

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA



TESIS DE LICENCIATURA

“Estudio de las propiedades físicas y químicas de películas delgadas de CuS crecidas sobre sustratos flexibles por la técnica en baño químico”

MEMORIA PARA OBTENER EL TÍTULO DE BIOINGENIERA

PRESENTADA POR

Joseline Cabrera García

Directores

Dra. Mayra Cecilia Ramírez Camacho

Dr. Miguel Martínez Gil

Mexicali, Baja California, junio de 2023

Resumen

Los calcogenuros metálicos basados en Cu, S son materiales que presentan propiedades eléctricas, morfológicas y ópticas apropiadas para el desarrollo de nuevos materiales con bajo costo y alta eficiencia. Ya que estos son económicos, abundantes en la naturaleza y no tóxicos.

Diversas técnicas se han utilizado para sintetizar películas delgadas de estos materiales, a través de la técnica de depósito por baño químico (DBQ por sus siglas en inglés) es posible obtener diferentes materiales como sulfuros, seleniuros, telurios, y óxidos que pueden presentar propiedades semiconductoras. Las propiedades mecánicas, magnéticas, térmicas y eléctricas de las películas delgadas a menudo provienen de dimensiones pequeñas. Estas propiedades de pequeñas dimensiones las conduce a dispositivos flexibles.

En el presente trabajo se estudió el crecimiento de películas delgadas a partir del método de baño químico a bajas temperaturas sobre sustratos de PMMA, poliamida y PET.

Las composiciones elementales y estados de oxidación se estudiaron por medio de espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS por sus siglas en inglés). Los resultados de XPS revelaron la presencia de covelita CuS.

Las propiedades eléctricas se determinaron por medición de efecto hall, encontrando que la movilidad, resistividad y concentración de portadores se encuentran entre los valores de 0.072-1.68 cm²/V-s, 1.96-9.17 Ohm-cm y 4.16E¹⁷-1.26E²⁰ cm²/V-s respectivamente. Además de demostrar que se trataba de un semiconductor tipo p.

Dedicatoria

A todos aquellos que han sido una parte integral de mi camino académico y personal.

A mis padres, por su amor incondicional y por creer en mí desde el primer día. Por sus sacrificios y su apoyo constante que han sido la clave de mi éxito.

A mis profesores y mentores, por su dedicación y pasión por la enseñanza y por guiarme en mi camino.

A mis compañeros, por las risas y el estudio. Por las conversaciones estimulantes, y los momentos que compartimos juntos.

A mi querida Alma Mater y a todas las personas que la conforman les agradezco de todo corazón. No podría haber llegado hasta aquí sin su apoyo.

Agradecimientos

Al Dr. Wencel de la Cruz Hernández, jefe del Departamento de Físicoquímica de Nanomateriales del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, por brindar totalmente las instalaciones, equipos, materiales y capacitaciones necesarios para la realización de este trabajo, así como por su hospitalidad y generosidad como director de la Unidad de Nanofabricación.

Quiero agradecer al Dr. Harvi Castillo y a la M.I. Irene Barberena por brindarme el conocimiento suficiente en las técnicas de la UNaFab para poder desarrollar este trabajo.

Agradezco al Laboratorio Nacional de Nanofabricación, al proyecto PAPIIT-IT101021 y al proyecto Conacyt No 194758 por el financiamiento parcial de este trabajo de tesis.

Al Dr. Miguel Martínez Gil, profesor de tiempo completo en el Departamento de Física, Matemáticas e Ingeniería de la Unidad Regional Sur de la Universidad de Sonora, por su compromiso con este trabajo, por su dirección en la parte experimental con gran pedagogía, paciencia y completa disposición.

A la Dra. Mayra Cecilia Ramírez Camacho, Doctora Investigadora de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, por su total entrega a este trabajo, por su afabilidad, instrucción, paciencia y por brindarme todas las herramientas y medios necesarios para esta investigación.

A la Dra. Araceli Celina Justo López, Directora de la Facultad de Ingeniería Campus Mexicali de la Universidad Autónoma de Baja California, por el apoyo económico brindado que hizo posible la movilidad estudiantil al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM por el tiempo requerido para llevar a cabo la experimentación del presente trabajo.

Al Mtro. Angel Regalado Contreras, estudiante de posgrado en Nanociencias de CICESE-CNyN, por su cooperación para llevar a cabo las técnicas de XPS y difracción de rayos X con completa disposición.

A la Mtra. Ivonne Julieta Silva Contreras, estudiante de posgrado en Nanociencias de CICESE-CNyN, por su atención y por el apoyo brindado para llevar a cabo la caracterización óptica por UV-vis.

Contenido

i. Figuras y gráficas	vi
i.i. Figuras	vi
ii. Tablas	ix
iii. Fórmulas y ecuaciones	ix
1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1. Electrónica convencional	2
2.2. Bioelectrónica	5
5.2.1. Biosensores	6
2.3. Películas delgadas	7
2.4. Electrónica flexible	10
2.4.1. Polietileno tereftalato (PET)	11
2.4.2. Polimetilmetacrilato (PMMA)	11
2.4.3. Poliamida	12
2.5. Sulfuro de cobre (CuS)	12
2.6. Técnicas de caracterización de películas delgadas	16
3. Justificación	29
4. Hipótesis	30
5. Objetivos	30
5.1. Objetivo general.	30
5.2. Objetivos particulares.....	30
6. Metodología	30
6.2. Síntesis de películas delgadas de CuS por la técnica en baño químico.	32
6.2.1. Lavado de cristalería y preparación de sustratos.....	32
6.2.2. Preparación de reactivos	38
6.2.3. Técnica de crecimiento de películas mediante depósito químico.....	39
6.3. Caracterización de las películas delgadas de CuS	43
6.3.1. Caracterización eléctrica por medición de efecto Hall.....	43
6.3.2. Caracterización óptica por espectrofotometría de UV-visible	46
6.3.3. Caracterización topográfica y morfológica por microscopía de fuerza atómica.....	48
6.3.4. Caracterización de composición química por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	51
6.3.6. Software.	53

7. Resultados y discusión	54
7.1. Síntesis de películas delgadas de CuS sobre sustratos flexibles.....	54
7.2. Caracterización de las películas delgadas de CuS sobre sustratos flexibles.....	55
8. Conclusiones.....	68
0.9. Literatura citada	69
10. Anexos	77

i. Figuras y gráficas

i.i. Figuras

Figura 1. Estructura electrónica del silicio y el germanio. (Hyperphysics, 2016).....	3
Figura 2. Representación gráfica simplificada de la estructura electrónica de bandas, la energía de banda prohibida (E_g) y la energía de Fermi (E_F). (Ruvalcaba Manzo, 2018) [63].....	4
Figura 3. Diagrama esquemático de la fabricación de un biosensor electroquímico flexible de glucosa compuesto por una nanopelícula de GOx/oro/MoS ₂ /oro sobre el electrodo de polímero. (Yoon et al., 2019) [81]	7
Figura 4. Esquema depósito de baño químico.[10]	8
Figura 5. Estructuras cristalinas de algunas fases representativas del sulfuro de cobre. Cada fase cristalina es mostrada por su composición y el nombre del mineral. Las esferas azul y amarillo representan los átomos de cobre y azufre respectivamente, rodeados de líneas negras representando el perímetro de cada celda unitaria. (Majudmar, 2020)[37].....	14
Figura 6. Estructura cristalina del CuS. (a) Estructura cristalina poliédrica 3D de una celda unitaria de CuS (b) alternando capas de los planos CuS ₄ -CuS ₃ -CuS ₄ unidos a través del enlace S-S y (c) vista típica del CuS a lo largo del eje c, donde los planos hexagonales se apilan unos sobre otros. (Tarachand et al., 2018) [75]	16
Figura 7. Voltaje Hall (VH) medido sobre una lámina de material conductor, B campo magnético aplicado, I corriente, d espesor de la lámina, \mathcal{E} es la fuerza de Lorentz. (Melo Quintero, 2011) [41]	17
Figura 8. Espectro electromagnético en la región ultravioleta-visible. (We UVCare, n.d.)[80].....	19
Figura 9. Absorción de fotón vía (a) transición directa y (b) transición indirecta. (Moreno Orea, 2018) [45].....	20
Figura 10. Sistema de AFM: el sensor de superficie, sistema de detección y sistema de adquisición de imágenes. En este caso, está en método de contacto en AFM. (Vilasó Cadre, 2020)[78].....	23
Figura 11. Funcionamiento del AFM. (García y Kikut, 2020)[16].....	23
Figura 12. Mecanismo de obtención de datos en un AFM. (Park Systems, 2016, 2m30s)[53].....	24
Figura 13. Modo de operación de contacto: a) relación entre la fuerza (F), la deflexión (S) y la constante de fuerza (k), b) curva fuerza-distancia. [16]	25

Figura 14. Diferencia de fuerzas involucradas en el modo contacto y no contacto. (Park Systems, 2016, 2m38s) (Park Systems, 2016, 2m56s)[53]	26
Figura 15. El efecto Auger es un proceso por el cual los electrones con energías características son expulsados de los átomos, en respuesta a una transición descendente de otro electrón del átomo. (Hyperphysics, 2016)[24]	27
Figura 16. Esquema del volumen de interacción sobre una muestra compacta y el origen de las diferentes señales detectables. (Pardell, 2017)[52]	28
Figura 17. Correcto manejo del ácido clorhídrico para el lavado de cristalería: a) Tablero de la campana de extracción de ácidos; b) equipo de protección necesario para el manejo de ácidos: guantes(izquierda), mandil (centro) y careta (derecha); c) ácido utilizado en el lavado de cristalería (ácido clorhídrico, HCl); d) vertido de ácido en los vasos de precipitado sucios; e) limpieza del frasco antes de regresarlo al gabinete.....	34
Figura 18. Lavado de cristalería: a) limpieza de los vasos con hisopos; b) dilución del ácido antes de verter en el lavabo; c) enjuague y escurrido de vasos; d) lavado de manos antes de retirar los guantes; e) secado de los vasos con sopleteo.	35
Figura 19. Lavado de sustratos de vidrio y cuarzo: a) sustratos de vidrio listos para el lavado ultrasónico; b) colocación del vaso con un nivel de agua suficiente para realizar el lavado; c) consola del equipo de lavado ultrasónico.....	37
Figura 20. Preparación de sustratos flexibles para la síntesis de películas delgadas: a) recorte de los sustratos flexibles; b) limpieza con alcohol del sustrato de PET; c) adhesión de los sustratos flexibles al sustrato de vidrio utilizando cinta adhesiva semitransparente.....	38
Figura 21. Preparación de la solución de depósito: a) termobañero Lauda Alpha RA8 para depósito químico; b) preparación de la solución de depósito añadiendo agua para disociar los iones metálicos; c) preparación de la solución de depósito colocando los mililitros correspondientes de TEA; d) películas en proceso de síntesis inmersas en la solución de depósito; e) probetas de medición para los reactivos a utilizar en la solución de depósito.	41
Figura 22. Película depositada sobre sustrato rígido.....	41
Figura 23. Película depositada sobre sustrato rígido con escalón.	42
Figura 24. Película depositada sobre sustrato flexible, siendo un sustrato rígido el soporte de éste.	42
Figura 25. Termobañero Lauda Alpha RA8 utilizado en la síntesis de las películas delgadas. (LAUDA DR. R. WOBSE GMBH y CO.KG, n.d.) [35]	42
Figura 26. Funcionamiento de un lavado ultrasónico. Propagación de las ondas provenientes del transductor (izquierda) que da lugar al fenómeno de cavitación (derecha). [8].....	43
Figura 27. Medición de efecto Hall: a) part	45
Figura 28. Procedimiento de medición de espectrofotometría UV-vis: a) espectrofotómetro UV-vis Agilent Cary 60; b) software para obtención de datos en UV-vis. c) colocación del blanco en el equipo; d) colocación de sustrato con película.....	47
Figura 29. Funcionamiento del espectrofotómetro UV-vis Agilent Cary 60	48
Figura 30. Medición topográfica y de grosor de las películas delgadas por microscopía de fuerza atómica: a) software del microscopio óptico ubicando la punta del AFM; b) regulación manual del voltaje de los cuadrantes; c) cuadrantes del fotodiodo, mostrando el voltaje medido entre A, B, C y D; d) medición del grosor de la película delgada por medio del escalón (diferencia entre la superficie del sustrato y la superficie de la película delgada); e) entorno del software que controla el AFM.	50

