5) barridos: 50, 6) barridos: 60

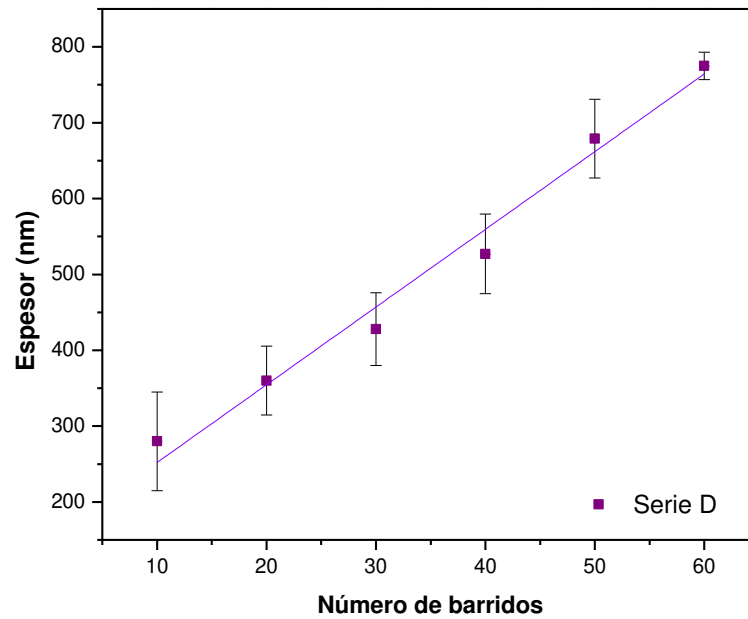
El cambio en el número de barridos en cada depósito da como consecuencia un ligero cambio de color en cada película, tendiendo a un color más oscuro para un número de barridos más alto. Las películas obtenidas presentan una buena adherencia al sustrato



de vidrio así como una buena uniformidad. El aumento en el número de barridos ocasiona un cambio en el espesor, así como un cambio en sus propiedades ópticas y morfológicas. Se realizaron un total de tres series D, D1 y D2 con un total de 6 películas para cada serie, considerando un número de barridos entre 10 – 60, esto para poder verificar si las películas delgadas eran reproducibles. En este trabajo de investigación únicamente se muestran como resultados una de las series de películas obtenida (serie D1). Se pudo observar que para cada serie que se depositó, coincidían en cuanto a coloración como en propiedades ópticas y morfológicas al cambiar el número de barridos, con esto se pudo confirmar que las películas delgadas para estas condiciones de depósito eran reproducibles.

### **5.1.3 Determinación del espesor de las películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{O}$**

El espesor de las películas delgadas, se determinó mediante perfilometría mecánica, realizando un total de siete mediciones para cada película, estas mediciones se realizaron en la parte central, izquierda y derecha de cada muestra. Debido a que las películas delgadas obtenidas presentan una tendencia a ser rugosas fue complicado obtener con exactitud el espesor con una única medición, es por ello que se optó por realizar una serie de mediciones para poder obtener un promedio de los espesores, en la figura 5.3 se muestra una gráfica del espesor de las películas delgadas en función del número de barridos. Se puede observar un incremento en el espesor al aumentar el número de barridos, esto debido a que al incrementar el número de barridos se incrementa el tiempo de depósito (Reygadas, M., 2021).



**Figura 5.3:** Espesor en función del número de barridos para la serie D de películas delgadas.

En la tabla 5.1 se muestran los espesores de las 6 películas obtenidas así como la fase obtenida a una temperatura de depósito de 280°C.

**Tabla 5.1:** Espesor de películas delgadas serie D.

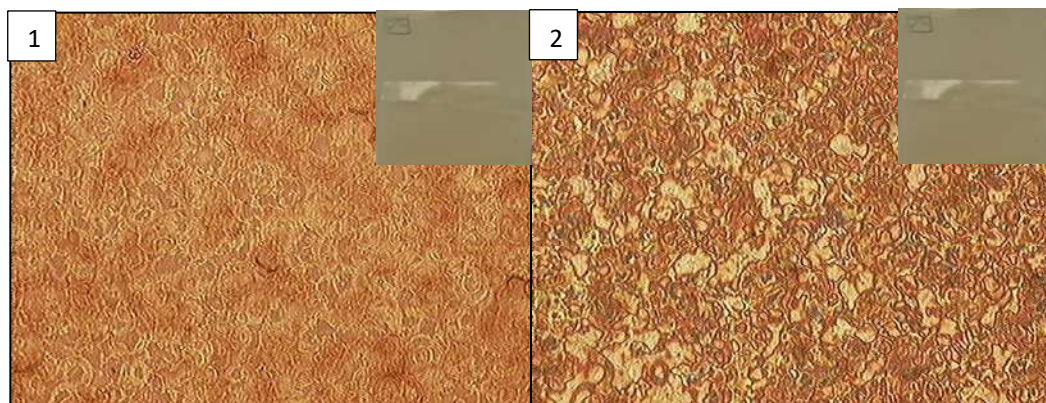
| No Barridos | Fase cristalina   | Espesor (nm) |
|-------------|-------------------|--------------|
| D1 - 10     | Cu <sub>2</sub> O | 280±65 nm    |
| D2 - 20     | Cu <sub>2</sub> O | 360±45.5 nm  |
| D3 - 30     | Cu <sub>2</sub> O | 428±48 nm    |
| D4 - 40     | Cu <sub>2</sub> O | 527±52.5 nm  |
| D5 - 50     | Cu <sub>2</sub> O | 679±52 nm    |
| D6 - 60     | Cu <sub>2</sub> O | 775±18.2 nm  |

Los resultados muestran que el espesor va en aumento dependiendo del número de barridos que se realicen en cada depósito, para la serie D los espesores varían desde 280 nm hasta 775 nm. En este trabajo de investigación las películas utilizadas para la detección de vapores de acetona son aquellas que presentan un espesor de aproximadamente 500 - 600 nm, las cuales se obtienen con un total de 40 y 50 barridos como lo muestran los resultados experimentales.

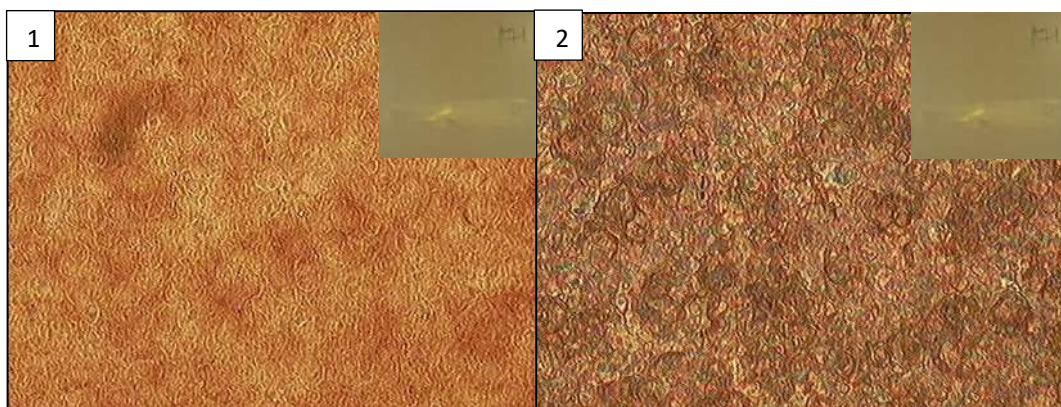


### 5.1.4 Estructura cristalina y morfología de las películas de $\text{Cu}_2\text{O}$ depositadas por spray pirolisis

El cambio del número de barridos para cada una de las películas delgadas modifica el espesor de cada muestra, debido a esto, se estudió la morfología por medio de un microscopio óptico, se realizaron dos observaciones diferentes para aumentos de 5x/0.15 DB, 10X/0.30 BD y 50x/0.80 BD, la primera observación, muestra la morfología de la película delgada incidiendo luz por debajo de la superficie donde se depositó la solución (vidrio), mientras que la segunda observación se incidió luz directamente en superficie de la muestra, a continuación, se muestran las morfologías obtenidas para la serie D, con un aumento de 5x/0.15 DB.

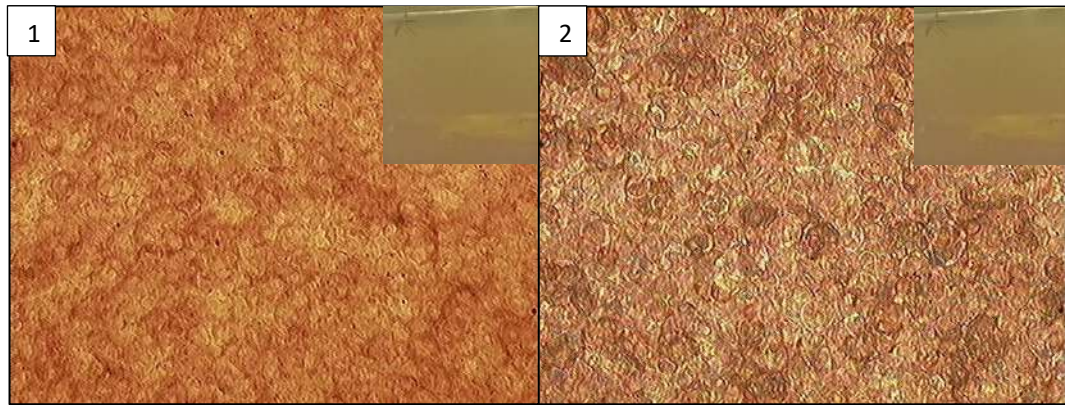


**Figura 5.4:** morfología obtenida para la muestra D1, No. barridos: 10 resolución de 100  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.

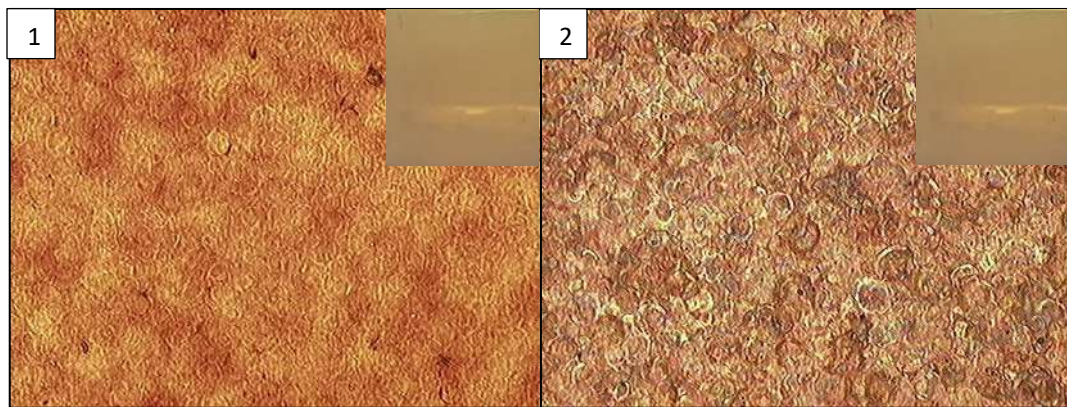


**Figura 5.5:** morfología obtenida para la muestra D2, No. barridos: 20 resolución de 100  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.

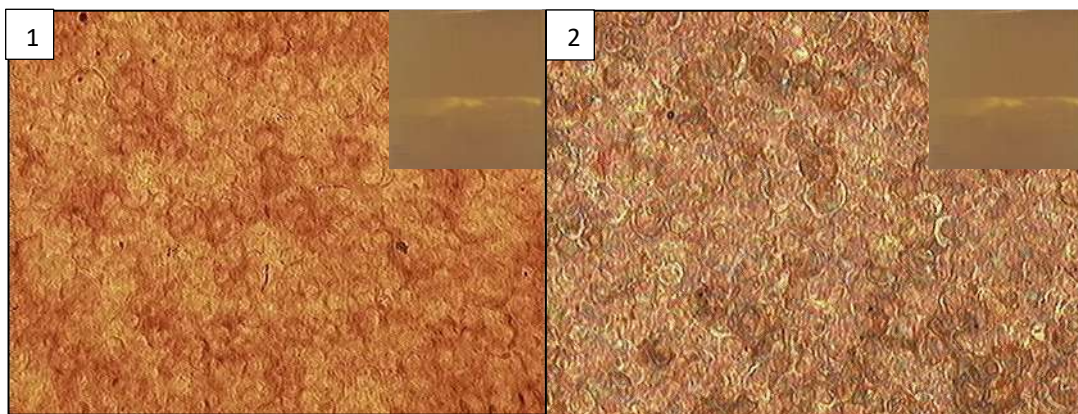




**Figura 5.6:** morfología obtenida para la muestra D3, No. barridos: 30 resolución de 100  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.

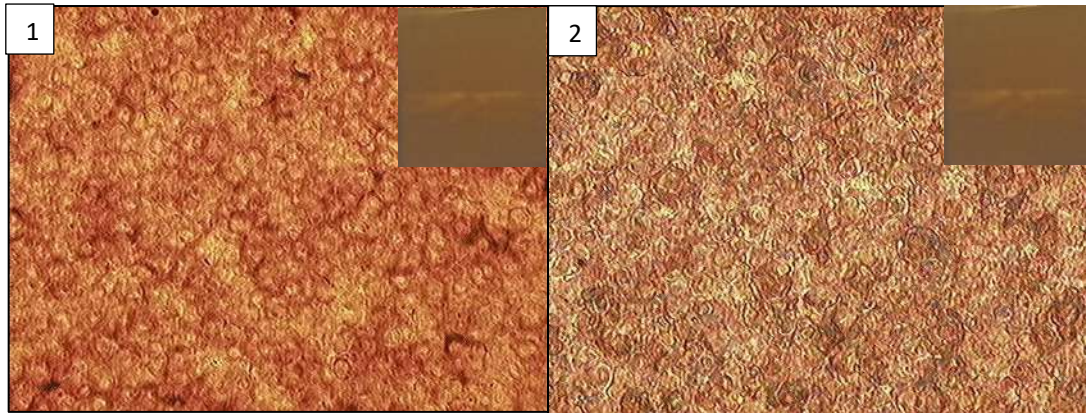


**Figura 5.7:** morfología obtenida para la muestra D4, No. barridos: 40 resolución de 100  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.