Figura 31. Análisis de composición química en el equipo de ablación láser: a) panel de control del equipo de ablación láser; b) perillas para regular los ejes x,y,z y ajustar la posición del haz de luz sobre la muestra; c) entorno del software donde se visualiza en barrido de energías.	52
Figura 32. Topografía de películas de CuS en los distintos sustratos: a) CuS/cuarzo, b) CuS/PMMA, c) CuS/PET, d) CuS/poliamida y e) CuS/vidrio	56
Figura 33. Rugosidad cuadrática media de las películas delgadas de CuS en los distintos sustratos.	57
Figura 34. Escalones de las películas delgadas en los distintos sustratos: a) CuS/cuarzo, b) CuS/vidrio, c) CuS/PMMA, d) CuS/PET.	58
Figura 35. Grosor de las películas depositadas en cada sustrato.	59
Figura 36. Barrido de baja resolución a $20\mu\text{A}$ a 2 eV para identificación de picos significativos de las películas delgadas de CuS.	60
Figura 37. Barrido de alta resolución para el cobre en el orbital 2p (Cu 2p). La línea continua representa la medición original, las líneas: con punto y línea y línea guionada representan la deconvolución del barrido; la línea punteada la línea base.	61
Figura 38. Barrido de alta resolución para el oxígeno en el orbital 1s (O1s). La línea continua representa la medición original, las líneas: con punto y línea y línea guionada representan la deconvolución del barrido; la línea punteada la línea base.	61
Figura 39. Barrido de alta resolución para el azufre en el orbital 2p (S 2p). La línea continua representa la medición original, las líneas: con punto y línea y línea guionada representan la deconvolución del barrido; la línea punteada la línea base.	62
Figura 40. Barrido de alta resolución para el carbono en el orbital 1s (C1s). La línea continua representa la medición original, las líneas: con punto y línea y línea guionada representan la deconvolución del barrido; la línea punteada la línea base.	63
Figura 41. Comparativa de la concentración y movilidad de portadores y la resistividad de las películas delgadas de CuS en los distintos sustratos.	64
Figura 42. Porcentaje de transmitancia de las películas de CuS en los distintos sustratos. Datos obtenidos del equipo de espectrofotometría de UV-vis.	66
Figura 43. Banda prohibida directa de las películas en los distintos sustratos: a) CuS/poliamida, b) CuS/cuarzo, c) CuS/vidrio, d) CuS/PET, e) CuS/PMMA.	67
Figura 44. Comparativa de las energías de banda prohibida de las películas de CuS en los distintos sustratos.	68
Figura 46. Comparativa de los valores de resistencia influenciados por la concentración de iones Cu^{2+} en la solución de depósito.	77
Figura 48. Comparativa de los valores de resistencia influenciados por la concentración de iones S^{2-} en la solución de depósito.	78
Figura 50. Comparativa de los valores de resistencia influenciados por la concentración de iones Cu^{2+} en la solución de depósito y por la temperatura.	78
Figura 51. Comparativa de los valores de resistencia de las películas delgadas influenciados por la temperatura.	79
Figura 52. Comparativa de los valores de resistencia influenciados por la concentración de iones S^{2-} en la solución de depósito y por la temperatura.	79
Figura 47. Variaciones de concentración de tiourea. En un tiempo de depósito de a), d) y g) de 20 minutos; b,) e) y h) de 40 minutos y c), f) e i) de 60 minutos.	80

Figura 49. Variaciones de temperatura de depósito a 40, 50 y 60 °C con distintas concentraciones de tiourea y sulfato de cobre.	80
Figura 45. Variaciones en la concentración de CuSO ₄ . Con un tiempo de depósito de: a), d), y g) de 20 minutos; b), e) y h) de 40 minutos y c), f) e i) de 60 minutos.	81
Figura 53. Comparativa de la absorbancia de las películas de CuS en los distintos sustratos. Datos obtenidos del equipo de espectrofotometría de UV-vis.	81
Figura 54. Patrón de difracción de rayos-x de las nanopartículas de sulfuro de cobre.....	82

ii. Tablas

Tabla 1. Reactivos, equipo y material necesario.....	30
Tabla 2. Condiciones de depósito de las películas delgadas: cantidades de reactivos a utilizar, temperatura y tiempo de depósito óptimas para la síntesis de CuS.	55

iii. Fórmulas y ecuaciones

(1).....	18
(2).....	19
(3).....	19
(4).....	21
(5).....	26
(6).....	28
(7).....	38

1. Introducción

La electrónica basada en silicio ha predominado a lo largo de los años, ya que supone ser el semiconductor óptimo y el más abundante en el planeta. Recientes estudios revelan nuevos materiales que pueden ser utilizados para reemplazarlo.

Hoy en día, los circuitos flexibles son conocidos en todo el mundo y usados en muchos tipos de productos. Durante la última década, los circuitos flexibles han experimentado uno de los mayores crecimientos entre todos los productos de interconexión del mercado, llegando a implicar la integración de elementos pasivos y activos. Podemos encontrar circuitos flexibles en dispositivos de uso cotidiano como pueden ser teléfonos móviles o cámaras de fotos, hasta en dispositivos industriales o del campo de la biomedicina. (Sánchez Solano, 2014)[69]

Según Sánchez Solano [69], de las ventajas de la electrónica flexible son:

- Un circuito flexible tiene una favorable prestación costo-beneficio en la instalación y/o reparación de sus partes.
- Los circuitos flexibles pueden ser testeados antes del montaje de los componentes.
- La eliminación de conectores y uniones de soldadura reduce costos y aumenta la fiabilidad.
- La delgadez del sustrato hace de los circuitos flexibles el mejor candidato para aplicaciones dinámicas soportando millones de flexiones.
- Soportan condiciones superiores de vibración que los circuitos rígidos.
- Se conforman fácilmente para complementar conjuntos de tres dimensiones (3D), posibilitando la compactación y consecuente reducción del tamaño de los equipos.
- Facilita el control de impedancia y provee características eléctricas uniformes para circuitos de alta velocidad.
- Son especialmente apropiados en diseños que requieren líneas delgadas y alta densidad.

Uno de los componentes de la electrónica flexible son las películas delgadas, que pueden ser sintetizadas por distintos métodos, siendo el depósito por baño químico el que se estudia en este trabajo. El método de depósito por baño químico (DBQ) ha sido reconocido como una ruta importante para la fabricación de películas delgadas, utilizando baja presión atmosférica y temperaturas cercanas al ambiente (20-80 °C). Es un método sencillo, con el cual se pueden obtener películas de 20 a 1000 nm. Otra ventaja con respecto a los métodos convencionales, los cuales requieren altas energías y por lo regular atmosferas inertes, es el aspecto económico. El depósito por baño químico permite obtener películas de buena calidad capaces de competir con películas obtenidas por métodos más sofisticados. Asimismo, ofrece la posibilidad de monitorear con facilidad los parámetros de depósito, tales como

temperatura, tiempo, concentración y tipo de reactivos, pH, naturaleza y tamaño del sustrato. (Luque Morales, 2013) [36]

La bioelectrónica estudia las propiedades funcionales de los materiales para ser utilizados en un circuito, estudia la biocompatibilidad, así como la posibilidad de darle una aplicación biológica. Para lograr la biofuncionalización de un material dentro de un biosensor, es necesario caracterizarlo previamente para conocer sus propiedades químicas, eléctricas, ópticas, morfológicas y estructurales. Lo que se expone en este trabajo, es el proceso de la síntesis de sulfuro de cobre CuS en forma de películas delgadas con espesores en el orden de los nanómetros, que tienen un amplio uso en la electrónica actual, con el fin de introducir las en el área de la electrónica flexible. El método de síntesis de películas delgadas se basará en el depósito por baño químico. Para evaluar las propiedades de las películas delgadas sintetizadas, se llevaron a cabo estudios tales como: caracterización óptica por medio de espectrofotometría de UV-visible, caracterización eléctrica a través de medición de efecto Hall, caracterización estructural por difracción de rayos X, caracterización química con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y caracterización morfológica mediante microscopía de fuerza atómica.

2. Antecedentes

2.1. Electrónica convencional

La electrónica es el campo de la ingeniería y de la física aplicada relativo al diseño y aplicación de dispositivos, en general circuitos electrónicos, cuyo funcionamiento depende del flujo de electrones para la generación, transmisión, recepción y almacenamiento de información. (Gené Pujols, 2011) En electrónica se llama semiconductor al material que conduce o no la corriente eléctrica según cuál sea su sentido, o el que lo hace sólo cuando recibe una señal eléctrica, óptica o de otro tipo. (Rela, 2010) [59]

La función de un diodo es la de permitir el paso de la corriente eléctrica en un sentido, e impedirla en el sentido opuesto. Los diodos más comunes se elaboran con pequeños cristales de silicio conectados a alambres de cobre estañados, y encapsulados en plástico. (Rela, 2010). El silicio y el germanio poseen cuatro electrones de valencia como se observa en la configuración electrónica de ambos elementos de la **Figura 1**. El germanio a una determinada temperatura tiene más electrones libres y una mayor conductividad. El silicio es de lejos, el semiconductor más ampliamente utilizado en electrónica,

particularmente porque se puede usar a mucho mayor temperatura que el germanio. (Hyperphysics, 2016)

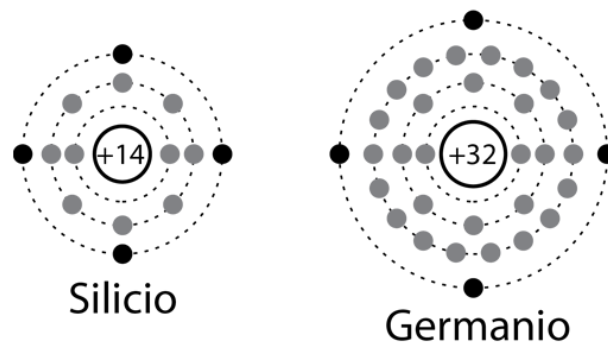


Figura 1. Estructura electrónica del silicio y el germanio. (Hyperphysics, 2016)

Los semiconductores tienen múltiples composiciones químicas y pueden existir en una gran variedad de estructuras cristalinas. Pueden ser semiconductores elementales tal como el silicio, de igual forma pueden presentarse como compuestos binarios, tal es el caso del arseniuro de galio (GaAs). Un semiconductor que no contiene impurezas es considerado un semiconductor intrínseco, el cual a una temperatura de 0 K se comporta como aislante a temperaturas por debajo de su punto de fusión, los electrones de la banda de valencia pueden promoverse a la banda de conducción (modelo basado en la Teoría de Bandas) mediante excitación térmica. Por otra parte, un semiconductor extrínseco es un material que se vuelve semiconductor por la adición de impurezas. Cuando se agregan impurezas a materiales semiconductores, la estructura de bandas es modificada, este proceso es llamado impurificación o dopamiento. Cuando un semiconductor es dopado con átomos aceptores, este es conocido como semiconductor de tipo-p, y cuando es dopado con impurezas donadoras que proveen electrones a la banda de conducción son de tipo-n, porque los portadores de carga son electrones en cambio, en los semiconductores tipo p, sus portadores de carga son huecos. (Moreno Orea, 2018) [46]

- Teoría de bandas

En un metal los átomos se encuentran acomodados muy cerca unos de otros de tal forma que los niveles energéticos de cada átomo se ven afectados por los de los átomos vecinos, lo cual da lugar al traslape de orbitales. La interacción entre dos orbitales atómicos conduce a la formación de un orbital molecular enlace y otro de antienlace. Como el número de átomos existentes es demasiado grande, el correspondiente número de orbitales moleculares que se forman es también muy grande. Estos orbitales moleculares tienen energías tan parecidas que se describen en forma más adecuada como una banda. (Juárez del Toro, 2008)

La teoría de bandas permite construir modelos sencillos para comprender el comportamiento de materiales conductores, aislantes y semiconductores estableciendo dos bandas principales, las cuales son:

- La banda de valencia (BV) está ocupada por los electrones de valencia de los átomos. En general, los electrones más energéticos ocupan niveles localizados en esta banda.
- La banda de conducción (BC) esta banda está ocupada por electrones libres, es decir, aquellos que mediante un mecanismo de excitación se han desligado de sus átomos y pueden desplazarse a través del sólido. Estos electrones son los responsables de generar la corriente eléctrica bajo la acción de una fuerza electromotriz. [46]

Otra característica importante de la estructura electrónica de los materiales, es la energía de banda prohibida (E_g). Ésta se refiere a la diferencia entre la energía máxima de un estado de la banda de valencia y el mínimo de un estado de la banda de conducción, conocidos como bordes de banda, tal como se exhibe en la **Figura 2**. Por otra parte, en un material ideal (sin defectos) no es posible la existencia de estados electrónicos cuya energía esté en el intervalo que determina la energía de banda prohibida. Así, la E_g corresponde a la energía mínima necesaria para promover un electrón desde la banda valencia a la de conducción. [46]

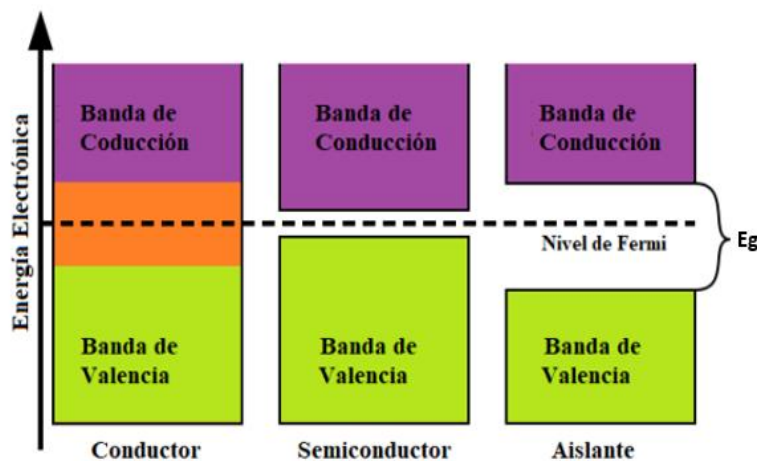


Figura 2. Representación gráfica simplificada de la estructura electrónica de bandas, la energía de banda prohibida (E_g) y la energía de Fermi (E_f). (Ruvalcaba Manzo, 2018) [64]

En un sólido, donde los átomos están más cerca unos de otros, la energía de un electrón puede tener valores continuos dentro de ciertas bandas separadas, con una banda intermedia de energías prohibidas, donde el inferior es la banda de valencia, y el superior, la de conducción. Como se muestra en la **Figura 2**, en los metales, esas bandas se traslapan, por eso son buenos conductores de corriente.