**Figura 5.8:** morfología obtenida para la muestra D5, No. barridos: 50 resolución de 100  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.





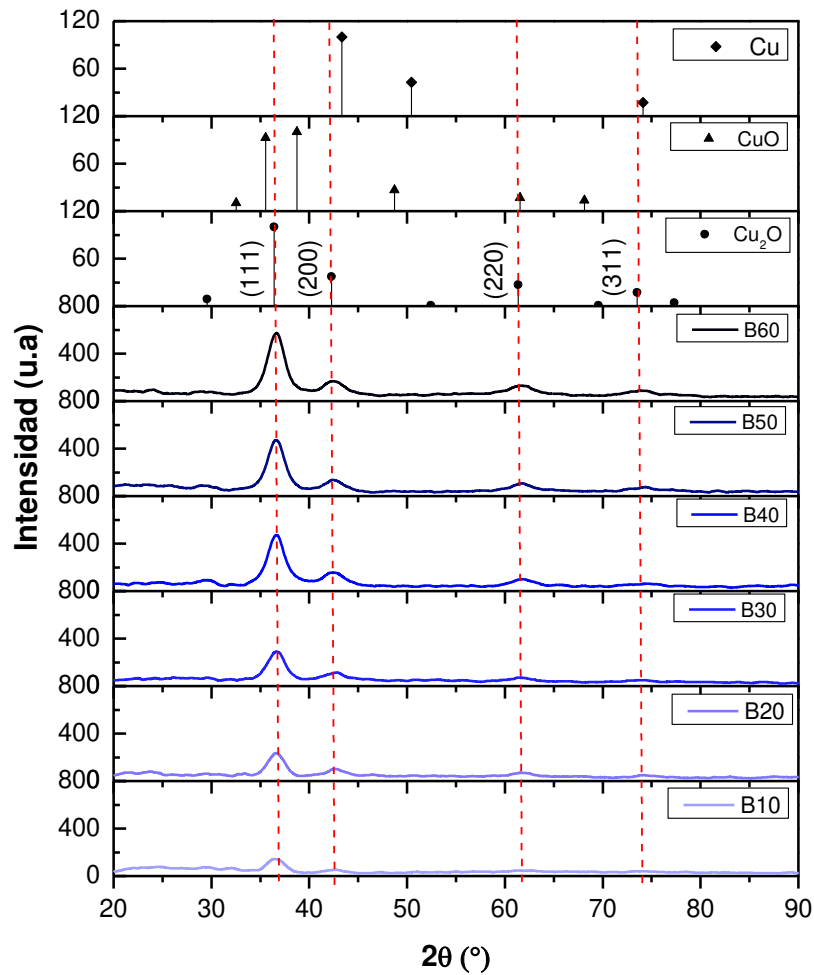
**Figura 5.9:** morfología obtenida para la muestra D6, No. barridos: 60 resolución de  $100\ \mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.

Se puede observar que cada muestra presenta una morfología distinta, para muestras con un espesor más bajo se alcanzan a notar zonas claras, mientras que al ir aumentando el número de barridos por ende el espesor, se empiezan a formar regiones oscuras las cuales pueden ser más notorias incidiendo luz por debajo de la superficie de la muestra, esto se debe a que sobre la superficie se empiezan a generar regiones con una mayor acumulación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (regiones oscuras), por lo tanto, a lo largo de la superficie se encuentran presentes regiones más altas que otras, debido a esto, se dificulta la medición del espesor lo que confirma la presencia de una superficie rugosa en cada muestra. La presencia de pequeños desechos orgánicos (puntos de color negro) se observa sobre la superficie de la muestra incidiendo luz directamente en ella, esto puede deberse puramente a las condiciones a las cuales se llevaron a cabo los depositos o por la oxidación del material en presencia de atmosfera no controlada.

#### 5.1.4.1 Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de las películas depositadas por spray pirolisis a  $280^\circ\text{C}$  se muestran en la figura 5.10, así también los patrones de polvos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (PDF #05-0667),  $\text{CuO}$  (PDF #48-1548) y  $\text{Cu}$  (PDF #04-0836) (Jácome Martínez, 2024). Se observa la presencia únicamente de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (fase cuprita) independientemente del número de barridos (B10 – B60) a una temperatura de  $280^\circ\text{C}$ . Los picos de difracción más definidos

y con una mayor intensidad corresponden a los planos (111) y (200), sin embargo, la presencia de dos picos con mucha menor intensidad corresponden a los planos (220) y (311) debido a transiciones de fase. Conforme se incrementa el número de barridos se puede observar que el ancho medio a la altura media del pico principal cambia, por lo tanto, el tamaño de grano para cada muestra es distinto.

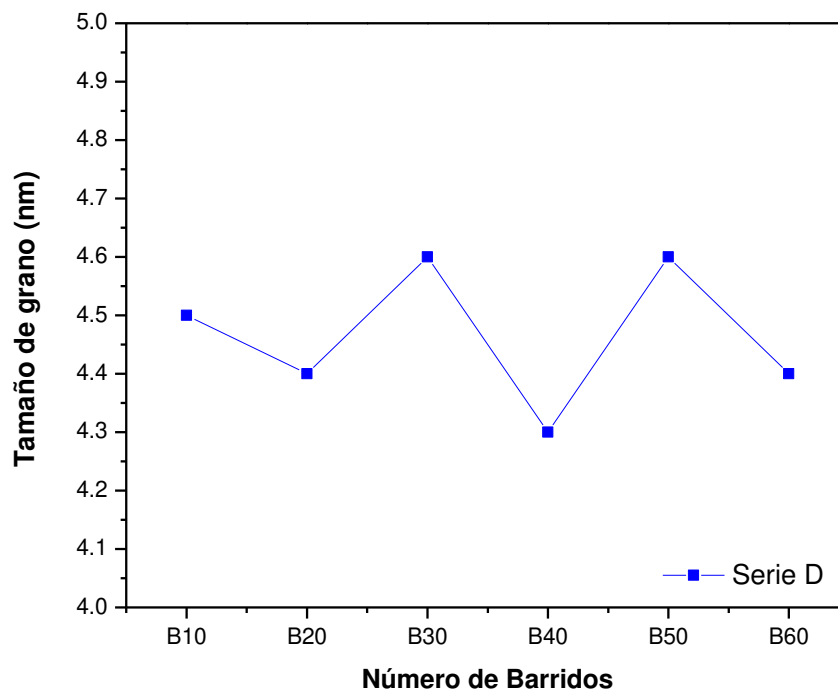


**Figura 5.10:** Patrones de difracción las películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenidas en la serie D variando el número de barridos.

A una temperatura de depósito de  $280^\circ\text{C}$  no se reporta una combinación de fases  $\text{Cu}_2\text{O}$  +  $\text{CuO}$ , a pesar de que el pico (220) presenta una tendencia a coincidir con los patrones de polvo de  $\text{CuO}$ , no forma parte de la fase final de las películas delgadas obtenidas.

### 5.1.4.2 Tamaño de grano cristalino de las películas de Cu<sub>2</sub>O

El tamaño de grano cristalino para las películas de Cu<sub>2</sub>O de la serie D se muestra en la figura 5.11. Para el cálculo del tamaño de grano se hizo uso de la ecuación [4], mediante un ajuste de patrones de difracción en el software Jade 6. Para dicho ajuste únicamente se utilizó el pico con mayor intensidad (111) debido a que el pico (200) presenta una baja intensidad en comparación con el pico superior.

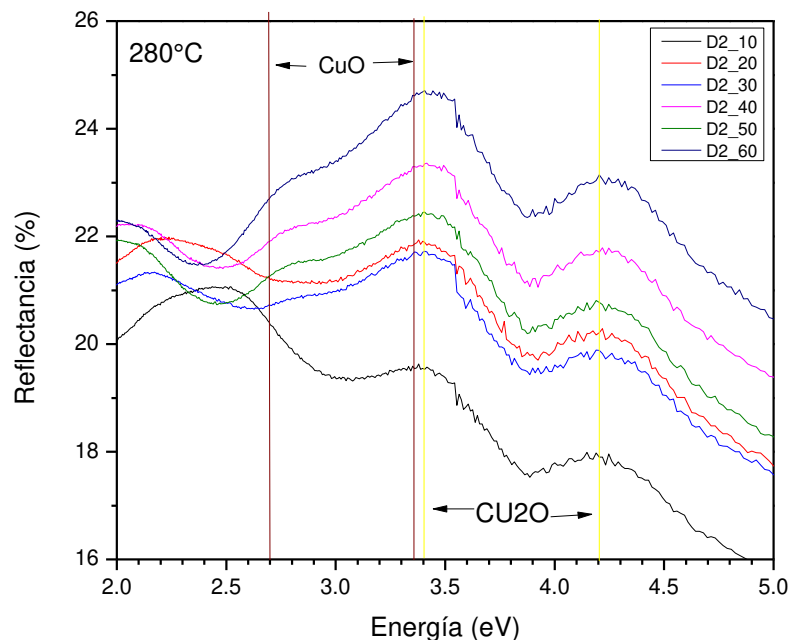


**Figura 5.11:** Tamaño de grano cristalino de las películas de Cu<sub>2</sub>O para la serie D.

El tamaño de grano cristalino de las películas de Cu<sub>2</sub>O se encuentra en el rango de 4.3 – 4.6 nm a una temperatura de 280°C, el tamaño de grano es bajo debido al ancho medio a la altura media del pico. Cabe destacar que el tamaño de grano permanece casi constante a esta temperatura, por lo tanto, el aumento de la intensidad de los picos de difracción se debe a una mayor cantidad de solución precursora en la superficie de la película y no a una mejor cristalinidad.

### 5.1.3 Propiedades ópticas de películas de $\text{Cu}_2\text{O}$ depositadas por spray pirolisis

Las películas obtenidas en la serie D fueron sometidas a un análisis por espectroscopia Uv-Vis Cary 5000 para determinar los espectros de transmitancia y reflectancia difusa, debido a que las películas obtenidas muestran una tendencia a tener una superficie rugosa y clara/obscura. En los resultados obtenidos por reflectancia difusa se pudo determinar la composición de fases en cada una de las muestras, a continuación, se muestran los espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis correspondiente a las películas de la serie D.



**Figura 5.12:** espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis correspondiente a las películas de la serie D.

Los espectros obtenidos muestran dos transiciones electrónicas, la formación de  $\text{CuO}$  en los picos de 2.7 a 3.35 eV, y la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de 3.4 a 4.2 eV, respectivamente (Saucedo et al, 2017). Estos resultados ópticos muestran únicamente como fase predominante el  $\text{Cu}_2\text{O}$  en cada una de las películas delgadas de la serie D, debido a la formación de la fase cuprita, no es posible la obtención directa de películas delgadas de  $\text{CuO}$  a una temperatura de  $280^\circ\text{C}$  por la técnica de spray pirolisis.



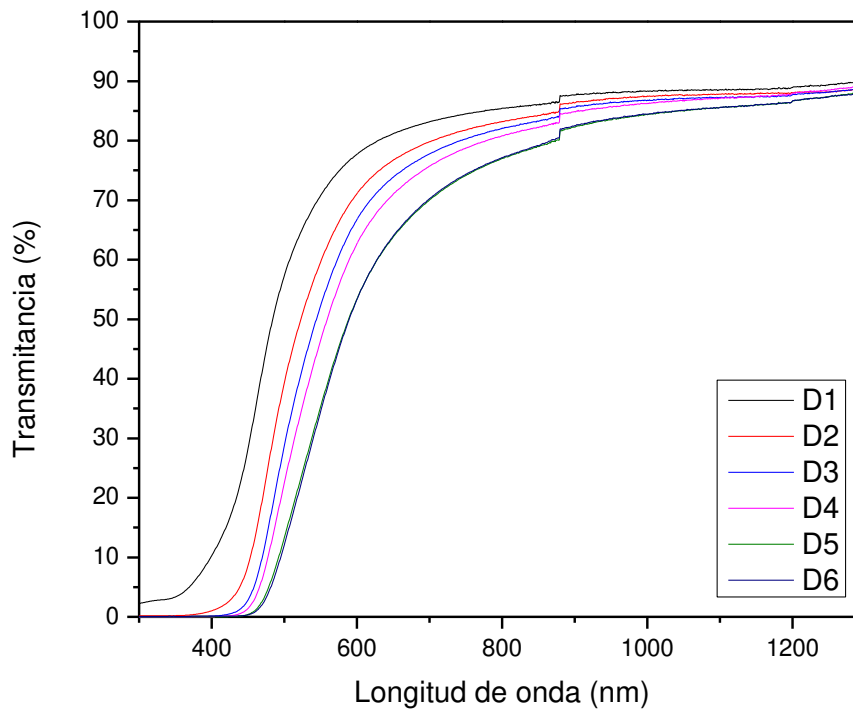
Con la finalidad de obtener más información sobre las transiciones ópticas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a una temperatura de depósito de  $280^\circ\text{C}$ , se midió la transmitancia ( $T$ ) mediante espectroscopia Uv-vis. El método que se utilizó para estimar el valor de las transiciones electrónicas en el intervalo de medición fue el método de Tauc, en la cual se utiliza la siguiente relación (Saucedo et al, 2017).

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad [15]$$

Donde  $\gamma$  representa un coeficiente que depende la transición,  $\nu$  la frecuencia incidente,  $B$  una constante de proporcionalidad y  $h$  representa la constante de Planck. El valor de  $\gamma$ , para una transición directa permitida es  $\gamma = 1/2$  mientras que para una transición directa prohibida  $\gamma = 3/2$ , debido a la transición directa se tomó un valor de  $\gamma = 3/2$ , por lo tanto, el valor de la absorción se puede aproximación mediante la expresión [16] como:

$$\alpha \approx \frac{-\ln(T)}{d} \quad [16]$$

Donde  $d$  representa el espesor que se midió mediante perfilometría mecánica, en la figura 5.13, se muestran los espectros obtenidos para la serie D. Se puede observar que los espectros muestran una tendencia conforme aumenta la longitud de onda, para las muestras a 50 y 60 barridos (D5, D6), se puede observar que coinciden para ciertas longitudes de onda, algo que no ocurre con el resto de las películas delgadas. Se observa que la máxima transmitancia fue del 85 %, específicamente para la muestra D1, ya que como se mostró con anterioridad tiende a ser una muestra más transparente. Para la muestra D5 en donde obtenemos un espesor de 679 nm, se observa que para longitudes de onda entre 500 – 700 nm tenemos un aumento en la transmitancia del 75 %.



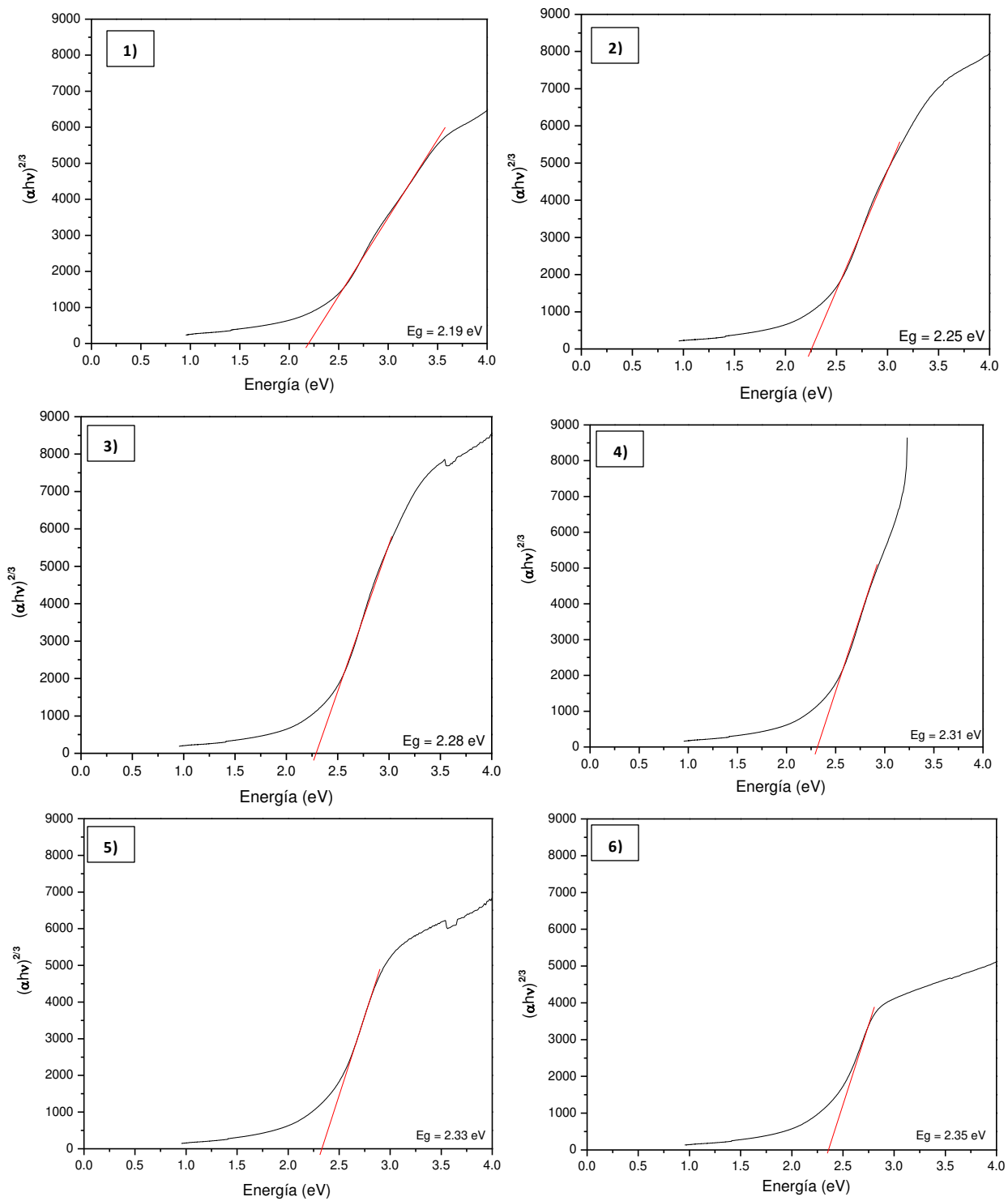
**Figura 5.13:** espectros de transmitancia en la región UV-vis correspondiente a las películas de la serie D.

A partir de los espectros de transmitancia y los espesores obtenidos con anterioridad (tabla 5.1), se hizo uso de la ecuación [15], para obtener las gráficas de Tauc de cada una de las películas depositadas figura 5.14, mediante un ajuste lineal se pudieron obtener los valores de  $E_g$  (eV) para cada muestra (tabla 5.2)

**Tabla 5.2:** Valores de  $E_g$  obtenidos mediante el método de Tauc para las películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

| No Barridos | D1 - 10 | D2 - 20 | D3 - 30 | D4 - 40 | D5 - 50 | D6 - 60 |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $E_g$ (eV)  | 2.19 eV | 2.25 eV | 2.28 eV | 2.31 eV | 2.33 eV | 2.35 eV |

Se puede observar en las gráficas que conforme aumenta el número de barridos aumenta  $E_g$  (eV), esto concuerda debido a que el coeficiente de absorción depende de la transmitancia.



**Figura 5.14:** gráficas de Tauc de las películas correspondientes a la serie D, 1) barridos: 10, 2) barridos: 20, 3) barridos: 30, 4) barridos: 40, 5) barridos: 50, 6) barridos: 60.

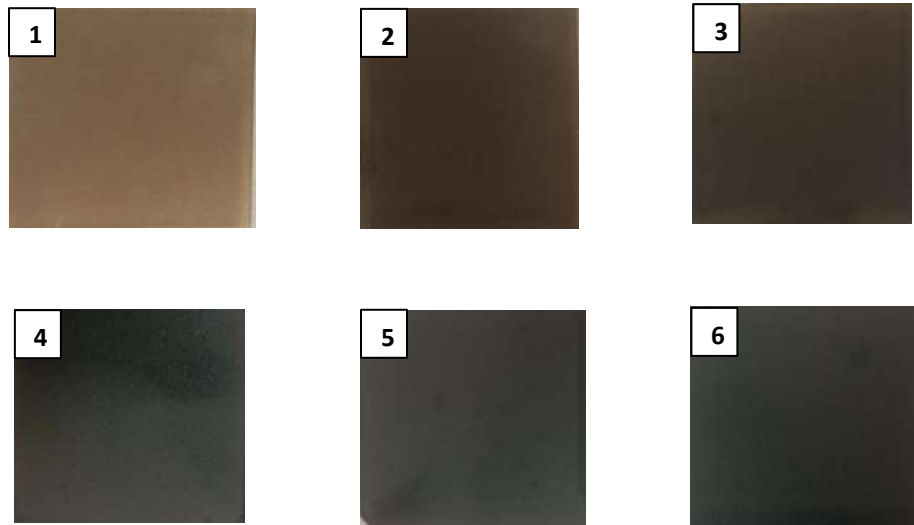


El valor de  $E_g$  (eV) obtenido concuerda con lo reportado en la literatura, para la muestra D5 (50 barridos) que presenta el espesor de nuestro interés la energía de banda prohibida es de 2.33 eV, que coincide con el rango de ancho de banda prohibida del  $\text{Cu}_2\text{O}$  (2.3 a 2.4 eV), debido a que los resultados arrojan un ancho de banda entre 2.19 – 2.35 eV se demuestra nuevamente la formación de la fase cruprita en las películas delgadas obtenidas.

## **5.2 Obtención de películas delgadas de $\text{CuO}$ por medio de tratamientos térmicos rápidos - (RTA)**

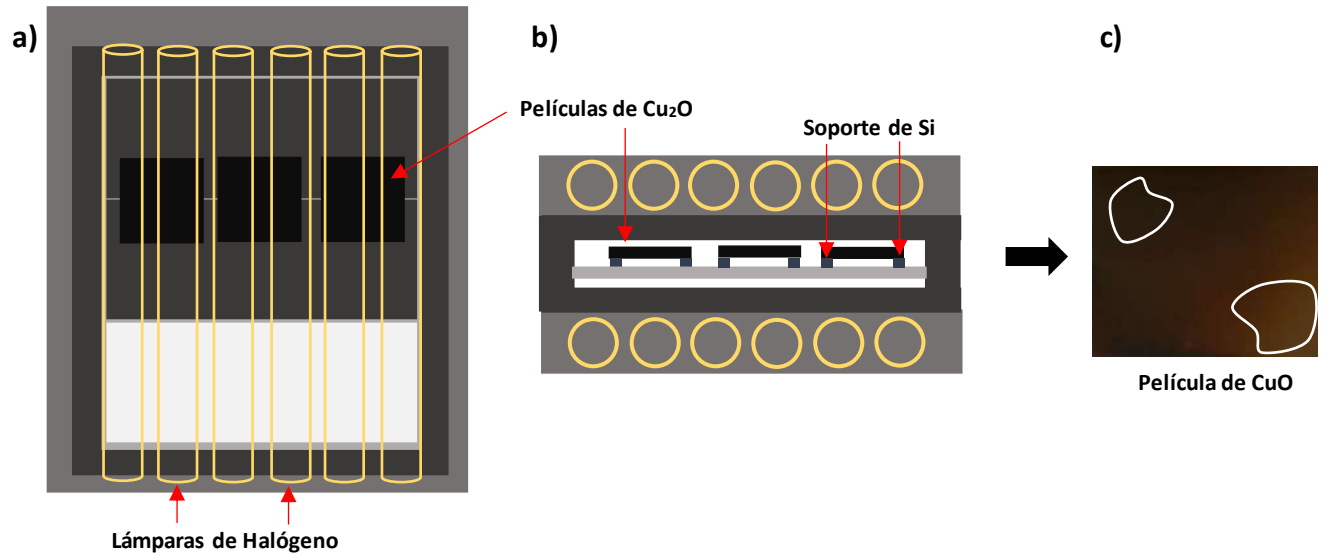
### **5.2.1 Películas delgadas de $\text{CuO}$ obtenidas mediante tratamientos térmicos rápidos**

En esta sección se investigó el efecto de tratamientos térmicos rápidos para la transformación de fase de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{CuO}$  depositadas sobre sustratos de vidrio. A partir de las películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  previamente obtenidas por la técnica de spray pirolisis (10 - 60 barridos), estas fueron sometidas a un tratamiento térmico rápido para lograr la transformación a la fase estable  $\text{CuO}$  (tenorita) para su uso como sensor de vapor de acetona. Para la obtención de la fase deseada inicialmente se propusieron temperaturas de tratamiento entre  $350^\circ\text{C}$  –  $440^\circ\text{C}$ , sin embargo, algunas de estas temperaturas no lograban la transformación completa a la fase  $\text{CuO}$ , es decir, presentaban combinaciones de fase  $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$ , por lo tanto, fueron descartadas como temperaturas de tratamiento. Los tratamientos térmicos rápidos se llevaron a cabo a una atmósfera controlada en una porción de 20% Ar y 30%  $\text{O}_2$  a una temperatura de  $440^\circ\text{C}$  durante 170 s, siguiendo la rampa de calentamiento mostrada en la figura 13. En la figura 5.15, se muestran las películas delgadas obtenidas después de ser sometidas a RTA.



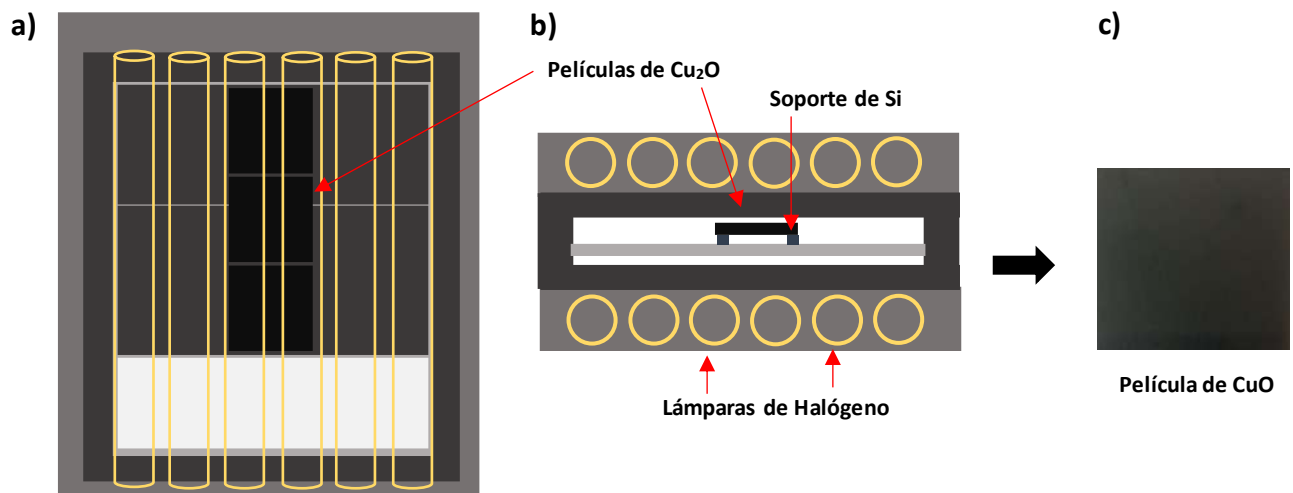
**Figura 5.15:** Películas delgadas obtenidas después de ser sometidas a tratamientos RTA, serie D, 1) barridos: 10, 2) barridos: 20, 3) barridos: 30, 4) barridos: 40, 5) barridos: 50, 6) barridos: 60

Las películas delgadas sometidas a post-tratamientos RTA presentarán una coloración negro/café referente al CuO (Bunea et al., 2021). Debido a que las películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  fueron sometidas a una atmósfera en presencia de oxígeno y a un aumento de temperatura, se logró una transformación de la fase cuprita a la fase tenorita ( $\text{CuO}$ ) mediante un proceso de oxidación rápida en su superficie. Se pudo observar que para las películas 10 – 20 barridos no se notó un cambio tan abrupto en su coloración, esto debido a que presentaban una menor cantidad de solución en su superficie, a diferencia de las películas entre 30 – 60 barridos en donde se notó el cambio total en su coloración. Un factor importante en la obtención de una película uniforme (sin manchas) sometida a post-tratamientos RTA es el área superficial y su ubicación dentro del soporte de tratamiento, se realizaron tratamientos RTA considerando muestras de 2.5 X 2.5 cm, sin embargo, al colocar tres muestras dentro de la cámara de tratamiento de forma perpendicular a las lámparas de halógeno figura 5.16 se obtuvieron películas no uniformes con una coloración distinta en diferentes regiones de su superficie



**Figura 5.16:** Configuración general de la colocación de las muestras para RTA , películas no uniformes, a) vista aérea de la colocación de las muestras perpendicular a las lámparas de halógeno, b) vista de frente del soporte de tratamiento y c) película de CuO no homogénea distinta coloración.

por lo tanto, se realizarón distintos tratamientos RTA cambiando la colocación de las muestras dentro del soporte de tratamiento, se pudo concluir que la zona más efectiva para la transformación completa y la obtención de una película uniforme fue la colocación de las muestras de forma paralela a las lámparas de halógeno, debido a que la radiación emitida se concentra en la parte central permitiendo una transformación uniforme figura 5.17.