En los aislantes, las bandas permitidas están muy alejadas, y no conducen; y en los semiconductores, la banda prohibida es estrecha, por lo que los electrones pueden pasar de una banda a otra con un salto pequeño de energía. La unión PN actúa como una barrera de energía pequeña en un sentido, y de energía mayor en el sentido opuesto, a lo que se le conoce como la conducción en un solo sentido. [59]

Por las propiedades anteriormente descritas, los semiconductores tienen múltiples aplicaciones en la electrónica, para efectos de esta tesis nos centraremos en su aplicación en la rama de la electrónica conocida como bioelectrónica.

2.2. Bioelectrónica

La bioelectrónica es utilizada en estudio y desarrollo de instrumental electrónico para diagnóstico, tratamiento e investigación en las áreas relacionadas con la biología y la salud. (Romero Rosas, 2019)[62]

La Bioelectrónica está relacionada con otras ciencias, principalmente de la biología de ahí su nombre, que principalmente trata de desarrollar instrumentos que ayuden en la detección de enfermedades y así mejorar la calidad de vida de las personas. Se apoya de otras ciencias como la Electrónica, Robótica, Nanotecnología y la Mecánica para el desarrollo e investigación de novedosos instrumentos[62] basados en los biomateriales que son materiales utilizados en un dispositivo médico, pensado para interactuar mutuamente con sistemas biológicos. (Duffo, 2011)[10]

Se han fabricado diversos tipos de materiales y aleaciones, investigados en el campo de la medicina por sus diversas propiedades y características. Diferentes sistemas de aleaciones se han desarrollado para su uso en el campo médico, incluidos los aceros inoxidables, las aleaciones de Co y las aleaciones de Ti. (Orduño García, 2022) [50]

De todos los materiales, los metales tienen el recorrido más largo en la historia utilizados comúnmente como implantes de carga y dispositivos de fijación en la odontología y en el campo ortopédico. También se utilizan en una variedad de otras aplicaciones como guías, stents (endoprótesis vasculares), válvulas cardíacas y electrodos. (Orduño García, 2022) [50]

A continuación, se nombran algunas de las aplicaciones más destacadas:

- Marcapasos: es un dispositivo electrónico generador de impulsos eléctricos que excitan artificial y rítmicamente el corazón. (Romero Rosas, 2019)[62]
- AbioCor: es el primer corazón artificial que puede implantarse íntegro dentro del cuerpo de un paciente. Trabaja con dos motores que activan un sistema de bomba y válvulas a través del controlador que modifica el ritmo cardíaco de acuerdo al grado de actividad del paciente. (Romero Rosas, 2019)[62]

- **Microchips:** como una forma de identificación, una persona se le implanta el chip en el interior de su cuerpo, estos llevan la información básica de la persona además de un historial médico, al pasar por un scanner este detecta el chip en el interior y da un informe completo del estado de la persona. Estos microchips pueden ser implantados en personas que sufran de alguna enfermedad relacionada con su memoria. (Romero Rosas, 2019)[62] Otro uso que se les ha dado es como forma de pago, desbloqueo de puertas, etc, tal es el caso del chip de Walletmor que permite a las personas realizar pagos con un chip implantado en su mano. (Latham, 2022) [34]

5.2.1. Biosensores

Un biosensor es un dispositivo de análisis conformado por un elemento biológico de reconocimiento (célula, tejido, receptor, ácido nucleico, enzima, ribozima o anticuerpo, entre otros), o nanomateriales (nanopartículas, nanocompuestos), materiales inteligentes o compuestos biomiméticos (aptámeros, polímeros de microporosidad intrínseca, sondas de ácidos nucleicos), asociado a un mecanismo que garantiza la detección e interpretación de la variación de propiedades ópticas, fisicoquímicas, eléctricas, entre otras, obtenida de la interacción entre el analito y el dispositivo analítico. (Jiménez C. y León P., 2009) [28]

Entre las ventajas de los biosensores se destacan: alta sensibilidad, selectividad y reproducibilidad, ampliación de la vida media del dispositivo utilizando materiales estables y resistentes; además son de fácil manejo, bajo costo y corto tiempo de análisis, lo que los hace versátiles en el control de procesos; eficientes, ya que disminuyen los tratamientos de las muestra; fáciles de operar y transportar, automatizables, incorporables en sistemas microscópicos, multianálisis y permiten obtener resultados en tiempo real. (Jiménez C. y León P., 2009) [28]

Un tipo de biosensor es el sensor nanoestructurado en el que, el comportamiento de los materiales de dimensiones de orden nanométrico (1- 100 nm), se rige por las leyes de la mecánica cuántica. La incorporación de películas nanoestructuradas ordenadas sobre la superficie de un sustrato como soporte es, hoy en día, una técnica usada en aplicaciones para biomedicina, medioambiente y alimentación como se muestra en el ejemplo de la **Figura 3**, siendo un biosensor electroquímico de glucosa basado en nanopelículas. (Izcara Sanz, 2019) [29]

El uso de nanomateriales electroconductores como elementos de transducción tiene ventajas significativas ya que, poseen una gran relación entre el área superficial y el volumen. Esta mayor área superficial favorece una mayor densidad de biomoléculas inmovilizadas sobre la superficie del electrodo, mejorando así la sensibilidad de los análisis. La capacidad electroconductora de estos nanomateriales contribuye a acelerar los procesos de transferencia electrónica entre los electrodos y

las moléculas objeto del análisis, reduciendo por tanto los tiempos de respuesta analítica. (Petrova Borisvoa, 2020) [56]

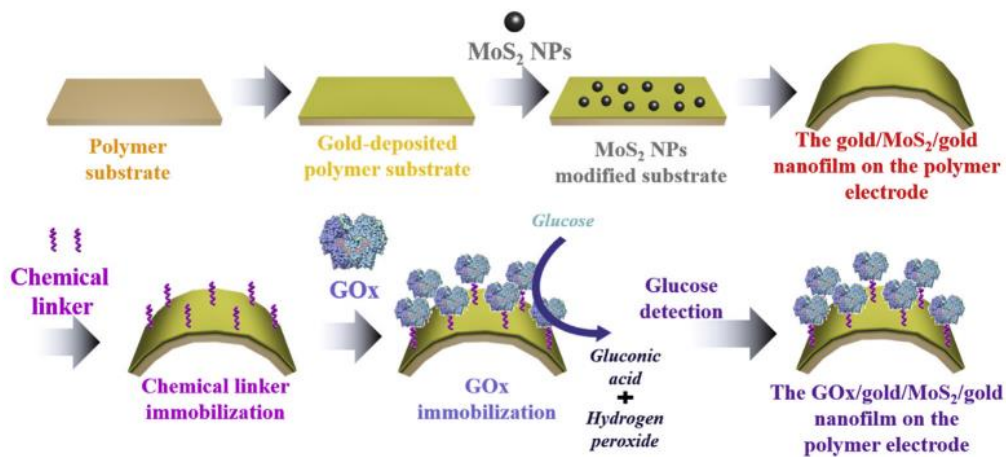


Figura 3. Diagrama esquemático de la fabricación de un biosensor electroquímico flexible de glucosa compuesto por una nanopelícula de GOx/oro/MoS₂/oro sobre el electrodo de polímero. (Yoon et al., 2019) [82]

2.3. Películas delgadas

La tecnología de deposición de películas delgadas ha experimentado un impresionante avance en los últimos años. Este avance se ha debido, en primer lugar, a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos con aplicación en la industria óptica, electrónica, entre otras. El rápido avance de dispositivos electrónicos en estado sólido se debe a nuevos procesos de deposición de películas delgadas, mediante las cuales se obtienen láminas delgadas de muy alta calidad y excelentes características mecánicas, eléctricas y ópticas. (Nieto et al., 1994)[50]

Para obtener películas delgadas se pueden utilizar diversos métodos según Nieto et al., 1994:

- Métodos físicos: evaporación (al vacío, reactiva, por haces de electrones) y epitaxia de haces moleculares (MBE, «Molecular Beam Epitaxy»). [50]
- Métodos fisicoquímicos: «sputtering» (de diodo, reactivo, de polarización, magnético), procesos de plasma (multimagnético, MIBERS, ECR, ablación) y procesos térmicos de formación (oxidación, nitruración, polimerización).[50]
- Métodos químicos en fase gaseosa: deposición química en fase vapor, epitaxia en fase vapor (VPE, «Vapour Phase Epitaxy») e implantación iónica.[50]
- Métodos químicos en fase líquida: electrodeposición (anelectrolítica, anodización, por desplazamiento, por reducción, electroforética), epitaxia en fase líquida (LPE, «Liquid Phase Epitaxy») y técnicas mecánicas (inmersión, centrifugación, pulverización).[50]

Para realizar este experimento se utilizó el método de depósito por Baño Químico (DBQ), en esta técnica se parte de una solución acuosa de las sales de los compuestos que se desea obtener, el sustrato se sumerge en la solución que, a su vez, está sumergida en agua desionizada a temperatura constante y un tiempo determinado, tal como lo expone la **Figura 4**. Para la formación de la película ocurre una reacción química sobre la superficie del sustrato. (Díaz Osorio, 2022)[10]



Figura 4. Esquema depósito de baño químico.[10]

A través de la técnica de DBQ es posible obtener diferentes materiales como sulfuros, seleniuros, telurios, y óxidos que pueden presentar propiedades semiconductoras. [10]

En este método de depósito existen varias etapas relevantes, pero se distinguen 4 que caracterizan el desarrollo de las películas, las cuales son descritas a continuación: (Luque Morales, 2013)[36]

- Etapa de incubación. Durante este tiempo se establecen los equilibrios químicos de la mezcla que recién se prepara. (Luque Morales, 2013)[36]
- Etapa de nucleación. En este periodo, el sustrato en el cual será depositada la película, es cubierto por una capa de núcleos del precipitado, los cuales por lo general son hidróxidos del metal a depositar. Conforme se sobresatura la mezcla la velocidad de formación de los núcleos aumenta, lo cual trae como resultado un aumento de la velocidad de crecimiento de la película. Al mismo tiempo, podemos observar la formación de partículas pequeñas. (Luque Morales, 2013)[36]
- Etapa de crecimiento. Durante este periodo, los iones presentes en la mezcla se depositan en la capa primaria del sustrato formada en la etapa de nucleación; de este modo, se logra incrementar finalmente el grosor de la película. (Luque Morales, 2013)[36]
- Etapa final. Durante este periodo, los iones metálicos en la solución son agotados debido a la formación de la película sobre el sustrato y a la del precipitado en forma de polvo fino del

material depositado. Ya el grosor de la película no demuestra incremento y puede llegar a presentarse desprendimiento de ésta del sustrato. (Luque Morales, 2013)[36]

El crecimiento de las películas delgadas y sus espesores dependen de varios factores, tales como: el tipo de sustrato, el pH, el tiempo de la reacción, la temperatura de reacción y el agente complejante. Cada uno de estos factores influye desde la velocidad de reacción y crecimiento hasta la adherencia de la película y son descritos a continuación: (Luque Morales, 2013)[36]

- El tipo de sustrato. La formación de las películas puede tomar lugar solo bajo condiciones determinadas, por ejemplo, cuando el sustrato tiene propiedades especiales, lo cual nos permite la formación de películas en una dirección cristalina en especial. Desafortunadamente, el sustrato ideal no existe, se requiere de un sustrato particular para cada aplicación según sea el caso. En la práctica, los sustratos tienen una gran influencia en las propiedades de las películas depositadas sobre ellos. (Luque Morales, 2013)[36]
- pH. La velocidad de la reacción y la velocidad de la descomposición dependen de la sobresaturación: entre más baja sea la concentración de iones, más baja será la formación de MX (M: ion metálico, X: ion calcogenuro). Si la concentración de iones OH^- es alta en la solución, la concentración de iones metálicos M será más baja y también la velocidad de la reacción será más lenta. Por lo tanto, al incrementar el pH de la solución podemos hacer que la velocidad de formación de MX sea mucho menor. Por lo cual, a un cierto pH, podemos conseguir un producto de M^+ y X^- adecuado para la formación de películas delgadas. (Luque Morales, 2013)[36]
- Temperatura de la reacción. Mediante la temperatura podemos controlar la disociación del complejo y del compuesto generador del anión. A temperaturas altas la disociación es mucho mayor, produciendo una alta concentración de iones M^+ y X^- , provocando que la velocidad de descomposición aumente. También, mediante la temperatura podemos controlar el espesor de las películas, incrementándolo o decreciéndolo, dependiendo de las condiciones en las cuales se preparan. (Luque Morales, 2013) [36]
- Agente complejante. Para lograr un decrecimiento en la concentración de iones metálicos libres en la solución, se aumenta la concentración de iones libres del agente complejante utilizado. Con esto, se logra reducir la velocidad de reacción y la precipitación, generando un espesor mucho mayor de la película. (Luque Morales, 2013)[36]