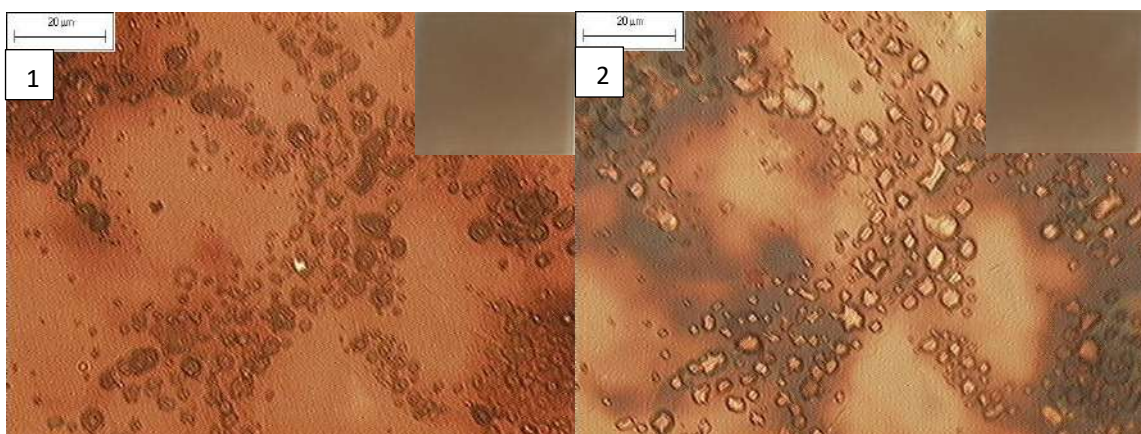


**Figura 5.17:** Configuración general de la colocación de las muestras para RTA , películas uniformes, a) vista aérea de la colocación de las muestras paralela a las lámparas de halógeno, b) vista de frente del soporte de tratamiento y c) película de CuO homogénea

La obtención de películas de CuO con una menor área superficial es independiente de la colocación de la muestra dentro del soporte de tratamiento, se realizaron tratamiento RTA con muestras de 1 cm X 0.5 cm obteniendo una película uniforme, sin embargo, para el uso como sensor de vapor de acetona así como para aplicaciones posteriores al trabajo de investigación, el enfoque fue dirigido a la obtención de películas uniformes de CuO con dimensiones de 2.5 cm X 2.5 cm.

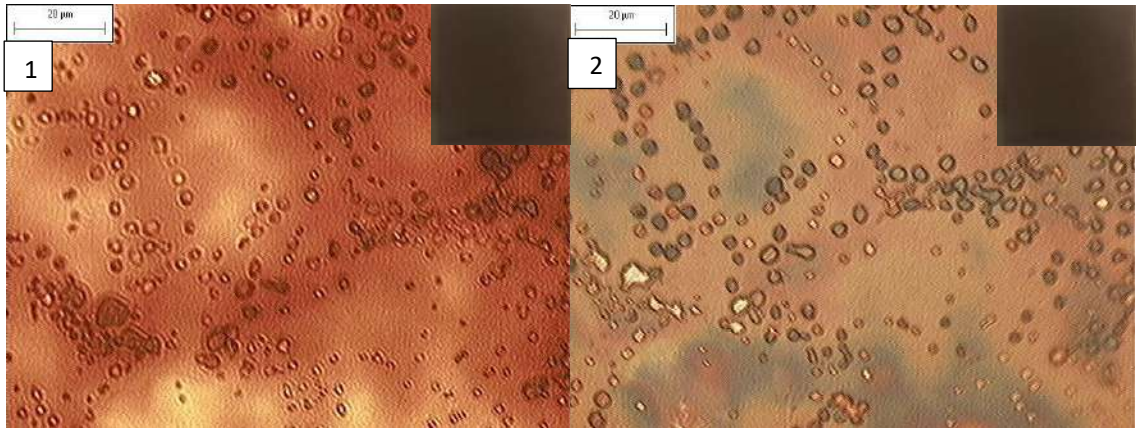
### 5.2.2 Estructura cristalina y morfología de películas delgadas de CuO

Las películas delgadas previamente sometidas a RTA presentaron una transformación de fase, por lo tanto, un cambio en la estructura cristalina y en las propiedades morfológicas de cada muestra. Se estudió la morfología por medio de un microscopio óptico, en donde se realizaron dos observaciones diferentes para aumentos de 5x/0.15 DB, 10X/0.30 BD y 50x/0.80 BD, la primera observación, muestra la morfología de la película delgada incidiendo luz por debajo de la superficie donde se depositó la solución (vidrio), mientras que la segunda observación se incidió luz directamente en la superficie de la muestra, a continuación, se muestran las morfologías obtenidas para la serie D-RTA, con un aumento de 50x/0.80 DB.

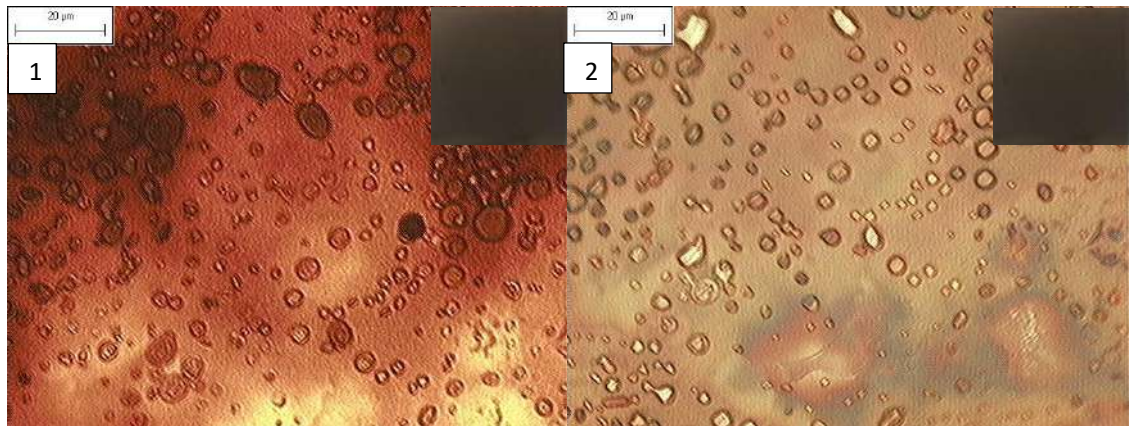


**Figura 5.18:** Morfología obtenida para la muestra D1-RTA, No. barridos: 10 resolución de 20  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.

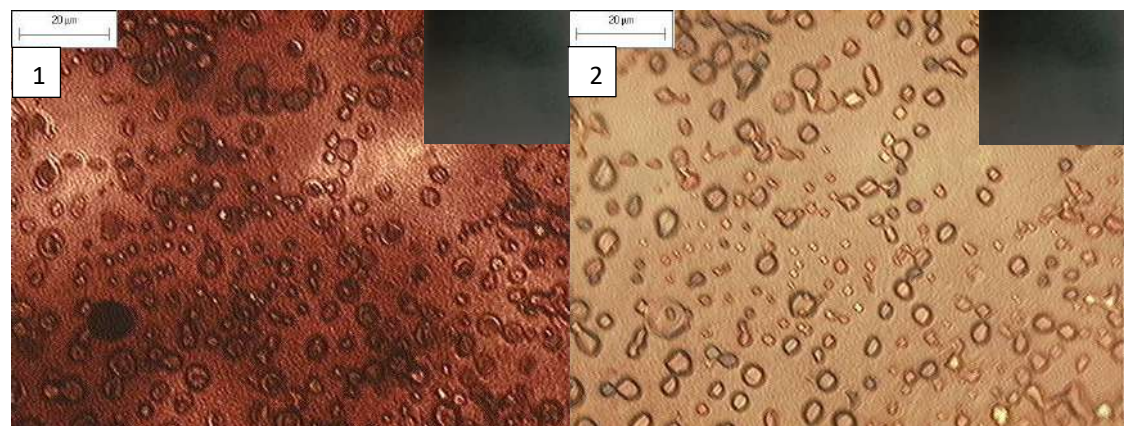




**Figura 5.19:** Morfología obtenida para la muestra D2-RTA, No. barridos: 20 resolución de 20  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.

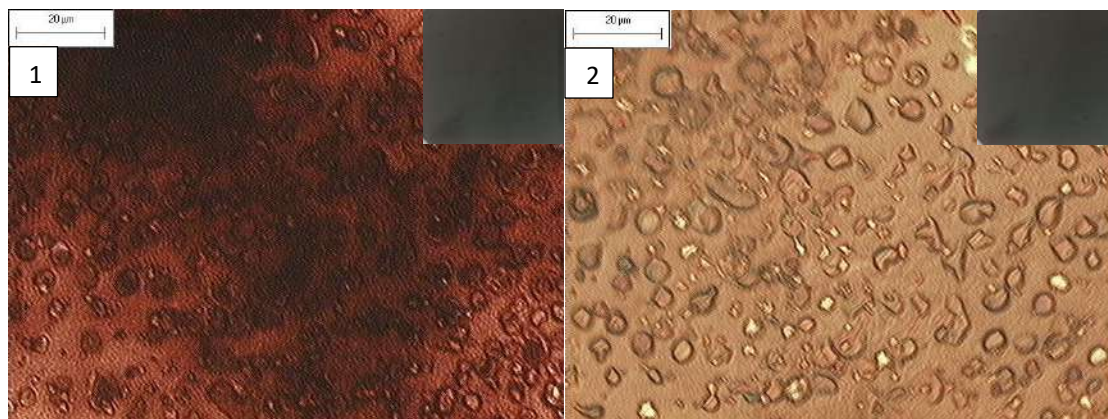


**Figura 5.20:** Morfología obtenida para la muestra D3-RTA, No. barridos: 30 resolución de 20  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.

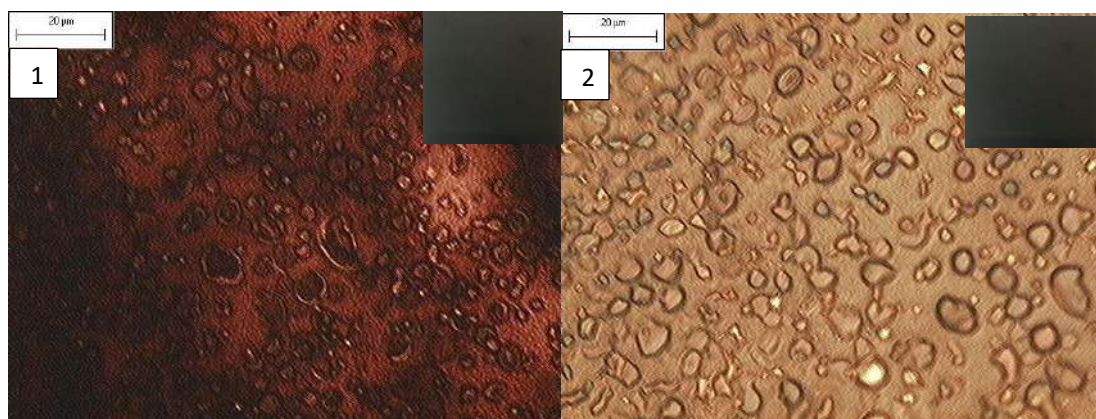


**Figura 5.21:** Morfología obtenida para la muestra D4-RTA, No. barridos: 40 resolución de 20  $\mu\text{m}$ , 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.





**Figura 5.22:** Morfología obtenida para la muestra D5-RTA, No. barridos: 50 resolución de 20 µm, 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.



**Figura 5.23:** Morfología obtenida para la muestra D6-RTA, No. barridos: 60 resolución de 20 µm, 1) luz incidente abajo y 2) luz incidente arriba.