2.4. Electrónica flexible

Las películas delgadas sobre sustratos rígidos tienen aplicaciones en dispositivos cotidianos. Las propiedades mecánicas, magnéticas, térmicas y eléctricas de las películas delgadas a menudo provienen de dimensiones pequeñas. Estas propiedades de pequeñas dimensiones las conduce a dispositivos flexibles. Desde teléfonos móviles plegables altamente avanzados y multicapas térmicamente resistentes para aplicaciones aeroespaciales hasta usos más simples en empaques de alimentos, las películas delgadas sobre sustratos de polímeros son ubicuas. (Cordill et al., 2022) [6]

Durante las últimas dos décadas, nuevos conocimientos han sido obtenidos sobre cómo diferentes métodos de depósito de películas delgadas pueden ser usados efectivamente para fabricar películas delgadas metálicas y cerámicas sobre sustratos poliméricos, así como avances en cómo determinar los límites mecánicos y eléctricos de varios sistemas de películas delgadas flexibles. Estos métodos son más sostenibles, no requieren cambios en la infraestructura de depósito de la película delgada existente, así como es son más escalables comparados con otros métodos nuevos de manufactura más complejos. (Cordill et al., 2022) [6]

Estos avances incluyen el uso de nanocables, nanomallas y polímeros conductores. Aquí, el enfoque es para ilustrar como la ingeniería de las películas delgadas metálicas puede ser aplicada para crear sistemas flexibles de larga duración e, incluso, inquebrantables. (Cordill et al., 2022) [6]

En estos días, numerosos métodos están disponibles para el depósito de películas delgadas funcionales, siendo usadas para una pléthora de aplicaciones, como para protección contra desgaste de herramientas y componentes, como líneas de interconexión, películas semiconductoras, capas aislantes y disipadores de calor en microelectrónica, capas de electrodos con propiedades ópticas y eléctricas ajustables en optoelectrónica y pantallas, para recolección de energía fotovoltaica, como películas foto catalíticas autolimpiantes para lentes o espejos ópticos. Muchas de estas aplicaciones usan las técnicas de depósito física por vapor, representando una familia versátil de técnicas de depósito de películas de alta calidad con propiedades multifuncionales adaptadas. Hoy, la mayoría de las películas delgadas son depositadas sobre sustratos metálicos, cerámicos, semiconductores y de vidrio, pero recientemente, los polímeros han ganado importancia debido a su ligereza y su flexibilidad, haciéndolos altamente adecuados para la electrónica portátil/flexible. (Cordill et al., 2022) [6]

En particular los métodos de depósito de sputtering también permiten el crecimiento de películas delgadas a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, muy adecuadas para el depósito de películas delgadas metálicas sobre sustratos flexibles; Cordill et al. expone a detalle el uso de la técnica de sputtering para el depósito de películas delgadas sobre sustratos flexibles, además de mencionar otros métodos que utilizan precursores líquidos para recubrir sustratos poliméricos, como el

recubrimiento por pulverización, inmersión, y centrifugación. Estas técnicas son populares en la investigación, debido a sus bajos costos de inversión y fácil optimización de procesos, pero en grandes áreas no son del todo uniformes, lo que plantea desafíos de escalabilidad.

A continuación, se presentan los sustratos flexibles elegidos para utilizar en este trabajo.

2.4.1. Polietileno tereftalato (PET)

El tereftalato de polietileno, polietileno tereftalato, politereftalato de etileno o simplemente "PET", es un polímero, termoplástico, producido por la polimerización del etilenglicol con ácido tereftálico. Forma parte de la familia de los poliésteres, puede ser amorfo o parcialmente cristalizado dependiendo de la velocidad de enfriamiento después del conformado. El 70% de todas las fibras sintéticas son de PET y se emplean para fabricar cuerda para llantas, diversos artículos de piel y textiles, pero sobre todo en envases para la industria alimenticia. (Suasnavas Flores, 2017)[74]

Es un material interesante con diversas aplicaciones en la electrónica, ya que es de bajo costo y tiene buenas propiedades eléctricas y mecánicas, debido a estas propiedades es utilizado en componentes donde se le somete a ambientes extremos por periodos prolongados. Tiene menor absorción de humedad que las poliimidas (que son ampliamente utilizadas en electrónica), sin embargo, por encima de su T_g , el PET es susceptible a la hidrólisis lo que puede restringir su uso. Este material es ampliamente utilizado como sustrato en etiquetas RFID que consisten en una antena y un circuito integrado de radiofrecuencia unido al sustrato de PET. Otra aplicación destacable es en los circuitos impresos flexibles (FPCBs por sus siglas en inglés); un ejemplo típico es en la unión de pantallas de cristal líquido (LCD por sus siglas en inglés) a una parte de un producto utilizando estos PET FPCBs. (Frisk et al.)[14]

Además, desde hace años se ha utilizado como sustrato en el proceso de fabricación de microsensores tal como lo expone Sadeghmakki et al.[65]

2.4.2. Polimetilmetacrilato (PMMA)

El poli(metacrilato de metilo) (PMMA), es un termoplástico que pertenece al grupo de los acrílicos, es un polímero amorfo, transparente e incoloro.(Sánchez López, 2014) [68] Es de origen sintético con alta biocompatibilidad con organismos vivos, clasificado como un termoplástico, es uno de los polímeros sintéticos más versátiles gracias a su naturaleza química, presenta aplicaciones en el área médica, como suturas, tejidos de la piel, adhesivos dentales, implantes, prótesis ortopédicas y dentales, entre otras, combinado con otros polímeros de la misma naturaleza, ha llegado a presentar numerosas aplicaciones en áreas como la química, la ingeniería y la medicina. (González et al.

2021)[20]. Su amplia aplicación en muchos ámbitos tecnológicos y productivos es debida a la combinación única de excelentes propiedades ópticas (claridad, transparencia desde el UV cercano hasta el IR cercano), con la inactividad química, algunas buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica, propiedades eléctricas y resistencia a las condiciones climáticas. Algunas aplicaciones del PMMA son en la industria óptica-electrónica, para materiales tales como discos compactos (CD), lentes ópticos y fibras ópticas. (Romo Mendoza, 2008)[63]

2.4.3. Poliamida

Es un termoplástico con una estructura semicristalina con alta resistencia a la abrasión y al impacto. La poliamida posee muy buenas propiedades mecánicas. Debido a su bajo peso específico se utiliza habitualmente como material de sustitución del bronce, aluminio y otros metales no ferrosos. (Promotec Iberica, 2019) [58] Las poliimididas son materiales poliméricos avanzados muy conocidos por sus excelentes propiedades térmicas, eléctricas, mecánicas y químicas. Las poliimididas son particularmente interesantes para la microelectrónica, así como para la industria de la ingeniería eléctrica de alto voltaje, gracias a su alta estabilidad térmica, alta temperatura de transición vítrea, baja constante dieléctrica. También presentan una facilidad de procesamiento que las hace moldeables para muchos tipos de dispositivos electrónicos integrados. Dentro de sus aplicaciones se encuentran: películas para sustrato flexible para el desarrollo de una amplia gama de sensores, sustrato rígido para tecnologías de PCB, revestimiento protector para aplicaciones espaciales, películas para capacitores de alta temperatura en nuevos desafíos de almacenamiento de energía y como capa aislante de cables aeronáuticos de alta temperatura. (Diaham, 2021) [9]

2.5. Sulfuro de cobre (Cu_xS)

Las películas delgadas de calcogenuros metálicos, como los sulfuros, seleniuros y telururos metálicos, poseen útiles propiedades eléctricas y ópticas que pueden ser aprovechadas para aplicaciones técnicas. (Vas-Umnuay y Chang, 2013) [78]

El sulfuro de cobre (Cu_xS) es uno de los calcogenuros metálicos potencialmente útiles que posee variaciones significativas en sus propiedades dependiendo de su estequiometría, $1 \leq X \leq 2$. A temperatura ambiente, son conocidas cinco fases estables de Cu_xS que pueden existir en varias formas: CuS (covelita), Cu_{1.75}S (analita), Cu_{1.8}S (digenita), Cu_{1.96}S (djurleita), Cu₂S (calcocita), cuyas estructuras cristalinas son mostradas en la **Figura 5**. Las diferentes fases del Cu_xS exhiben considerables variaciones en las propiedades ópticas y eléctricas, por lo tanto, pueden ser utilizadas en distintas potenciales aplicaciones como en celdas solares, convertidores fototermales de energía solar, recubrimientos electroconductores (Vas-Umnuay y Chang, 2013) [78], catalizadores y

dispositivos termoeléctricos. (Tarachand et al., 2018) [76], aplicaciones de sensores de gas de baja temperatura. (Mehra et al., 2016)[40]

Según Majumdar, 2020, sus propiedades es que usualmente son semiconductores tipo p con una energía de banda prohibida directa de 1.2-2.4 eV debido a la influencia de los electrones del nivel 3d. Poseen una alta conductividad electrónica (de 10^{-3} Scm^{-1} para el CuS). (Mahumdar, 2020)[37]

Las películas delgadas de sulfuro de cobre pueden ser preparadas por una variedad de métodos, incluyendo técnicas basadas en soluciones (por ejemplo, la adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas (SILAR por sus siglas en inglés), depósito fotoquímico, electrodeposición, depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés), etc.) y técnicas de fase gaseosa (por ejemplo, depósito por vapor químico (CVD por sus siglas en inglés), co-evaporación térmica, sputtering, etc). Las técnicas basadas en soluciones requieren equipo más simple y de mucho menor costo de capital. Por lo tanto, los métodos de depósito basado en soluciones son considerados como alternativas de bajo costo de las técnicas de fase gaseosa. (Vas-Umnuay y Chang, 2013) [78]

Entre varias técnicas basadas en soluciones, el depósito por baño químico es la técnica más utilizada para el depósito de películas delgadas de Cu_xS . En un proceso típico de depósito por baño químico, las películas de Cu_xS son depositadas por la simple inmersión de sustratos en una solución diluida que contiene especies reactivas de cobre y azufre. La reacción es activada térmicamente. Hay varios reportes acerca de la cinética de crecimiento de películas delgadas de Cu_xS por este método, así como un número de documentos que reportan el crecimiento de películas delgadas de sulfuro de cobre por baño químico, con diferente composición de solución y diferentes condiciones. (Vas-Umnuay y Chang, 2013) [78]