Anteriormente, en el estudio de las películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  mediante microscopio óptico se observaron regiones claras y oscuras con una acumulación distinta de solución sobre la superficie de la muestra, sin embargo, para las películas sometidas a tratamientos RTA se observó una diferencia notable en su morfología, la formación de pequeños granos en la regiones con solución fueron en aumento a medida que el número de barridos incrementaba. Se puede observar que para la muestra de 10 barridos se tiene una formación de pequeños granos únicamente en las regiones en donde se tiene una mayor concentración de solución (regiones altas) y una ausencia de

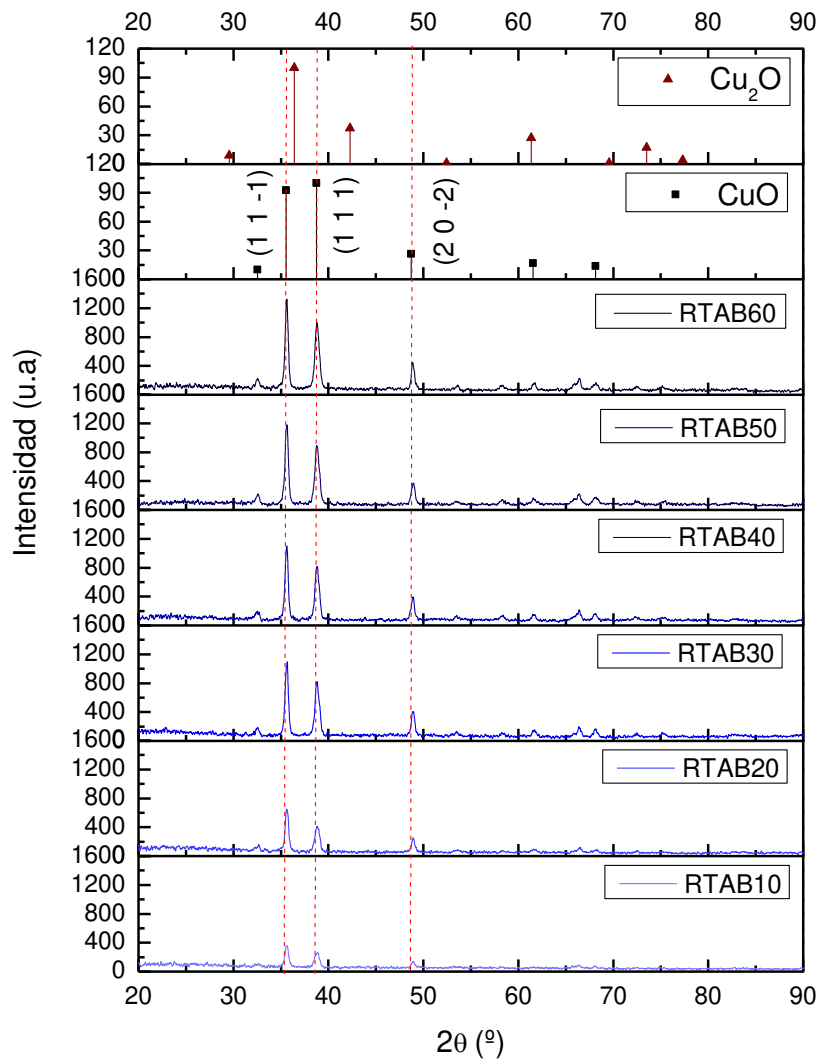


estos en las zonas más claras, sin embargo, a medida que el número de barridos aumenta por ende el espesor, la formación de estos granos aumenta tanto en tamaño como en área, y se empiezan a distribuir en toda la superficie de la película. Esta formación de granos se observó para películas tratadas a una temperatura  $T_{RTA} = 350^{\circ}\text{C}$  con un tiempo de 170 s, dando como resultado mediante XRD una formación de fases  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ , sin embargo, a una temperatura  $T_{RTA} = 440^{\circ}\text{C}$  se tiene la misma formación de granos pero con presencia únicamente de la fase de  $\text{CuO}$ , por lo tanto, se concluyo que independientemente de la temperatura y del tiempo de tratamiento, dicha formación de granos ira en aumento a medida que se incremente el número de barridos de la muestra. La ausencia de organicos en las películas de  $\text{CuO}$  se puede observar en los resultados obtenidos con anterioridad, esto debido a que los tratamientos RTA permiten eliminar dichos compuestos organidos con el aumento de la temperatura.

#### 5.2.2.1 Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de las películas sometidas a tratamientos RTA se muestran en la figura 5.14, así como los patrones de polvos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (PDF #05-0667) y  $\text{CuO}$  (PDF #48-1548) (Jácome Martínez, 2024). Se observa la presencia de la fase tenorita ( $\text{CuO}$ ) independientemente del número de barridos a una temperatura de tratamiento RTA de  $440^{\circ}\text{C}$  bajo atmosfera controlada. Los picos más definidos y con una mayor intensidad corresponden a los planos (1 1 -1) y (111), sin embargo, debido a las transiciones de fase, se tiene la presencia de un tercer pico con una menor intensidad correspondiente al plano (2 0 -2). El aumento de la intensidad de los picos de difracción se debe a los tratamientos RTA según lo reportado en la literatura tabla 1.1, a diferencia de las películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenidas por spray pirolisis, esta nueva fase presenta una mejora de intensidad a medida que aumenta el número de barridos. Comparando la intensidad de una muestra de 60 barridos con presencia de la fase cuprita a una con fase tenorita se puede observar un incremento del doble de intensidad, dando lugar a un pico más definido. Se puede observar que el ancho medio a la altura media del pico principal presenta una mejora por lo que el tamaño de grano para cada muestra incrementa.



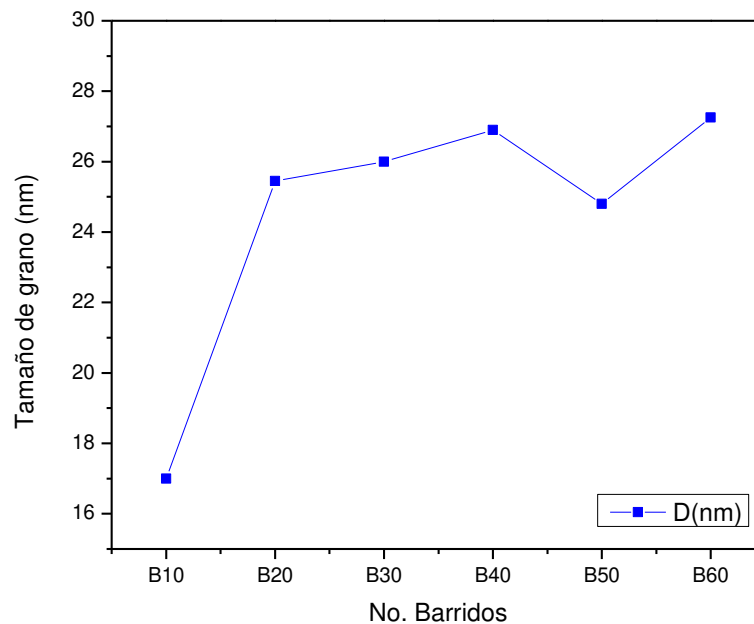


**Figura 5.24:** Patrones de difracción las películas de  $\text{CuO}$  variando el número de barridos.

Se estudiaron también por XRD películas sometidas a tratamientos RTA a una temperatura de  $350^\circ\text{C}$  a un tiempo de 170 s en atmosfera a 25% Ar y 25%  $\text{O}_2$ , se obsevo que a esta temperatura de tratamiento existe una combinación de fases de  $\text{Cu}_2\text{O}$  +  $\text{CuO}$  únicamente para las muestras de 40 – 60 barridos. Debido a una mayor cantidad de solución en la superficie de la muestra y a la temperatura de tratamiento, no era posible la transformación completa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{CuO}$ , sin embargo, con el aumento de temperatura la fase cuprita se transformaba completamente a la fase estable (tenorita).

### 5.2.2.2 Tamaño de grano cristalino de las películas de CuO

El tamaño de grano cristalino para las películas de CuO obtenidas por tratamientos RTA se muestra en la figura 5.25. Para el cálculo del tamaño de grano se hizo uso de la ecuación [4], mediante un ajuste de patrones de difracción en el software Jade 6, en donde únicamente se utilizó el pico con mayor intensidad (1 1 -1).

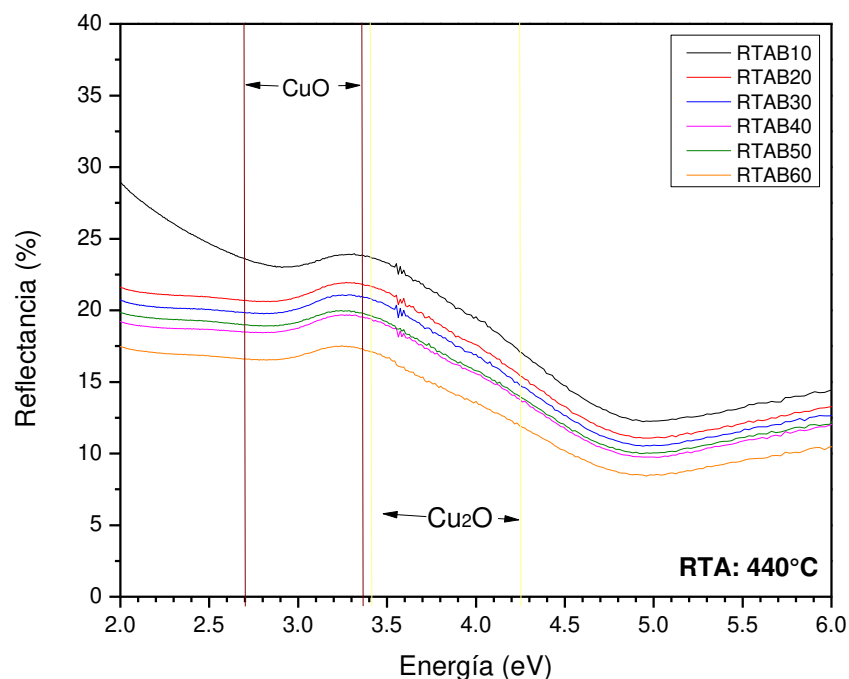


**Figura 5.25:** Tamaño de grano cristalino de las películas de CuO obtenidas por tratamientos RTA.

En comparación con las películas de Cu<sub>2</sub>O obtenidas por spray pirolisis, se puede observar un aumento considerable en el tamaño de grano cristalino. De acuerdo a lo reportado en la literatura tabla 1.1, los tratamientos térmicos rápidos aumentan el tamaño de grano, lo que permite una mayor detección como sensor, debido a que la intensidad del ancho medio de pico es más pequeño en comparación con las obtenidas para las películas de Cu<sub>2</sub>O los cristalitas del material son más grandes (Bergum et al., 2018). El tamaño de grano se encuentra entre 17 – 27 nm, el cual incrementa a mayor número de barridos, por lo tanto, se obtiene una mejor cristalinidad del material.

### 5.2.2 Propiedades ópticas de películas delgadas de CuO

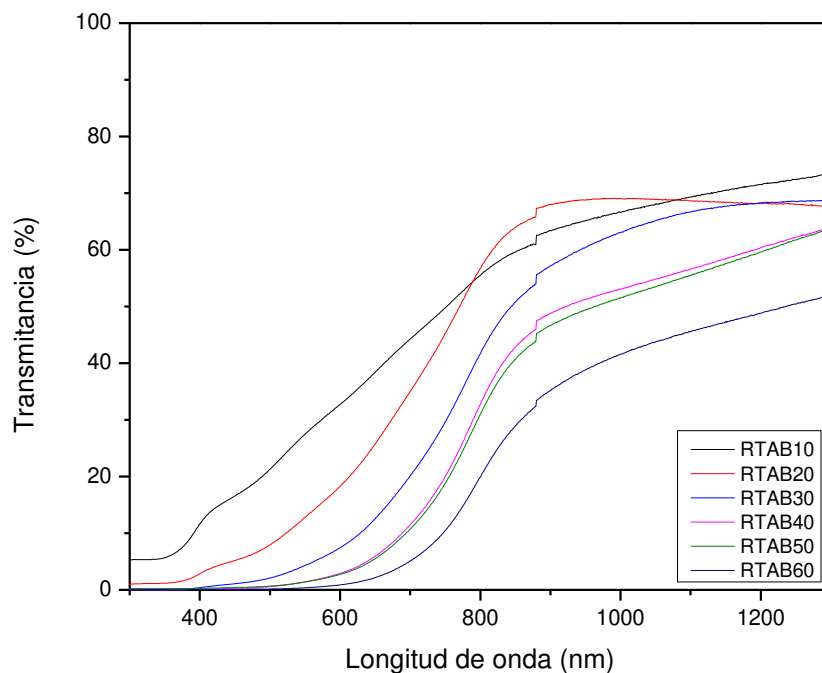
Las películas delgadas de CuO obtenidas por tratamientos térmicos rápidos, fueron sometidas a un análisis por espectroscopia Uv-Vis Cary 5000, para determinar los espectros de transmitancia y reflectancia difusa, debido a la rugosidad y coloración que presentaban. Los resultados obtenidos por reflectancia difusa dieron como resultado la composición de fases en cada una de las muestras, permitiendo identificar la fase ternorita, como fase predominante, a continuación, se muestran los espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis correspondiente a las películas de CuO.



**Figura 5.26:** espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis correspondiente a las películas de la serie D.