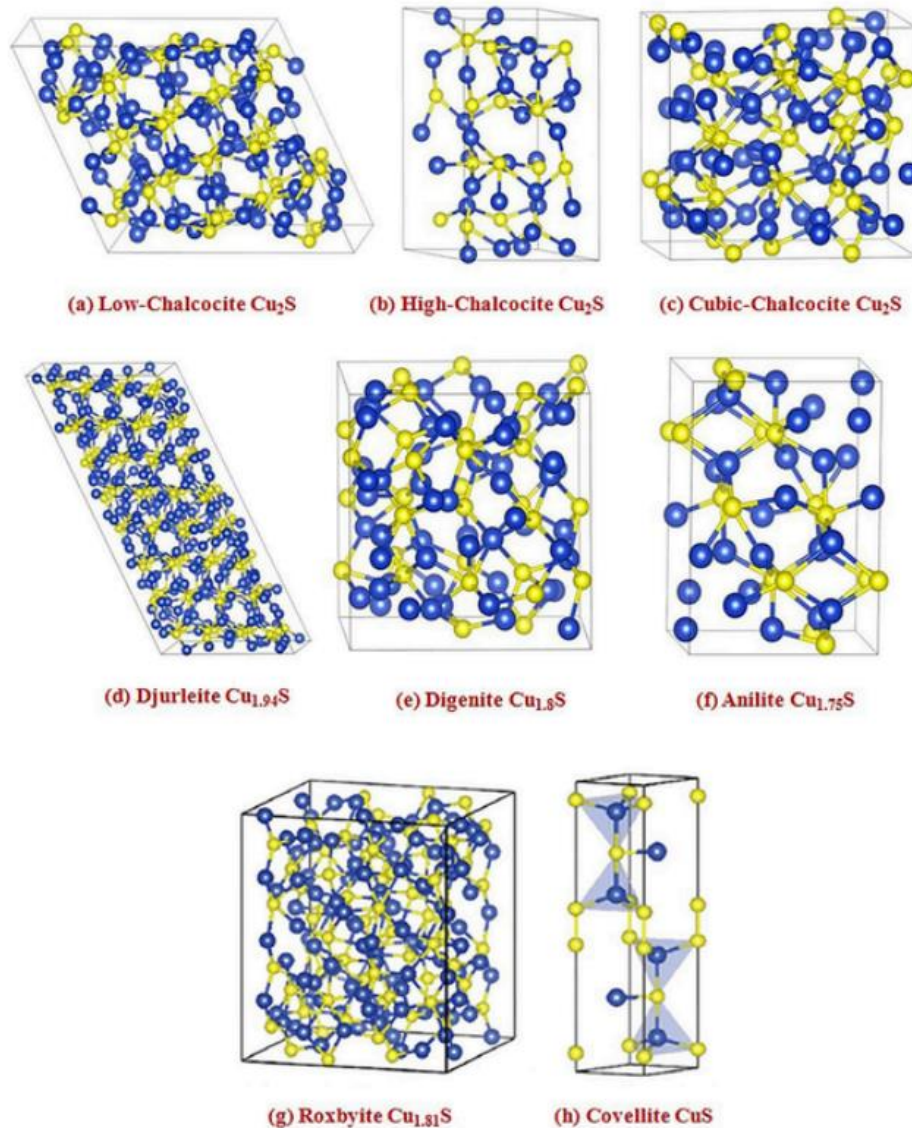


Figura 5. Estructuras cristalinas de algunas fases representativas del sulfuro de cobre. Cada fase cristalina es mostrada por su composición y el nombre del mineral. Las esferas azul y amarillo representan los átomos de cobre y azufre respectivamente, rodeados de líneas negras representando el perímetro de cada celda unitaria. (Majudmar, 2020)[37]

- Covelita CuS [66.46% Cu]

La covelita es un sulfuro de cobre binario de color negro verdoso con simetría hexagonal a temperatura ambiente tal como lo muestra la **Figura 6**. Los arreglos trigonales planos y tetraédricos de los átomos de cobre (Cu (1) y Cu (2), respectivamente) acoplados a los dos diferentes sitios de enlace de los átomos de azufre (S (1) y S (2)) de la covelita han sido ampliamente investigados debido a sus propiedades electrónicas, estructurales y de enlace. El número de oxidación de los átomos de cobre y de azufre es descrito por la siguiente fórmula $[\text{Cu}(1)]^+[\text{Cu}(2)_2]^{3+}[\text{S}(1)]^2[\text{S}(2)_2]^{2-}$, siendo apoyado por cálculos teóricos. En recientes estudios se ha mostrado la pentacoordinación del átomo S (1) es enlazado a los átomos de Cu (2) por medio de dos electrones y tres centros de enlace como un sistema

hipervalente donde los sitios de cobre tienen carga igual a +1 y se concluye que los estados de oxidación pueden ser $[\text{Cu}(1)^+[\text{Cu}(2)_2]^{2+}[\text{S}(1)]^{2-}[\text{S}(2)_2]^{2-}]^{-1e}$. La distribución de carga está abierta a discusión aún en la literatura. (Soares et al., 2016)[73]

El monosulfuro de cobre (CuS) atrae especial atención por ser un material semiconductor tipo p de bajo costo y no tóxico; esto lo dirige a potenciales aplicaciones en celdas solares, revestimientos electroconductores, baterías de iones de litio, sensores químicos y bioquímicos y electrodos (Muhi et al., 2018)[48]. Además, se comporta como un metal hasta los 5 K, posee una energía de banda prohibida de 1.55-2.15 eV, es estable hasta los 507 K, por encima de esto se descompone en Cu_{2-x}S y se licúa. (Tarachand et al., 2018) [76]. A los 55 K el CuS pierde la transición de fase estructural a la simetría ortorrómbica, sin embargo sólo hay un pequeño desplazamiento de los átomos de Cu(1) y Cu(2) de las capas de disposición estructural y las propiedades electrónicas no cambian. Según tiene baja resistividad ($10^{-7} \Omega\text{m}$), por tal razón, se comporta similar a un metal, pero su conductividad es anisótropa. Los caracteres iónicos y covalentes están relacionados a los enlaces Cu-S y S-S respectivamente, según el análisis de enlace. El análisis topológico de Bader indica que, el enlace Cu(2)-S(1) está en la región más débil de la masa de CuS. Análisis de resistencia mecánica indican que los átomos de azufre impulsan la compresibilidad del sólido. (Soares et al., 2016)[73]

Con la llegada de las nanociencias y el perfeccionamiento de la forma de controlar la síntesis de micro/nanoestructuras, se han mejorado sus propiedades físicas y químicas de este material. Diferentes métodos de síntesis se han llevado a cabo, por ejemplo: Adhikari et al.[2] sintetizó estructuras de CuS por el método hidrotermal; Muhi et al. depositó películas delgadas de CuS por evaporación térmica en sustratos de vidrio y de silicio; Mehra et al.[40], Vas-Umnuay y Chang [78], Acosta Díaz y Cervantes Díaz [1] y Santiago et al. [70] realizaron el depósito de películas delgadas de CuS por baño químico en sustratos de vidrio; Kadam et al. [31] sintetizó películas delgadas de sulfuro de cobre por la técnica de electrodeposición en sustratos de vidrio y FTO; Mendoza Cristian [42] sintetizó películas delgadas de sulfuro de cobre por el método SILAR (de sus siglas en inglés: Succesive Ionic Layer Adsorption and Reaction) en sustratos de vidrio; Shin et al. depositó películas delgadas de CuS por la técnica de sputtering de magnetron de radiofrecuencia (RF) sobre sustratos de vidrio; Safrani et al. depositó películas delgadas de CuS por la técnica en baño químico sobre sustratos de vidrio, silicio y arseniuro de galio (GaAs).

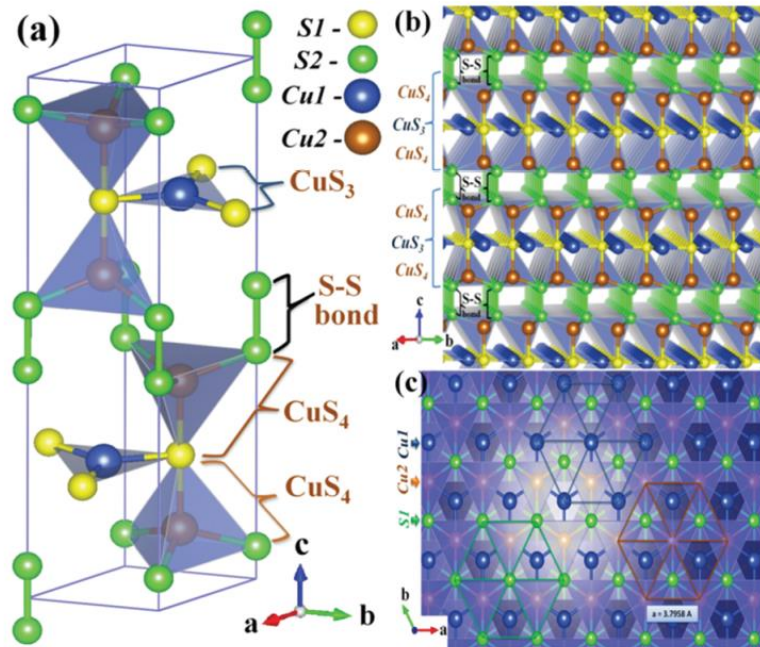


Figura 6. Estructura cristalina del CuS. (a) Estructura cristalina poliédrica 3D de una celda unitaria de CuS (b) alternando capas de los planos CuS₄-CuS₃-CuS₄ unidos a través del enlace S-S y (c) vista típica del CuS a lo largo del eje c, donde los planos hexagonales se apilan unos sobre otros. (Tarachand et al., 2018) [76]

2.6. Técnicas de caracterización de películas delgadas

2.6.1. Caracterización eléctrica por medición de efecto Hall

EL fenómeno Hall consiste en que, si una corriente eléctrica fluye por una lámina rectangular de material conductor o semiconductor, y si dicho material se sitúa en el seno de un campo magnético aplicado de manera perpendicular al plano de la lámina, una fuerza (fuerza de Lorentz) actúa sobre los portadores de carga del material. Esta fuerza distorsiona en flujo de los portadores y provoca que se acumulen en el extremo de +x o -x de la lámina (electrones a un extremo y huecos en otro extremo), de tal forma que se genera un campo eléctrico transversal al sólido o material. Esto produce una diferencia de potencial que se conoce como voltaje Hall, entre dos puntos situados a un lado y a otro de la lámina como se observa en la **Figura 7**. (Melo Quintero, 2011)[41]

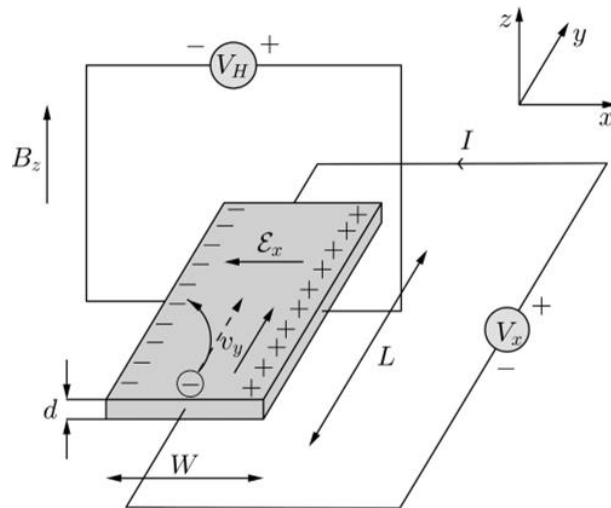


Figura 7. Voltaje Hall (VH) medido sobre una lámina de material conductor, B campo magnético aplicado, I corriente, d espesor de la lámina, \mathcal{E} es la fuerza de Lorentz. (Melo Quintero, 2011) [41]

El efecto Hall se emplea para establecer la densidad de portadores p así como el signo de la carga, que es carga negativa ($e < 0$) para electrones y positiva ($e > 0$) para huecos, así como la movilidad y mecanismos de dispersión de materiales conductores. (Melo Quintero, 2011)[41]

$$\vec{F}_L = e \cdot \vec{\epsilon} + \frac{e}{c} \cdot \vec{v}_y \times \vec{B}_z$$

(1)

F_L : Fuerza de Lorentz

e = carga eléctrica

ϵ =campo eléctrico

B_z =campo magnético

V_y =velocidad de la partícula

Esta fuerza es colineal con el campo eléctrico, sin embargo, es opuesta a la fuerza magnética. La sumatoria de las fuerzas encontradas recibe el nombre de fuerza de Lorentz, esta fuerza hace que las cargas giren con una frecuencia ciclotrónica. (Muñoz Quiñonez y Zárate García, 2009)[49]

La diferencia de potencial generado por el campo eléctrico, entre los laterales de la lámina depende de manera proporcional del campo aplicado, y de la velocidad, es decir, por acción de esta fuerza los portadores se desvían en dirección perpendicular a la de la densidad de corriente y del campo

magnético. Si los portadores son cargas positivas (+q), su velocidad ($v \rho$) tendrá la dirección de la corriente I , mientras que si son cargas negativas (-q) su velocidad ($-v \rho$) será opuesta a I . Los portadores de carga positiva se desviarán en dirección de +x y los de carga negativa en -x. Al haber un desplazamiento neto de portadores en una dirección y al ser el material neutro, aparece una carga neta igual y opuesta en el otro lado del material, dando lugar a un campo eléctrico transversal E_H , y por tanto a una diferencia de potencial, que recibe el nombre de tensión Hall (V_H). A su vez este parámetro depende de la corriente que circula por la placa, quedando así determinada la siguiente expresión:

$$V_H = \frac{I \times B_z}{qd} \quad (1)$$

Donde I corresponde a la corriente B_z la intensidad del campo magnético, el valor de la carga en movimiento y d el grosor de la lámina.