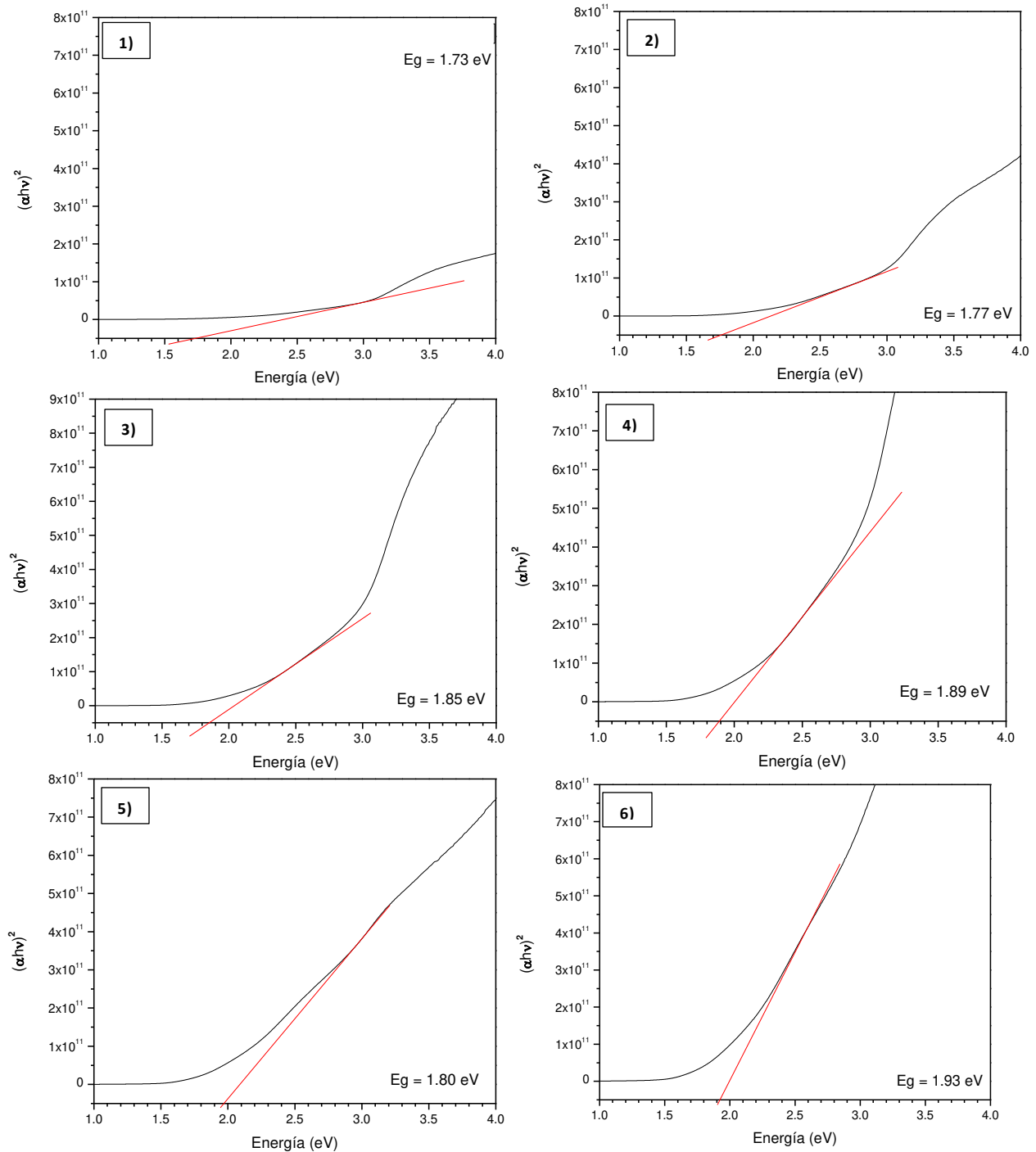
Los espectros obtenidos muestran una transición electrónica predominante, relacionada a la formación de CuO en los picos de 2.7 a 3.35 eV (Saucedo et al, 2017). La desaparición completa de los picos a 3.4 a 4.2 eV reflejan una ausencia de la fase cuprita, coincidiendo con los datos obtenidos en XRD. Se puede observar una disminución en la reflectancia justo en la región de la absorción, la muestra RTAB10

presenta una mayor reflectancia debido a que es una muestra más clara, conforme aumenta el espesor-rugosidad, menor será la reflectancia esto debido a la pérdida de luz por efecto de la dispersión causada en la superficie (Miguel A., 2018). En la figura 5.26 se puede observar que hay una disminución de reflectancia del 15% para las muestras más oscuras, esto debido a la coloración que presentan las películas de CuO obtenidas por RTA. Los espectros de transmitancia obtenidos para las películas de CuO se muestran en la figura 5.27, se puede observar una disminución en la transmitancia diferencia de las películas de Cu<sub>2</sub>O del 20%, la máxima transmitancia es del 65% para la muestra RTAB20 (20 barridos), mientras que a medida que se aumenta el número de barridos lo que incrementa el color oscuro de la muestra, la transmisión va disminuyendo, lo que indica que la absorción aumenta. En la región de 400 nm – 900 nm se tiene una baja transmitancia lo que indica que se tiene una alta absorción en todo el espectro visible, razón por la cual las muestras presentan un color café/negro, sin embargo, en la región de 950 nm – 1200 nm se tiene un aumento de la transmitancia lo que indica una baja absorción por parte de la muestra (Miguel A., 2018).



**Figura 5.27:** espectros de transmitancia en la región UV-vis correspondiente a las películas de CuO obtenidas por RTA.

El cálculo de la energía de banda prohibida se realizó mediante el método de Tauc, utilizando la ecuación [15] con un valor  $\gamma = 1/2$ , de acuerdo con lo reportado en la literatura (Bosigo et al., 2022), (Kumar et al., 2020), (Dhineshababu et al., 2016).



**Figura 5.28:** gráficas de Tauc de las películas correspondientes a la serie RTA, 1) barridos: 10, 2) barridos: 20, 3) barridos: 30, 4) barridos: 40, 5) barridos: 50, 6) barridos: 60.

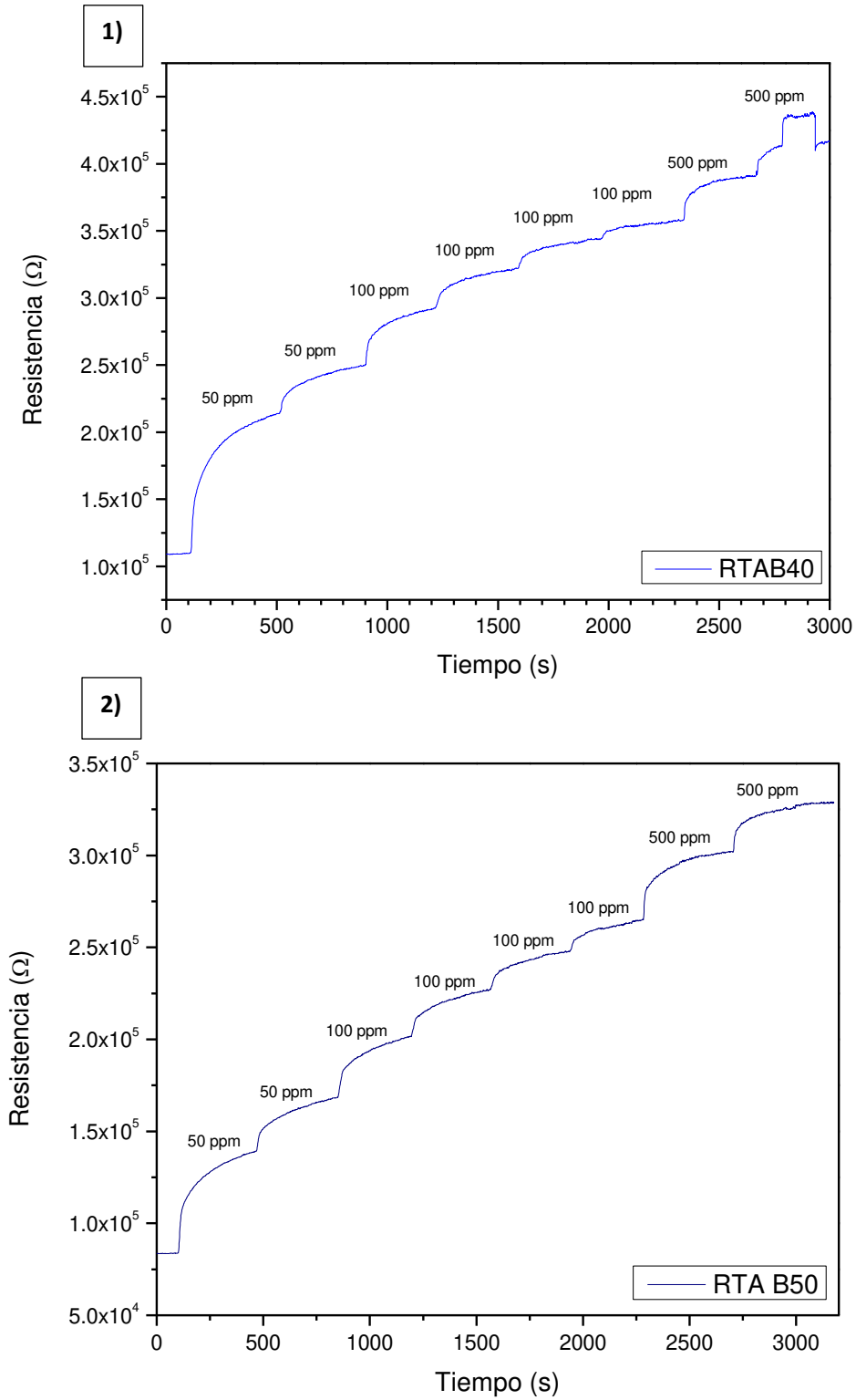
Al ser una fase de óxido de cobre distinta al  $\text{Cu}_2\text{O}$ , el cambio de la energía de banda prohibida es notable, de acuerdo a lo reportado en la literatura de forma experimental se encuentra en el rango de 1.3 - 2.2 eV (Spencer et al., 2022), (Bunea et al., 2021). Se puede observar que a medida que aumenta el número de barridos la energía de banda prohibida es mayor entrando en el rango de 1.73 – 1.93 eV, a excepción de la muestra de 50 barridos en donde se obtuvo una energía de banda prohibida menor, esto se puede deber a defectos internos en la muestra. En la tabla 5.3 se muestran los datos obtenidos en la energía de banda prohibida para las muestras sometidas a RTA.

**Tabla 5.3:** valores de energía de banda prohibida para las películas de  $\text{CuO}$ .

| No Barridos | D1 - 10 | D2 - 20 | D3 - 30 | D4 - 40 | D5 - 50 | D6 - 60 |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $E_g$ (eV)  | 2.19 eV | 2.25 eV | 2.28 eV | 2.31 eV | 2.33 eV | 2.35 eV |

### 5.3 Respuesta como sensor de vapores de acetona

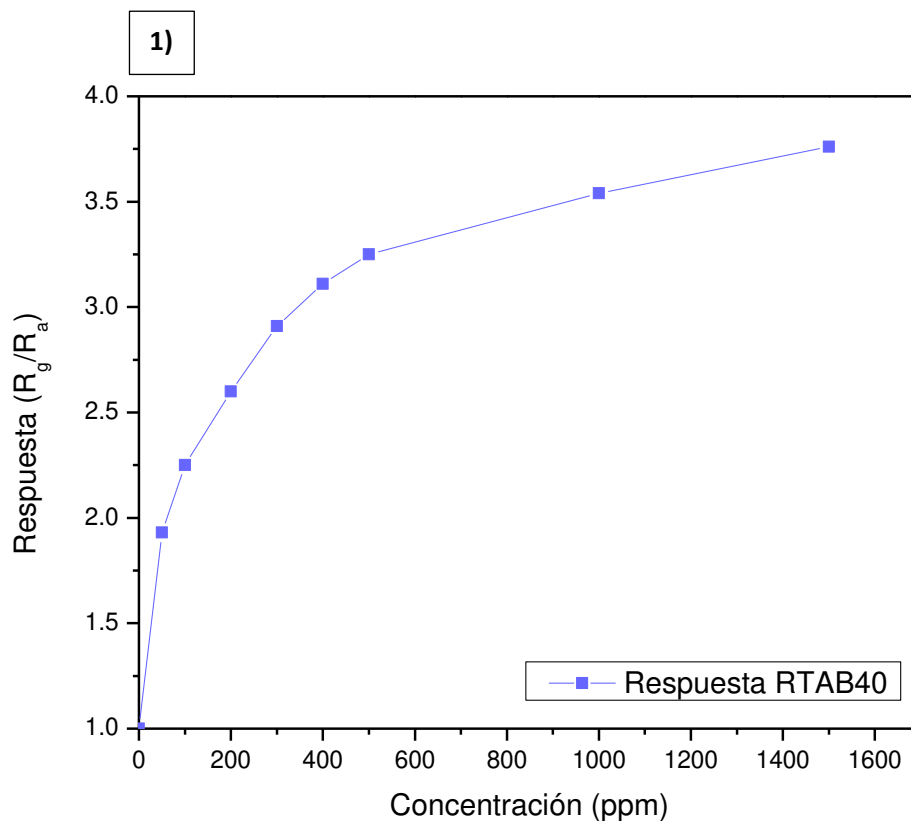
El estudio de las películas de  $\text{CuO}$  como sensor de vapores de acetona, se llevó a cabo en una cámara de sensor bajo las condiciones mencionadas con anterioridad. Las concentraciones utilizadas fueron de 50 – 1500 ppm a una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , lo cual permitió obtener un cambio en la resistencias de las películas para estudiar su respuesta como sensor, debido a los resultados obtenidos en difracción de rayos X, perfilometría mecánica y Espectroscopía UV-Vis, únicamente se estudiaron las de las películas delgadas con espesor entre 500 – 600 nm (40 y 50 barridos). En la figura 5.29 se observa el cambio de la resistencia para las películas de 40 y 50 barridos, se puede observar que al aumentar la concentración se incrementa la resistencia, esto debido a que los iones de oxígeno absorbido reaccionan con el gas de prueba (acetona) liberando una mayor cantidad de electrones, los cuales incrementan la resistencia eléctrica del semiconductor (Jácome Martínez, 2024).

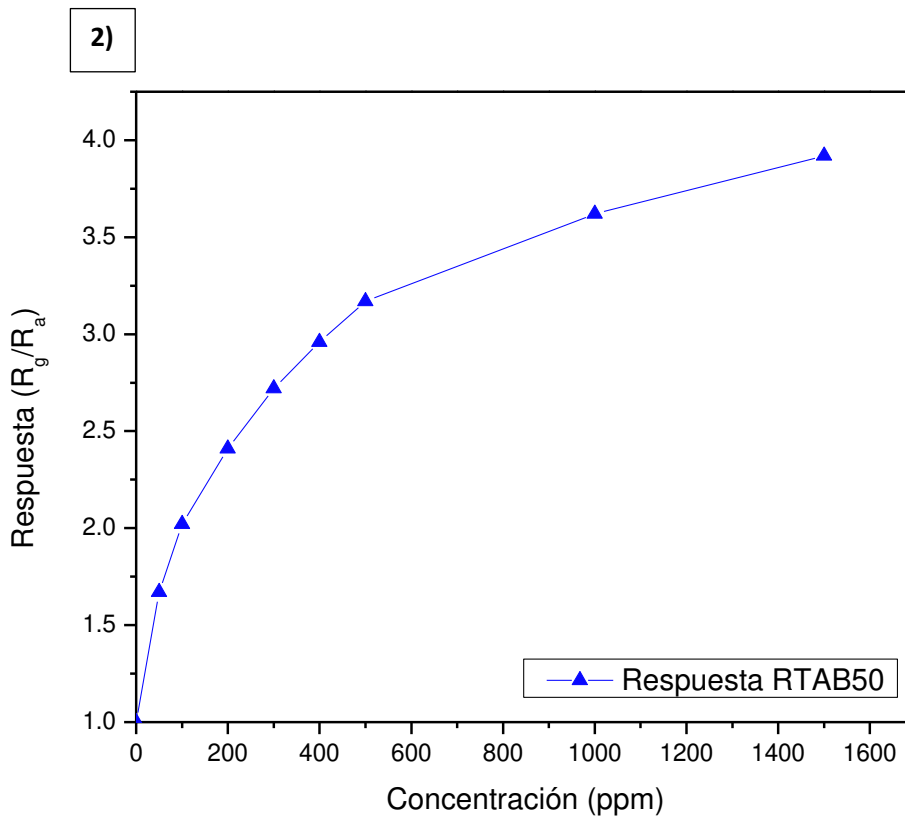


**Figura 5.29:** Cambio de resistencia para las películas de CuO, 1) 40 barridos, 2) 50 barridos.



Los valores de la resistencia para las películas de CuO cambiaron de acuerdo al número de barridos, 100 – 400 kΩ, 80 – 320 kΩ, para 40 y 50 barridos respectivamente, se puede observar una disminución de la resistencia eléctrica al aumentar el espesor de las películas, esto debido a que la resistencia es inversamente proporcional al área transversal del material, el área aumenta al incrementar el espesor, disminuyendo la resistencia. La respuesta fue graficada en función de la concentración de acetona, las cuales se muestran en la figura 5.30, se puede observar que al aumentar la concentración de acetona aumenta la respuesta como sensor, debido a un valor inicial dado por  $R_a$  el cual se mantiene fijo, mientras que al incrementar los ppm el valor de  $R_g$ , aumenta proporcionando un cambio en la respuesta como sensor.





**Figura 5.30:** Respuesta como sensor de vapores de acetona para las películas de CuO, 1) 40 barridos, 2) 50 barridos.

Para concentraciones de 1 a 500 ppm se puede observar el mayor incremento de la respuesta como sensor, para concentraciones mayores, se presenta un aumento en la respuesta, sin embargo, no es tan notable debido a la disminución de oxígeno absorbido en la superficie que no reacciona con la acetona. En cuanto a la respuesta como sensor, se puede observar un incremento al aumentar el espesor de las películas, entre el rango de 3.75 – 3.91, con un tiempo de respuesta entre 360 – 400 s . En la tabla 5.4 se muestran las respuestas obtenidas para las películas de CuO.

**Tabla 5.4:** Valores de respuesta como sensor de vapores de acetona para las películas de CuO.

| No Barridos   | RTA40 | RTA50 |
|---------------|-------|-------|
| $S = R_g/R_a$ | 3.75  | 3.91  |

### 5.3.1 Comparación de los resultados obtenidos con los reportados por otros autores en la detección de acetona utilizando CuO

En la siguiente tabla 5.5 se presentan los valores obtenidos por otros autores y los obtenidos en este trabajo de investigación en la aplicación de CuO como sensor de vapores de acetona, utilizando técnicas basadas en solución para la obtención de películas delgadas o nanoestructuradas. En general los autores reportan concentraciones entre 50 - 300 ppm, a diferencia de Moument et al. que reporta una concentración fija de 16 ppm, a temperaturas de 200 y 300°C, sin embargo, no reportan tratamientos térmicos rápidos posteriores al depósito de la solución precursora, algo que sí se reporta en este trabajo de investigación. La respuesta obtenida por algunos autores es mayor debido a que utilizan técnicas un poco más complejas y sofisticadas, sin embargo, para la técnica de spray pirolisis únicamente se reportan dos trabajos con una respuesta en el rango de 1.1 – 1.33, menor a la respuesta obtenida en este trabajo de investigación (3.70 – 3.91).

**Tabla 5.5:** Valores de la respuesta en la detección de acetona haciendo uso de películas de CuO.

| Autor y año                          | Síntesis   | Morfología                | Concentración ppm y temperatura      | Respuesta $R_g/R_a$  |
|--------------------------------------|--|---------------------------|--------------------------------------|--|
| <b>Ghosh et al. (2017)</b>           | Síntesis química húmeda                          | Películas delgadas de CuO | 50 – 300 ppm<br>$T$ : 200 – 300°C    | S(%): 125% a 225°C   |
| <b>Moumen et al. (2019)</b>          | Spray pirolisis                                  | Películas delgadas de CuO | 16 ppm, $T$ : 300°C                  | S(%): 33% a 300°C  |
| <b>Keerthana et al. (2023)</b>       | Spray pirolisis por pulverización en nebulizador | Películas delgadas de CuO | 25, 50, 75 y 100 ppm, $T$ : ambiente | S(%): 1.1  |
| <b>Jácome Martínez et al. (2024)</b> | Recubrimiento por inmersión                      | Películas delgadas de CuO | 1 - 200 ppm<br>$T$ : 300°C           | S(%)A: 1.08 a 5.63<br>S(%)B: 1.04 a 6.61<br>S(%)C: 1.07 a 7.47 |
| <b>Este trabajo</b>                  | Spray pirolisis                                  | Películas delgadas de CuO | 50 - 1500 ppm<br>$T$ : 300°C         | S(%): 3.75 – 3.91  |



## 6. Conclusiones

- Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  utilizando la técnica de spray pirolisis incrementando el número de barridos, utilizando una solución precursora de nitrato de cobre hidratado y dietanolamina, la cuales presentaron una buena adherencia al sustrato y homogeneidad.
- Las películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenidas presentaron una superficie más gruesa y rugosa conforme número de barridos incrementa, debido a la acumulación de se solución precursora sobre sus superficie.
- Patrones de difracción de rayos X muestran como única fase,  $\text{Cu}_2\text{O}$  a una temperatura de deposito de  $280^\circ\text{C}$  independientemente del número de barridos. Resultado que fue corroborado mediante el cálculo de la energía de banda prohibida.
- El uso de tratamientos térmicos rápidos (RTA) permite la transformación de la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{CuO}$  a una temperatura  $T_{RTA} = 440^\circ\text{C}$  con una atmosfera controlada de Árgon + Oxígeno a una rampa de calentamiento constante.
- Los tratamientos RTA mejoran el tamaño de grano cristalino, lo que mejora la respuesta como sensor, debido a que un mayor grano implica una mayor superficie activa, lo que aumenta la cantidad de sitios disponibles para la adsorción de moléculas de gas.
- La técnica de spray pirolisis es una alternativa para la obtención de óxidos semiconductores para su aplicación en sensores de acetona, debido a su bajo costo, fácil manejo y mayor área superficial.



## 7. Perspectivas

Con base a los aspectos más importantes del trabajo de investigación, se determinaron ciertos factores a considerar para la mejora de las propiedades de las películas previamente estudiadas para su implementación como sensor de vapores de acetona.

A continuación, se enlistan algunas áreas de interés:

- Incrementar el número de barridos a una temperatura de depósito de 280°C, para obtener una película más rugosa y con mayor espesor.
- Realizar tratamientos térmicos rápidos (RTA) a tiempos menores, optimizando la rampa de calentamiento, para encontrar una mínima temperatura de tratamiento final en donde se pueda transformar a la fase CuO.
- Incrementar la cantidad de oxígeno en la atmósfera de RTA para obtener una mayor oxidación de Cu<sub>2</sub>O en la superficie de la muestra.
- Realizar un estudio profundo de las películas con combinación de fases CuO + Cu<sub>2</sub>O para su aplicación como sensor de vapores de acetona.
- Depositar películas de CuO por la técnica de spray pirolisis a una temperatura de depósito mayor para su implementación en sensores de vapores de acetona.
- Estudiar la morfología de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido.
- Estudiar la respuesta como sensor para películas de CuO a un espesor de 700 – 1000 nm.



## 8. Bibliografía

1. Ambardekar, V., Bhowmick, T., Bandyopadhyay, P.P, & Majumder, S.B. (2022). Ethanol and acetone sensing properties of plasma sprayed copper oxide coating. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1-2, doi:10.1016/j.jpccs.2021.110333.
2. Bunea, R., Saikumar, K. & Sundaram, K. (2021). A Comparison of Optical Properties of CuO and Cu<sub>2</sub>O Thin Films for Solar Cell Applications. *Material Sciences and Applications*, 315 - 116. doi: 10.4236/msa.2021.127021.
3. Cretu, V., Ababii, N., Postiva, V., Magariu, N., Hoppe, M., Verjbitki, V., Sontea, V., Adelung, R. & Lupan, O (2019). Acetone Sensing Properties of Nanostructured Copper Oxide Films on Glass Substrate, 1-2, doi: 10.1007/978-3-030-31866-6\_56
4. Dhineshbabu, N,R., Rajendran, V., Nithyavathy, N. & Vetumperumal, R. (2016). Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles, 1-2, doi: 10.1007/s13204-015-0499-2
5. Fernández, M. (5 de Febrero de 2023). *Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)*. Obtenido de <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-de-fuerza-atmica-afm>
6. Geng, W., Ma, Z., Zhao, Y., Yang, J., He, X., Duan, L., Li, F., Hou, H. & Zhang, Q. (2020). Morphology-Dependent Gas Sensing Properties of CuO Microstructures Self-Assembled from Nanorods. *Elsevier*, 1-1.
7. Goldstein, J., Newbury,, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer,, L. & Michael, J. (2007). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Recuperado de: [https://www.google.com.mx/books/edition/Scanning\\_Electron\\_Microscopy\\_and\\_X\\_Ray\\_M/wq7eBwAAQBAJ?hl=en&gbpv=1&dq=Microscopia+electronica+de+barrido+SEM&printsec=frontcover](https://www.google.com.mx/books/edition/Scanning_Electron_Microscopy_and_X_Ray_M/wq7eBwAAQBAJ?hl=en&gbpv=1&dq=Microscopia+electronica+de+barrido+SEM&printsec=frontcover)
8. G. Eranna. (2016). Metal oxide nanostructures as gas sensing devies, Recuperado de: [https://www.google.com.mx/books/edition/Metal\\_Oxide\\_Nanostructures\\_as\\_Gas\\_Sensin/lbrOOxdzur5C?hl=en&gbpv=1&printsec=frontcover](https://www.google.com.mx/books/edition/Metal_Oxide_Nanostructures_as_Gas_Sensin/lbrOOxdzur5C?hl=en&gbpv=1&printsec=frontcover)
9. Ghosh, A., Maity, A., Banerjee, R. & Majumder, S. (2017). Volatile organic compound sensing using copper oxide thin films: Addressing the cross sensitivity issue. *Journal of Alloys and Compounds*, 109 -111: doi: 10.1016/j.jallcom.2016.09.001.
10. He, B. (2009). *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*. -: Recuperado de: <https://books.google.com.mx/books?id=G0JbDwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=fundamentals+of+Xray+diffraction&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjmrILNkZvnAhUMCc0KHUPABUgQ6AEIRDAD#v=onepage&q=fundamentals%20of%20X-ray%20diffraction&f=false>.



11. Sultana, J., Paul, S., Saha, R., Sikdar, S., Karmakar, A. & Chattopadhyay, S. (2020). Optical and electronic properties of chemical bath deposited p-CuO and n-ZnO nanowires on silicon substrates: p-CuO/n-ZnO nanowires
12. Liu, L., Wang, Wei., Li, Gang, L., Bian, X., Liu, Y., Zhang, J., Gao, J., Wang, C., Zhu, B. & Lu, H. (2023). Metal-organic framework-derived CuO tube-like nanofibers with high surface area and abundant porosities for enhanced room-temperature NO<sub>2</sub> sensing properties, *Journal of Alloys and compounds*, 1-4, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167950.
13. Mahan, D., Mauraya, A., Pal, P., Singh, P. & Muthusamy, S. (2022). Comparative study on surface states and CO gas sensing characteristics of CuO thin films synthesised by vacuum evaporation and sputtering processes. *Materials Research Bulletin*, 1-5, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111567.
14. Moreno, V. (2018). Estudio de la presencia de compuestos orgánicos en películas de CdS y el efecto en las propiedades físicas. (*tesis de maestría*), Centro de investigación y de estudios avanzados del instituto politécnico nacional.
15. Moumen, A., Hartiti, B., Comini, E., Khalidi, Z., M.H., Arachchige, M., Fadili, S. & Thevenin, P. (2018). Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using spray pyrolysis technique. *Superlattices and Microstructures*, 2 -3, doi:10.1016/j.spmi.2018.06.061.
16. N. A. A. A., R. K. Kampara, P. K. Rai, & B. G. Jeyaprakash. (2018). Highly sensitive graphene oxide functionalized ZnO nanowires for ammonia vapour detection at ambient temperature. *Sensors Actuators, B Chem*, 1064–1071, doi: 10.1016/j.snb.2017.08.148.
17. Park, H. (2001). *Chemical Vapor Deposition*. Recuperado de: [www.asminternational.org](http://www.asminternational.org): -.
18. Perendis, D. & Gauckler, L. (2005). Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 103-110. doi: 10.1007/s10832-005-0870-x.
19. Q. Lei, H. Li, H. Zhang, J. Wang, W. Fan, & L. Cai. (2019). Three-dimensional hierarchical CuO gas sensor modified by Au nanoparticles. *J.Semicond*, 1-2: 10.1088/1674-4926/40/2/022101.
20. Rahemi, S., Aghdam, A., Nazari, M., Bayat, A., Yazdani, E. & Iranizad, E. (2019). A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1 - 1: doi:10.1016/j.jaap.2019.104631.
21. Reygadas, M., Moreno, V., Castanedo, C., Beddzyk, M., Castanedo, R. & Delgado, G (2022). Cu<sub>2</sub>O thin films deposited by spray pyrolysis using diethanolamine and L-ascorbic acid as reducing agents. *Materials Today Communications*, 1-4: doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.103999.
22. Reygadas, M. (2021). Efecto de agentes reductores en la síntesis y propiedades de películas de Cu<sub>2</sub>O depositadas por spray pirólisis. (*Tesis de maestría*), Centro de investigación y de estudios avanzados del instituto politécnico nacional.