Por otra parte, a partir del signo del voltaje Hall V_H , de la dirección de la corriente I y del campo magnético β , se puede revalidar el signo de los portadores de carga. (Muñoz Quiñonez y Zárate García, 2009)[49]

El factor decisivo para que se manifieste un voltaje Hall es la diferencia en movilidad de los portadores de carga, cabe mencionar que un voltaje Hall alcanza aparecer solo si los portadores de carga, tanto positivos como negativos tienen movilidades diferentes. (Muñoz Quiñonez y Zárate García, 2009)[49]

2.6.2. Caracterización óptica por espectrofotometría de UV-visible

La absorción molecular en la región ultravioleta y visible del espectro depende de la estructura electrónica de la molécula. La absorción de energía se cuantifica y da por resultado la elevación de los electrones desde orbitales en el estado básico a orbitales de mayor energía en un estado excitado. (García Fabila, 2016)[16]

La región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético es generalmente considerada en un intervalo de 100 a 400 nm y la región visible (Vis) de 400 a 800 nm tal como lo muestra la **Figura 8**. Las energías correspondientes para estas regiones (que oscilan entre 1.5 eV y 6.2 eV) suelen corresponder a la diferencia energética entre estados electrónicos de muchas moléculas. Bandas de absorción también pueden surgir de ciertas moléculas donde la energía requerida para remover un electrón de un átomo y colocarlo en otro cae dentro de la región UV-Vis. (Moreno Orea, 2018)[46]

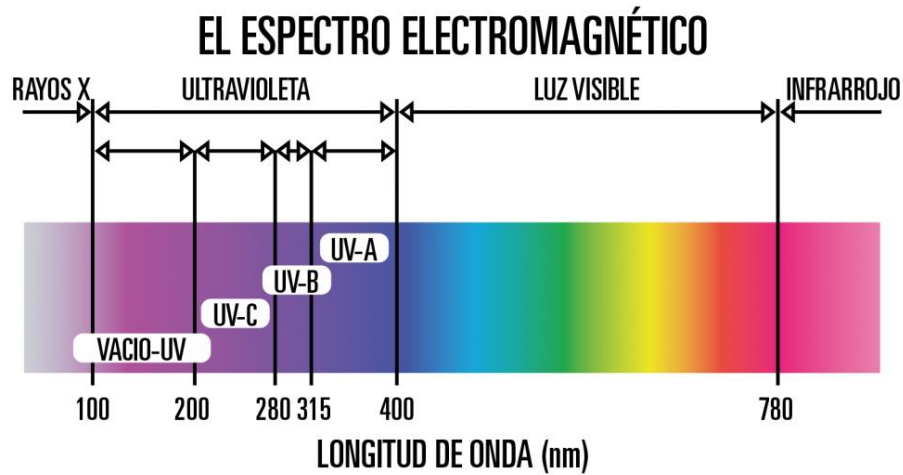


Figura 8. Espectro electromagnético en la región ultravioleta-visible. (We UVCare, n.d.)[81]

Por otra parte, la transmitancia (T) se define como la razón entre la intensidad de luz incidente (I_0) y la intensidad de luz transmitida (I):

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{2}$$

La absorbancia A de un medio se define mediante la ecuación 2:

$$A = -\log_{10} T = -\log \frac{I_0}{I} \tag{3}$$

A partir de un espectro de absorción o transmisión obtenido a partir de un espectrofotómetro es posible obtener información valiosa del material analizado, como lo son el coeficiente de absorción óptica (α) o la energía de banda prohibida (E_g). (Moreno Orea, 2018) [46]

Cuando la luz atraviesa el medio y es capaz de provocar transiciones ópticas directas o indirectas de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando electrones libres en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, esta Absorción del fotón de luz ocurre cuando la energía del fotón es mayor a la energía de la banda prohibida: $h\nu = E_g$, la intensidad de luz absorbida neta depende de las características del material y del trayecto de la luz en el medio. (Villegas Tarín, 2010) [80]

La capacidad de absorción óptica de un material específico es más intensa alrededor de los valores de energía de fotón cercanos a los valores de E_g , de esta manera se puede observar la relación entre la E_g y la borde absorción/emisión del material. Estas características son de interés para la fabricación de dispositivos ópticos y puede verse una variedad de valores de E_g , cada caso conlleva, por su parte a una potencial aplicación particular lo que nos ayuda a denotar la importancia de este tipo de materiales. (Moreno Orea, 2018)[46]

Una clasificación de semiconductores de acuerdo con la teoría de bandas, es si son de tipo de banda prohibida directa o indirecta (**Figura 9**). Los semiconductores en los cuales el máximo de la banda de la valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden con el mismo valor de vector de onda \vec{k} , por lo tanto, se conserva el momento, se les denomina banda prohibida directa. En el caso de los semiconductores de banda prohibida indirecta, \vec{k} no corresponde con el mismo valor para el mínimo de la banda de conducción y para el máximo de la banda de valencia, es necesaria la intervención de un fonón para que sea posible la conservación del momento. (Ruvalcaba Manzo, 2018)[64]

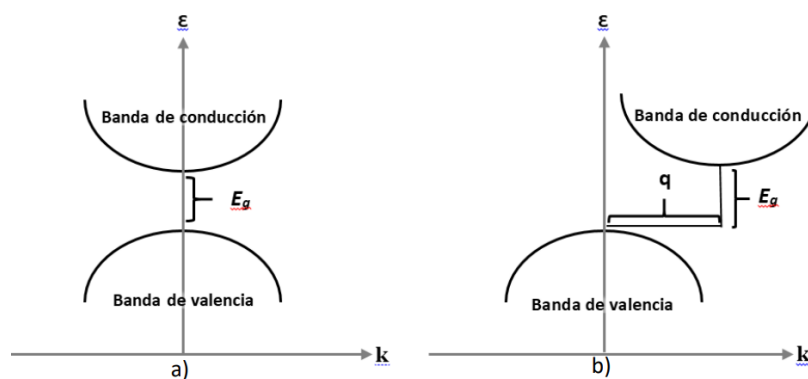


Figura 9. Absorción de fotón vía (a) transición directa y (b) transición indirecta. (Moreno Orea, 2018) [46]

La energía de banda prohibida E_g definida como el intervalo entre el valor mínimo de la banda de conducción (BC) y el máximo de la banda de valencia (BV), ya sea de naturaleza directa o indirecta tiene consecuencias relevantes para las propiedades ópticas de los materiales semiconductores y es esencial pues determina el umbral para la absorción de luz intrínseca, además de la energía máxima a la cual un material semiconductor en bulto dado puede emitir luz. Algunos de los puntos importantes en el diseño de materiales semiconductores y su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos modernos es la posibilidad de manipular la E_g combinando diferentes semiconductores. (Moreno Orea, 2018)[46]

El coeficiente de absorción (α) es un parámetro que brinda información de la capacidad de absorción del medio, también, es empleado para la determinación de la E_g de semiconductores y aislantes. El

método de análisis propuesto por Tauc emplea la información del espectro absorción óptica, que puede ser graficada respecto a la energía del fotón incidente (Tauc, 1968)[77],. Al respecto, se ha demostrado que existe una relación entre α y la diferencia entre la energía del fotón incidente, $h\nu$, y la E_g del material de estudio, de acuerdo a la siguiente ecuación 3. (Moreno Orea, 2018)[46]

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C_1(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación incidente y C_1 es una constante de proporcionalidad. El exponente n , denota la naturaleza del material en base a la transición electrónica que presenta, de acuerdo a su estructura de bandas, toma valores de $1/2$, $3/2$, 2 y 3 para transiciones directas permitidas, prohibidas directas, permitidas indirectas y prohibidas indirectas, respectivamente. El procedimiento básico para un análisis de Tauc es adquirir el espectro de absorbancia (o transmitancia) para la muestra de interés en un intervalo de energías que contengan a la E_g esperada, luego se determina el valor de α empleando las ecuaciones, entonces, se gráfica $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$, y finalmente se realiza un ajuste a la región lineal de la gráfica de Tauc, cuya intersección con el eje de energía del fotón incidente corresponderá al valor de la E_g . (Moreno Orea, 2018)[46]

2.6.3. Caracterización topográfica y morfológica por microscopía de fuerza atómica.

El AFM ha sido clave para el desarrollo de las nanociencias y las nanotecnologías, ya que es de las pocas técnicas que permite realizar mediciones a nivel nanométrico e, incluso, a nivel atómico. Además, se ha convertido en un potente método en el campo de las biociencias, la electroquímica, la ciencia de materiales y de semiconductores. (Vilasó Cadre, 2020) [79]

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever tal como se observa en la **Figura 11**. (Reséndiz González y Castellón-Urbe, 2005)[60] Las fuerzas de atracción punta-muestra provocan la deflexión del cantilever, un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie de la muestra y, simultáneamente, un detector mide esta deflexión generando una micrografía de la superficie tal como lo muestran las gráficas de la **Figura 12**. Las fuerzas son fundamentalmente de naturaleza electrostática y de Van der Waals (atracciones débiles que mantienen unidas a las moléculas

eléctricamente neutras). Cuando la punta y la muestra están lo suficientemente cerca comenzarán a dominar fuerzas de repulsión, que son el resultado de varias interacciones como las fuerzas de Pauli, fuerzas electrostáticas y fuerzas capilares. (Vilasó Cadre, 2020) [79]A continuación se describe más a detalle su funcionamiento.

Un AFM utiliza un cantilever con una punta muy afilada en su vértice para escanear la superficie de la muestra. A medida que la punta se acerca a la muestra, las fuerzas de atracción de corto alcance entre la superficie y la punta del cantilever provocan que ésta se flexione hacia la superficie. Sin embargo, debido a que la punta continúa aproximándose a la superficie hasta llegar a tocarla, se observa un aumento de las fuerzas repulsivas que inducen una inversión de la flexión del cantilever contra la superficie. (Park Systems, n.d.) [55]

El sistema de detección de AFM emplea un haz láser para detectar desviaciones en el cantilever hacia o contra la superficie. Haciendo reflejar el haz incidente en la parte superior plana del cantilever, cualquier movimiento del cantilever producirá pequeños cambios en la dirección del rayo reflejado (Véase **Figura 10**, **Figura 11** y **Figura 12**). Empleando un fotodiodo sensible a la posición (PSPD) se pueden monitorizar estos cambios de posición. Así, si una punta de AFM pasa sobre una superficie elevada, la flexión contra la superficie del cantilever resultante (y el subsecuente cambio en la dirección del rayo reflejado) se registra por los cambios de la posición del haz laser medidos en el PSPD. (Park Systems, n.d.) [55]

Además, el AFM cuenta con un sistema de adquisición de imágenes para la obtención de la imagen topográfica explorando la superficie con el cantilever en la zona de interés (**Figura 10**). La transición entre accidentes topográficos elevados y deprimidos en la superficie de la muestra influyen en la desviación del cantilever, que se monitoriza en el PSPD. Usando un circuito de retroalimentación para controlar la altura de la punta sobre la superficie, y buscando mantener constante la posición del láser sobre el PSPD, el AFM puede generar un mapa topográfico exacto de las características superficiales (**Figura 12**). (Park Systems, n.d.) [55]

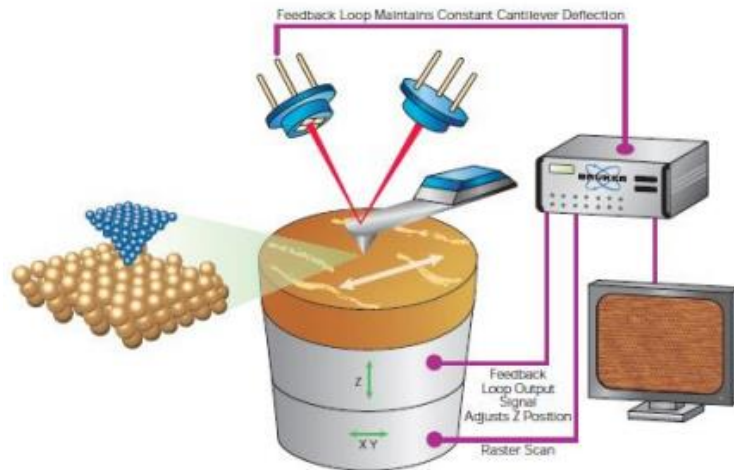


Figura 10. Sistema de AFM: el sensor de superficie, sistema de detección y sistema de adquisición de imágenes. En este caso, está en método de contacto en AFM. (Vilasó Cadre, 2020)[79]

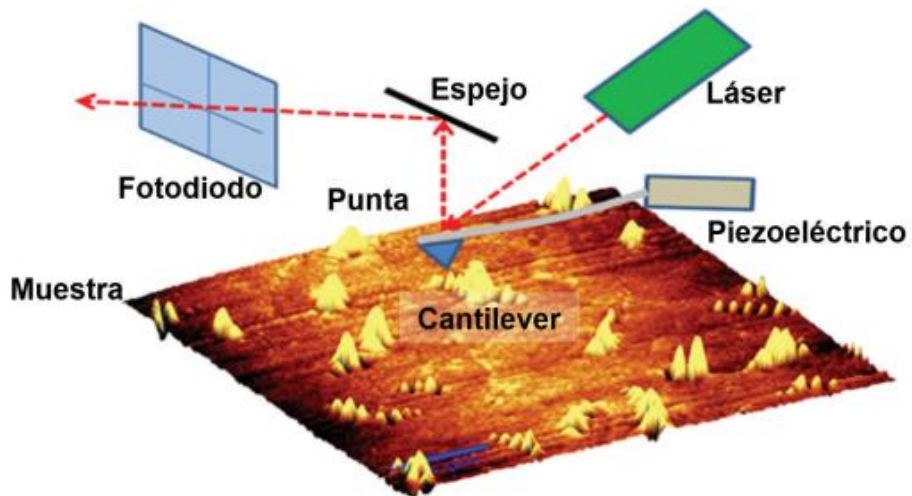


Figura 11. Funcionamiento del AFM. (García y Kikut, 2020)[16]