23. R. Jaaniso & O. K. Tan, Eds. (2013). Semiconductor gas sensors, Recuperado de: <https://shop.elsevier.com/books/semiconductor-gas-sensors/jaaniso/978-0-08-102559-8>
24. Rydosz, A. (2018). The use of copper oxide thin films in gas-sensing applications, 1 – 2, doi: 10.3390/coating8120425
25. Sánchez, V., Solís, A., López, R., Gomez, C., Morales, F., Vargas, O., Mastache, Jorge. & Sánchez, G. (2019). Thermal oxidation of copper over a broad temperature range: towards the formation of cupric oxide (CuO). *Materials Research Express*, 1 -2. doi:1591/10.1088/2053/ab1662.
26. Saucedo, G., Reygadas, M., Peña, J.J., Medina, G., Marín, J., Castanedo-Pérez, R., Torres-Delgado & Urbiola, R. (2023). Non-enzymatic glucose sensor using nanostructured copper oxide thin films deposited by spray pyrolysis, *Surfaces and interfaces*, 1-4, doi: 10.1016/j.surfin.2023.102702.
27. Saucedo, G. (2021). Estudio y obtención de películas delgadas de óxido de cobre por descomposición metalo-orgánica y oxidación térmica, y su aplicación en dispositivos electrónicos de heteroestructura. (*tesis de doctorado*), Centro de investigación y de estudios avanzados del instituto politécnica nacional.
28. Saucedo, G., Castanedo-Pérez, R., Torres-Delgado, G., Mendoza-Galván, A. & Zelaya Ángel, O. (2017). Cuprous oxide thin films obtained by dip-coating method using rapid thermal annealing treatments, *Material Science in Semiconductor Processing*, 1-2, doi: 10.1016/j.mssp.2017.06.017
29. Spencer, J., Mock, A., Jacobs, A., Schubert, M., Zhang, Y. & Tadjer, M. (2022). A review of band structure and material properties of transparent conducting and semiconducting oxides: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, CdO, NiO, CuO, and Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *AIP Publishing*, 78 - 86.
30. Stock, S. & Cullity, B. (2014). *Elements of X-Ray Difraccction*. Centro de investigación y de estudios avanzados del instituto politécnico nacional:: Pearson.
31. Zhu, Y., Mimura, K. & Isshiki, M. (2004). Oxidation Mechanism of Cu<sub>2</sub>O to CuO at 600 - 1050°C. *Oxidation of Metals*, 1-2, doi: 10.1007/s11085-004-7808-6.
32. Kishore, K., Balamurugan, D. & Jeyaprakash, B. (2020). CuO nanograins: synthesis and vapour detection, *J Mater Sci: Matter Electron*, 1-3, doi: 10.1007/s10854-020-04894-3
33. Kumar, V., Masudy-Panah, S., Tan, C., Wong, T., Chi, D. & Dalapat, G. (2013). Copper oxide based low cost thin film solar cells, *Agency for Science, Technology and Research*, 1-3, doi: 10.1109/INEC.2013.6466072
34. Kumar, N., Parui, S.S., Limbu, S., Mahato, D.K. & Tiwari, R.N.C. (2020). Structural and optical properties of sol-gel derived CuO and Cu<sub>2</sub>O nanoparticles, *Materials Today: Proceedings*, 1-3, doi:1016/j.matpr.2020.08.800
35. Luri S. Brandt, Cesar A. Martins, Vinicius C. Zoldan, Alexandre D.C. Viegas, José H. Dias da Silva, André A. Pasa. (2014). Structural and optical properties of Cu<sub>2</sub>O crystalline electrodeposited films, *Thin solid Films*, 1-2, doi: 10.1016/j.tsf.2014.04.013



36. Taguchi, N. (1972). Gas detecting Device, *United States Patent*, Patent 3,695,848 A, Recuperado de <https://www.mdpi.com/2079-6412/8/12/425#B2-coatings-08-00425>
37. Li, S., Xie, L., He, M., Hu, C., Luo, G., Chen, C. & Zhu, Z. (2020). Metal-organic frameworks-derived bamboo-like CuO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure for high-performance H<sub>2</sub>S gas sensor with low operating temperature, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1-2, doi: 10.1016/j.snb.2020.127828
38. He, M., Xie, L., Zhao, X., Hu, X., Li, S. & Zhu, ZG. (2019). Highly sensitive and selective H<sub>2</sub>S gas sensors based on flower-like WO<sub>3</sub>/CuO composites operating at low/room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 1-2, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.349
39. Navale, S.T., Yang, Z.B., Liu, C., Cao, P.j., Patil, V.B., Ramgir, N.S.N, Mane, R.S. & Stadler, F.j (2018). Enhanced acetone sensing properties of titanium dioxide nanoparticles with a sub-ppm detection limit, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1-2, doi: 10.1016/j.snb.2017.08.186
40. Jiang, C., Sun, M., Wang, Z., Chen, ., Zhao, X., Yuan, Y., Li, Y. & Wang, C. (2016). A portable Real-Time Ringdown Breath Acetone Analyzer: Toward Potencial Diabetic Screening and Management, , 1-2, doi: 10.3390/s16081199
41. Rajendran, S., Qin, J., Gracia, F. & Lichtfouse, E. (2020), *Metal and Metal Oxides for Energy and Electronics*, México: Springer Nature.
42. Jácome-Martínez, C.R., Márquez-Marín, J., Olvera-Amador, M.de la L., Castanedo-Pérez, R. & Torres-Delgado, G. (2024), CuO thin films deposited by the dip-coating method as acetone vapor sensors: Effect of their thickness and precursor solution molarity, *Micro and Nanostructures*, doi: 10.1016/j.micrna.2024.207753
43. Heinemann, M., Eifert, B. & Heiliger, C. (2013), Band structure and phase stability of the copper oxides Cu<sub>2</sub>O, CuO y Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, *Physical Review*, doi: 10.1103/PhysRevB.87.115111
44. Wang, Y., Miska, P., Pilloud, D., Horwat, D., Mücklich, F. & Pierson, J.F. (2014), Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu<sub>2</sub>O thin films after air annealing , *Journal of Applied Physics*, doi:10.1063/1.4865957
45. Polak, M.L., Gilles, J.Ho. & Lineberger, W. (1991), Photoelectron spectroscopy of copper oxide (CuO) , *J.Phys, Chem*, doi: 10.1021/j100162a005
46. Higashiwaki, M., Sasaki, K., Kurumata, A., Yamakoshi, S. & Yamakoshi, S. (2012), Gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) substrates, *The Dawn of Gallium Oxide Microelectronics*, doi: 10.1063/1.3674287
47. Akatun, Y. (2015) Effect of thickness on the structural and optical properties of CuO thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction, *Thin Solid Films*, doi: 10.1016/j.tsf.2015.10.003



48. Kuzel, R. & Weichman, F.L. (1970) Hole mobility in  $\text{Cu}_2\text{O}$ . I. Scattering by lattice vibrations, *Canadian Journal of Physics*, doi: 10.1139/p70-328
49. Koffyberg, F.P. & Benko, F.A. (1982) A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type  $\text{CuO}$ , *Journal of Applied Physics*, doi: 10.1063/1.330567
50. Lee, Y.Y., Winkler, M.T., Sian, S.C., Brandt, Riley. & Buonassisi, T. (2011) Hall mobility of cuprous oxide thin films deposited by reactive direct-current magnetron sputtering, *Applied Physics Letters*, doi: 10.1063/1.3589810
51. Murali, D.S. & Subrahmanyam, A. (2016) Synthesis of low resistive p type  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  thin gilms by DC reactive magnetron sputtering and conversion of  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  into  $\text{CuO}$  by laser irradiation, *Journal of Physics D: Applied Physics*, doi: 10.1088/0022-3727/49/37/375102
52. Junod, A., Eckert, D., Triscone, G., Müller, J. & Reichardt, W. (1989) A study of the magnetic transitions in  $\text{CuO}$ : specific heat (1 - 330K), magnetic susceptibility and phonon density of states, *Phys.: Condens. Matter*, doi: 10.1088/0953-8984/1/43/004
53. Beg, M.M. & Shapiro, S.M. (1976) Study of phonon dispersion relations in cuprous oxide by inelastic neutron scattering, *Physical review B*, doi: 10.1103/PhysRevB.13.1728
54. Liu, M., Lin, M.C & Wang, C. (2011) Enhancements of thermal conductivities with Cu,  $\text{CuO}$ , and carbon nanotube nanofluids and application of MWNT/water nanofluid on a water chiller system, *Nanoscale Res Lett* 6, 297(2011), doi: 10.1186/1556-276X-6-297
55. Castillo, L.D.N., Delgado, V.J.A, Robles, A.R, Garcia, V.D., Ramos, C.A.K, Martinez, G.V. & Muñoz, R.G.E. (2024), Caracterización de materiales. Recuperado de <https://www.studocu.com/es-mx/document/benemerita-universidad-autonoma-de-puebla/ingenieria-de-materiales/tecnicas-de-caracterizacion-de-materiales/8193045>
55. Faraldos, M. & Goberna, C., (2021), Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Madrid España: CSIC
57. Charlotte, G.H. & Threfall, T.L. (1992), UV-VIS Spectroscopy and its Applications. New York, London Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest: Springer-Verlag
58. Harynski, L., Olejnik, A., Grochowska, K. & Siuzdak, K. (2022), A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductor directly from UV-Vis spectroscopy data, *Optical Materials*, doi:10.1016/j.optmat.2022.112205
59. Chang, E. (2000), Microlab operating procedure, DEKTAK IIA surface profile measuring system. Recuperado de [https://research.engineering.ucdavis.edu/ncnc/wp-content/uploads/sites/11/2013/06/dektak\\_IIA\\_UCLManual.pdf](https://research.engineering.ucdavis.edu/ncnc/wp-content/uploads/sites/11/2013/06/dektak_IIA_UCLManual.pdf)
60. Sitek Process Solutions (2024), DEKTAK IIA Surface profile Measuring System Operation Manual, Sitek Process, recuperado de [https://www.sitekprocess.com/objects/catalog/product/extras/3394\\_Dektak%20IIA.pdf](https://www.sitekprocess.com/objects/catalog/product/extras/3394_Dektak%20IIA.pdf)



61. Liao, L.C.K. & Jhan, J.L. (2016), Investigation of Rapid Thermal Annealing on Cu<sub>2</sub>O Properties and n-p Cu<sub>2</sub>O Homojunction Performance by Electrochemical deposition processing, *Journal of The electrochemical Society*, doi: 10.1149/2.0851614jes
62. Bergum, K., Riise, H.N, Gorantla., Lindberg, P.F., Jensen, I.J.T., Gunnaes, A. E., Galeckas, A., Diplas, S., Svensson, B.G. & Monakhov, E. (2018), Improving carrier transport in Cu<sub>2</sub>O thin films by rapid thermal annealing, *Journal of Physics: Condensed Matter*, doi: 10.1088/1361-648X/aaa5f4
63. Fierro, J.J.G. (2005), Metal oxides chemistry and Applications, Berkeley, California: Taylor & Francis, LLC.
64. Jaaniso, R. & Tan, K.O. (2013), Semiconductor gas sensors, Philadelphia: Elsevier science.
65. Eranna, G. (2012), Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices, India: Taylor & Francis
66. Bhowmick, T., Nag, S. & Majumder, S.B. (2021), Understanding the ethanol and acetone sensing behaviour of CuO thin films through elements of gas diffusion theory, *Materials Chemistry and Physics*, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124286
67. Keerthana, S., Arthina Titlin, M.B., Ravi Dhas, G., Venkatesh, R., Arivukarasan, D. & Mercy Gnana Malar, K.C. (2023), Insights on the host precursor role play in the chemiresistive gas sensing properties of nebulizer spray-coated CuO films, *Physica B: Condensed Matter*, doi: 10.1016/j.physb.2023.414852
68. Li, Z., Li, H., Wu, Z., Wang, M., Luo, J., Torun, H., Hu, P., Yang, C., Grundmann, M., Liu, X. & Fu, Y. (2019), Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensor operated at room temperature, *Materials Horizons*, doi: 10.1039/c8mh01365a
69. Jácome Martínez, C.R (2024), *Estudio de películas de óxido de cobre (II) depositadas por el método de inmersión remoción como sensor de acetona.* (Tesis doctoral). Centro de investigación y de estudios avanzados del instituto politécnico nacional, México.
70. Gurlo, A. (2006), Interplay between O<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen, *ChemPhysChem*, doi: 10.1002/cphc.200600292
71. Badillo, A,M,A. (2018). Desarrollo y estudio de una rutura física y otra química para la obtención de Cu<sub>2</sub>O en película delgada, dirigido a aplicaciones en optoelectrónica y fotocatalisis. (tesis de doctorado), Centro de investigación y de estudios avanzados del instituto politécnica nacional.
72. Bosigo, R., Lepodise, L., Chimowa, G. & Muiva, C. (2022), Enhanced ethanol sensing response of nanostructured Ce-doped CuO thin films, *Materials Chemistry and Physics*, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.12584