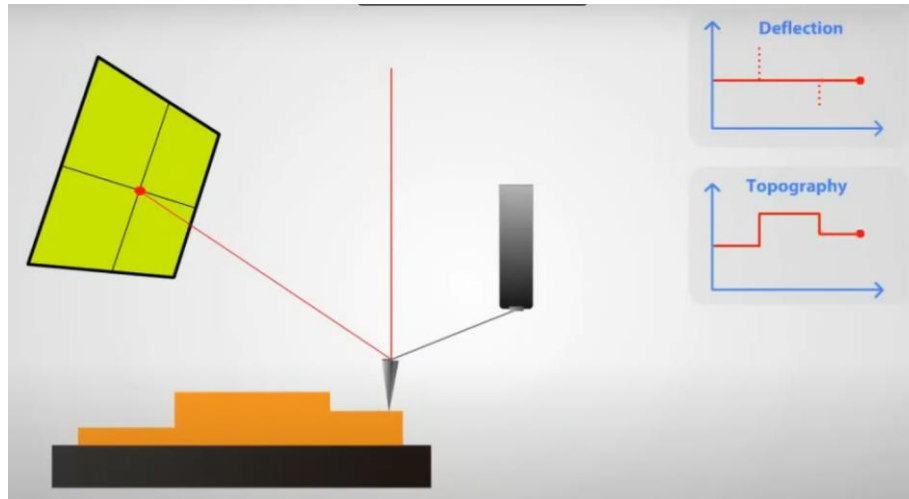


Figura 12. Mecanismo de obtención de datos en un AFM. (Park Systems, 2016, 2m30s)[54]

El sistema del AFM permite desarrollar un perfil en tres dimensiones de la superficie de la muestra, lo que resulta en la obtención de la topografía de dicha superficie. Este microscopio se encuentra soportado en una mesa anti-vibratoria y dentro de una cámara diseñada para minimizar la interacción del entorno. [20]

Según Reséndiz González, et al. [60], el Microscopio de Fuerza Atómica utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir como pueden ser: el modo por Fuerza Magnética, modo Imagen de Fase, modo Fuerza Eléctrica, modo Potencial de Superficie, modo Lift, modo Modulación de Fuerza, modo Fuerza Lateral, modo Tunelamiento, modo Microscopía Electroquímica, modo Litografía, modo Tapping, etc.

Para llevar a cabo la caracterización de estas películas delgadas se utilizó el AFM en modo de contacto y no contacto para obtener la topografía y espesor de las películas depositadas

- Modo contacto: La punta del AFM se encuentra en contacto con la superficie de la muestra durante el escaneo.
- Modo No Contacto: Mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta.

El modo de contacto (CM, sus siglas en inglés Contact Mode), funciona mediante el intercambio de la punta que se encuentra al final del cantilever con una pequeña constante de resorte (k); esta es inferior que la constante de resorte efectiva que sustenta los átomos de la muestra. La deflexión del cantilever (S) se produce por la fuerza de contacto, ya que la punta recorre la superficie de la muestra,

adaptándose a su topografía y señalando zonas con diversos comportamientos mecánicos. La fuerza (F) en la punta es repulsiva con un valor medio de 10^{-9} N por ello, la relación fuerza entre la punta y la muestra debe ser constante. En la **Figura 13** se muestra la interacción punta muestra y la obtención de curva fuerza distancia. La importancia de esta última se basa la generación de fuerzas atractivas y repulsivas que se generan al entrar en contacto con la superficie y al alejarse de la misma (carga y descarga), obteniendo de esta la acción de la fuerza que se genera versus el desplazamiento. (García, et al. 2020)

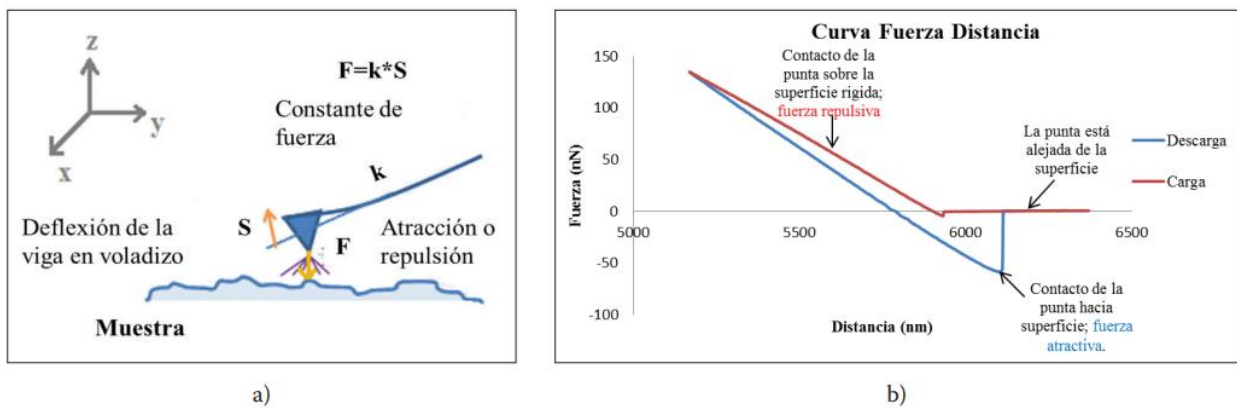


Figura 13. Modo de operación de contacto: a) relación entre la fuerza (F), la deflexión (S) y la constante de fuerza (k), b) curva fuerza-distancia. [16]

En el caso del modo de no contacto (denotado como AC, del inglés acoustic mode), se recomienda utilizar cuando se pueda dar la alteración de la muestra debido al contacto con la punta; por ello, la punta se coloca a $50 \text{ \AA} - 150 \text{ \AA}$ sobre la superficie de la muestra. Las fuerzas atractivas de van der Waals entre la punta y la muestra son detectadas, fabricando así imágenes topográficas. Al ser las fuerzas atractivas bastante débiles, más que las empleadas en el CM, se puede utilizar este modo si no se desea estropear la superficie de la muestra, en especial si es una muestra blanda o elástica. Por ello, es necesario producir una leve oscilación en la punta para poder detectar las fuerzas que se generan a partir de la medición de variaciones en la amplitud, la fase o la frecuencia en la que oscila el cantilever debido a gradientes de fuerza en la muestra (ver **Figura 14**).

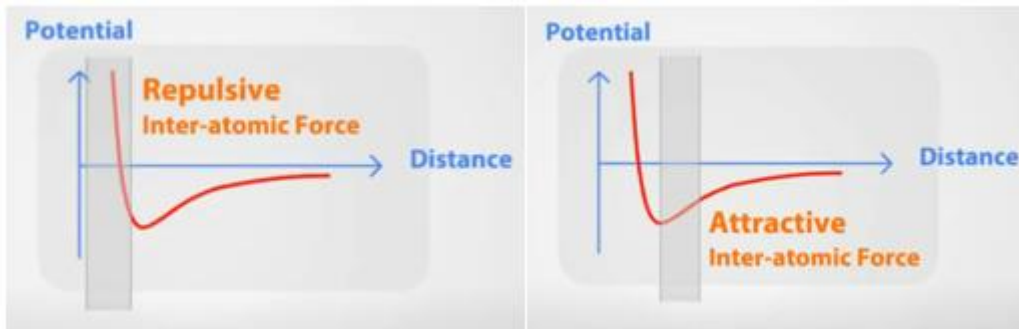


Figura 14. Diferencia de fuerzas involucradas en el modo contacto y no contacto. (Park Systems, 2016, 2m38s) (Park Systems, 2016, 2m56s)[54]

2.6.4. Caracterización de composición química por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El XPS es una técnica que se basa en el efecto fotoeléctrico, en la que la superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con las mismas energías de enlace BE (Binding Energy), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética KE de acuerdo a la ecuación 4. (Martínez de Yuso García, 2015) [39].

$$KE = h\nu - BE - e\phi \quad (5)$$

donde $e\phi$ es la función de trabajo del equipo, que es pequeña y casi constante. Por lo tanto, XPS es una técnica de análisis composicional, tanto cualitativa como cuantitativa, que además permite determinar el estado químico de los elementos en la superficie de un material. Su gran sensibilidad superficial permite tanto la detección de prácticamente todos los elementos, como de una gran cantidad de información, lo que hace que sea la técnica más usada para el estudio de superficies e interfases sólido/sólido, y que resulte prácticamente imprescindible en laboratorios para la caracterización de materiales. (Martínez de Yuso García, 2015) [39]

Irradiando el material con fotones de energía bien definida, y midiendo la energía cinética de los electrones emitidos, es posible obtener un espectro de energías de enlace de los electrones de los átomos. No existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace electrónico, la medida de las energías cinéticas proporciona información de un elemento específico.

Además, la ecuación indica que cualquier cambio en las BEs se reflejará en las KEs, lo que significa que los cambios en el ambiente químico de un átomo se pueden estudiar con los cambios de las energías fotoelectrónicas, suministrando información química. El XPS puede analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio. (Martínez de Yuso García, 2015) [39]

Para referirse a los picos de fotoelectrones se suele usar la notación de acoplamiento espín-orbital, ya que es habitual en esta técnica observar los dobletes característicos de este acoplamiento ($2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$,...). Aunque el XPS se relacione principalmente con los fotoelectrones y sus energías cinéticas, la emisión de electrones por otros procesos también sucede. Un fotoelectrón emitido deja detrás de sí un hueco interno en el átomo. (Martínez de Yuso García, 2015) [39]

- Electrones Auger

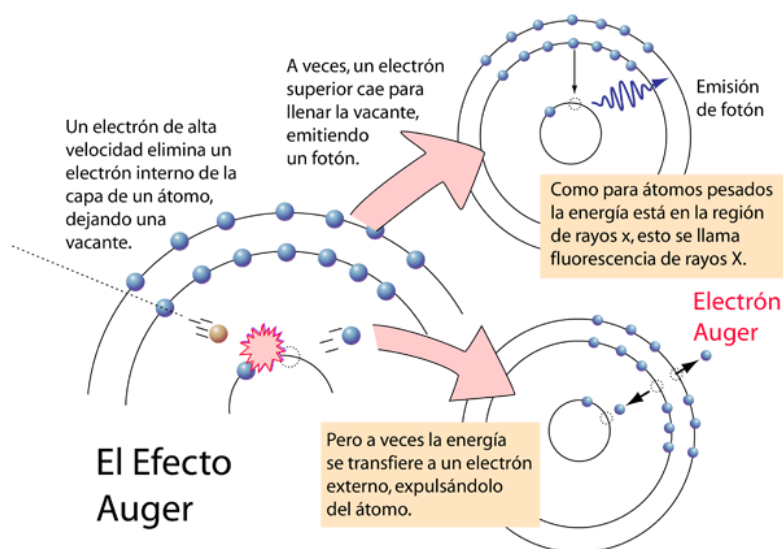


Figura 15. El efecto Auger es un proceso por el cual los electrones con energías características son expulsados de los átomos, en respuesta a una transición descendente de otro electrón del átomo.

(Hyperphysics, 2016)[24]

Así, en todos los espectros fotoelectrónicos de rayos X aparecen a la vez fotoemisiones y emisiones Auger como lo explica la **Figura 15** y se observa en la **Figura 16**. En XPS, las señales Auger pueden ser útiles, pero no son básicas para la técnica. (Martínez de Yuso García, 2015) [39]

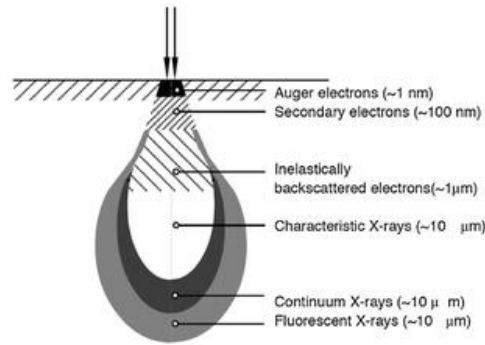


Figura 16. Esquema del volumen de interacción sobre una muestra compacta y el origen de las diferentes señales detectables. (Pardell, 2017)[53]

La intensidad de un determinado pico fotoelectrónico es proporcional a la densidad de átomos de ese elemento, lo que permite obtener también resultados cuantitativos. Sin embargo, en la intensidad de los picos también influyen otros factores como la sección eficaz de efecto fotoeléctrico, para cada elemento y para cada nivel electrónico, la eficiencia de producción de electrones, la eficiencia de detección del analizador, y factores geométricos como el ángulo de detección o el área de material analizado. Todos estos efectos se pueden tener en cuenta mediante unas constantes de proporcionalidad denominadas “factores de sensibilidad” que se usan para medir las alturas o las áreas de los picos fotoeléctricos. (Martínez de Yuso García, 2015) [39]

Cuando los átomos forman parte de un material, la energía de los niveles electrónicos se ve afectada por la presencia de los átomos vecinos. La energía de enlace se puede expresar según la ecuación 5.

$$BE = E_0 + K_i q_i + \sum_{j+i} \frac{q_j}{r_{ij}} \tag{6}$$

donde E_0 es la energía del nivel electrónico de procedencia del electrón, q_i es la valencia del átomo donde se encuentra (átomo i) que modifica la energía del nivel electrónico pesada con una cierta constante K_i , y el último término hace referencia a la energía de la interacción electrostática del átomo i con los átomos vecinos y se denomina término de Madelung. Según esta expresión, la energía de enlace de los electrones se ve afectada por el estado de oxidación del átomo y por el número y características de los átomos vecinos, lo que provoca pequeños desplazamientos energéticos que son característicos de cada material sólido, afectando incluso en los niveles electrónicos más internos. En general, existe una tendencia a aumentar el valor de la BE cuando crece el número de oxidación del átomo y cuando aumenta la electronegatividad de los elementos enlazados. Este efecto se denomina

desplazamiento químico (en inglés chemical shift), y permite obtener información mediante XPS del entorno químico en el que se encuentra un determinado átomo de un elemento químico, identificándose el compuesto químico del que forma parte. En la bibliografía se encuentran tabuladas las energías de enlace de los picos fotoelectrónicos principales de distintos elementos que forman parte de una gran cantidad de compuestos, las cuales se usan como referencias para identificar materiales. El orden de magnitud de los desplazamientos químicos que se pueden encontrar varía entre 0.1 y 10 eV. (Moulder et al., 1992)[47]

Para hacer análisis XPS se necesita una fuente de excitación que proporcione fotones de energía $h\nu$ bien definida. El tipo de fotones más adecuado para producir el efecto fotoeléctrico al interactuar con la materia son los rayos X. Una vez que los electrones son arrancados de los átomos han de alcanzar el analizador sin sufrir ninguna pérdida en su energía cinética, y para ello, es necesario que en su recorrido no encuentren materia con la que puedan interactuar. En XPS es habitual trabajar con presiones residuales en la cámara de análisis, del orden de $1.33 \cdot 10^{-7}$ a $1.33 \cdot 10^{-8}$ Pa, sin embargo, muchos procesos de interés en la superficie de un sólido como reacciones catalíticas o adsorción de agua en la superficie de un óxido, solo tienen lugar en condiciones ambientales. (Martínez de Yuso García, 2015) [39]

El espectro XPS está formado por una serie de picos, sobre un background (o fondo), producido por los choques inelásticos de los electrones que pierden la mayor parte de su energía antes de abandonar la muestra. La energía de los rayos X usados limita los niveles electrónicos de cada elemento que pueden sufrir fotoionización, así que solo fotoemiten los niveles con mayor sección eficaz de absorción de los fotones incidentes. Para cada elemento químico se observa siempre un conjunto de picos a unas energías características que permiten identificarlo claramente, utilizándose habitualmente el pico fotoelectrónico más intenso o pico principal, para realizar el análisis cuantitativo y de estado químico. Además de este tipo de picos, pueden aparecer otros debidos a otros procesos haciendo que el espectro XPS (y por tanto su análisis) sea en ocasiones complejo. (Martínez de Yuso García, 2015) [39]

3. Justificación

Basándonos en los antecedentes antes mencionados en este trabajo se propone una metodología para obtener películas delgadas de CuS amorfo por la técnica en baño químico depositada a la temperatura de 50 °C, además se estudian las propiedades eléctricas, químicas, ópticas, topográficas, morfológicas y estructurales para estudiar su posible aplicación en dispositivos eléctricos flexibles.

A la nanotecnología basada en el silicio le quedan probablemente pocos años de vida. Mientras tanto, los laboratorios de investigación están buscando “nanobjetos” que se conviertan en candidatos fiables para remplazar al silicio.[26] En esta carrera por la miniaturización de los dispositivos, quizás el límite dimensional pudiera estar en otras tecnologías, tecnologías diferentes de la tecnología de silicio. [26]

4. Hipótesis

Es posible crecer películas delgadas de calcogenuros de cobre mediante la técnica en baño químico sobre sustratos flexibles y que sus propiedades químicas, eléctricas (con carácter semiconductor tipo p), morfológicas y ópticas sean comparables con las crecidas sobre sustratos rígidos.

5. Objetivos

5.1. Objetivo general.

Sintetizar películas delgadas de sulfuro de cobre amorfo sobre sustratos flexibles que tenga las características ópticas, eléctricas, químicas y morfológicas necesarias para su aplicación en la nanobioelectrónica y que sean comparables con la electrónica convencional de silicio.

5.2. Objetivos particulares.

1. La síntesis de películas delgadas de CuS por medio de la técnica en baño químico sobre sustratos de: PMMA, poliamida y PET.
2. Optimizar las condiciones de depósito por baño químico variando la fuente de iones metálicos y no metálicos, la temperatura y el tiempo de depósito.
3. Evaluar los resultados de la síntesis empleando técnicas de caracterización: óptica, eléctrica, química y morfológica.

6. Metodología

Tabla 1. Reactivos, equipo y material necesario.

Material para la síntesis química y caracterización de película delgadas

- Vasos de precipitado de 100 mL
- Vaso de precipitado de 1000 mL
- Matraces volumétricos de 100 mL
- Espátulas
- Probetas de 10, 100, 30 mL
- Portaobjetos de vidrio
- Pipetas desechables
- Papel secante
- Pinzas
- Cinta Kapton®
- Cinta adhesiva semi transparente
- Poliamida
- PMMA
- Cuarzo
- PET
- Tubos falcon

Equipo de síntesis y caracterización

- Campana de extracción de ácidos y solventes
- Termobañó Lauda® Alpha RA8
- Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Park® XE-Bio
- Microscopio Nikon® Eclipse Ti
- Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Park® XE-70
- Sistema de medición de Efecto Hall Ecopia® HMS-5000
- Espectrofotómetro de UV-Vis Agilent® Cary 60
- Limpiador ultrasónico digital Vevor® 3L
- Equipo de ablación láser Riber® LDM-32
- Difractómetro de rayos X Panalitical X'pert Pro MRD
- Software Ecopia Hall Effect Measurement System (HMS-5000 Versión 5.6.1)
- Software XEP 1.7.81
- Software XEI Versión 1.7.6
- Software Gwyddion 2.61w
- Software OriginPro 2016

- Software SpecsLab Prodigy Versión 4.85.1
- Software Casa XPS Versión 2.3.25 Download

Reactivos

- Sulfato de cobre (CuSO_4) [0.1M]
- Agua desionizada (H_2O)
- Trietanolamina TEA _{50/50}
- Hidróxido de amonio (NH_4OH) [28-29%]
- Hidróxido de sodio (NaOH) [1M]
- Tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) [0.25M]
- Alcohol isopropílico
- Jabón (alconox)
- Acetona
- Ácido clorhídrico (HCL)

6.2. Síntesis de películas delgadas de CuS por la técnica en baño químico.

La síntesis de las películas delgadas se llevó a cabo en las tres etapas que se presentan a continuación:

-Preparación de cristalería y sustratos.

-Preparación de reactivos.

-Técnica de crecimiento de películas delgadas por baño químico.

6.2.1. Lavado de cristalería y preparación de sustratos.

6.2.1.1. Lavado de cristalería

El lavado de cristalería es un paso previo a la síntesis de películas, ya que es necesario eliminar de los vasos de precipitado, cualquier residuo de alguna sustancia. Este proceso se llevó a cabo en la campana de extracción de ácidos de un cuarto limpio clase 100, para el cual fue necesario un entrenamiento previo para ingreso y manejo de dicha campana.

Previo al lavado de cristalería, se describen las medidas de seguridad necesarias para el manejo del ácido clorhídrico (HCl) las cuales son ilustradas en la **Figura 17**. Como primer paso, se encendió la campana de extracción de ácidos.

Se colocó el equipo de protección requerido como lo muestra la **Figura 17.b**. Una vez puesto el equipo de protección se procedió a tomar el ácido clorhídrico del estante.

Se vertieron 10 ml de ácido clorhídrico en cada vaso de precipitado tal como lo expone la **Figura 17.d**. Se limpió muy bien el exterior del frasco para retirar cualquier residuo que pudiera haber escurrido y se colocó nuevamente en el gabinete.

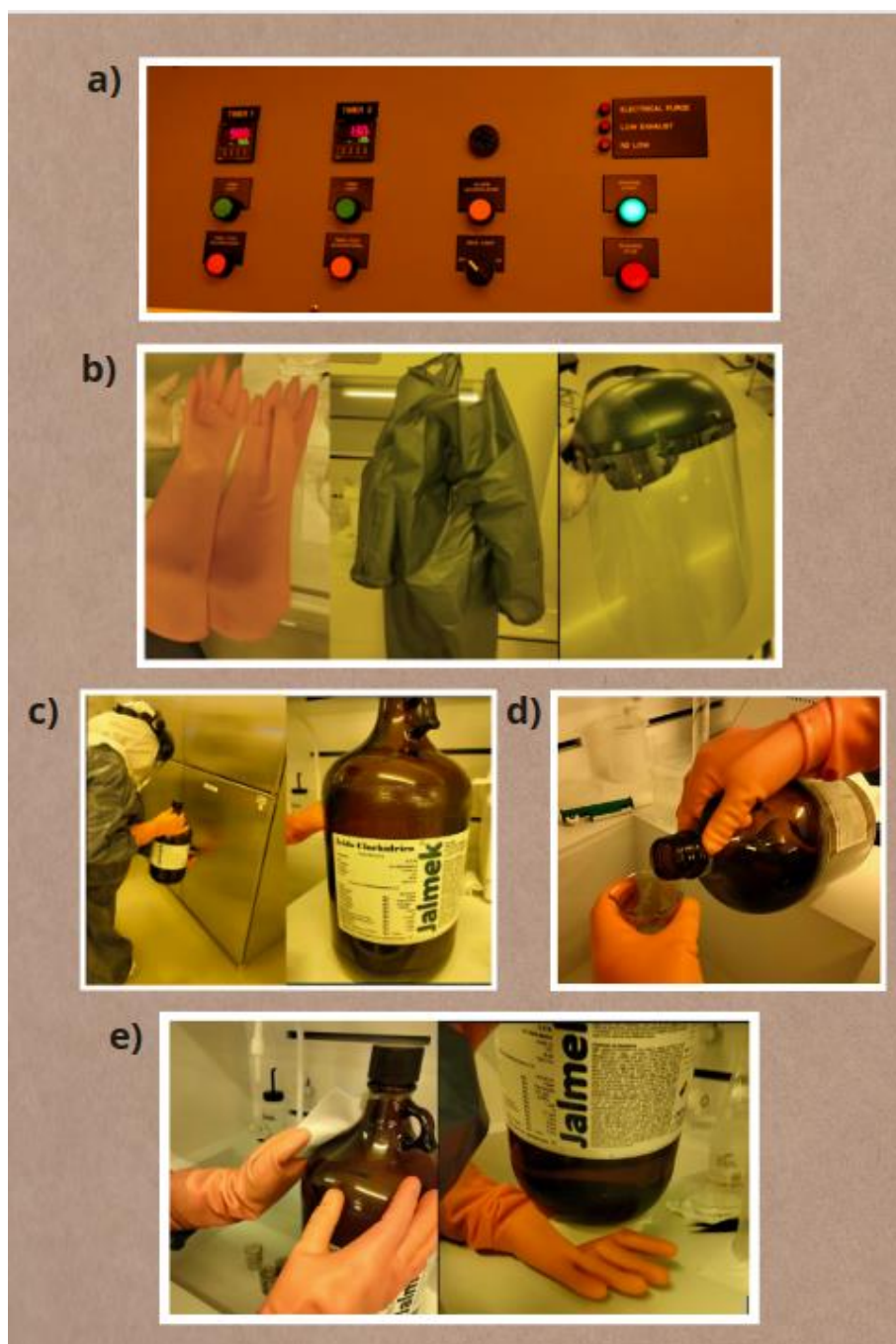


Figura 17. Correcto manejo del ácido clorhídrico para el lavado de cristalería: a) Tablero de la campana de extracción de ácidos; b) equipo de protección necesario para el manejo de ácidos: guantes(izquierda), mandil (centro) y careta (derecha); c) ácido utilizado en el lavado de cristalería (ácido clorhídrico, HCl); d) vertido de ácido en los vasos de precipitado sucios; e) limpieza del frasco antes de regresarlo al gabinete.

Se prosiguió con el lavado de los vasos de precipitado, dicho proceso se expone en la **Figura 18**.

Se limpió con hisopos el fondo y los bordes interiores y exteriores de los vasos de precipitado. Se añadió agua en el ácido para el enjuague como lo muestra la **Figura 18.b** y se vertió en la tina del

lavabo. Después, se dejaron escurrir sobre servilletas de papel libre de pelusa. Se procedió a enjuagar los guantes para eliminar el residuo de ácido de éstos (**Figura 18.d**). Por último, secaron los vasos de precipitado utilizando el soplete instalado en la campana como lo expone la **Figura 18.e**.

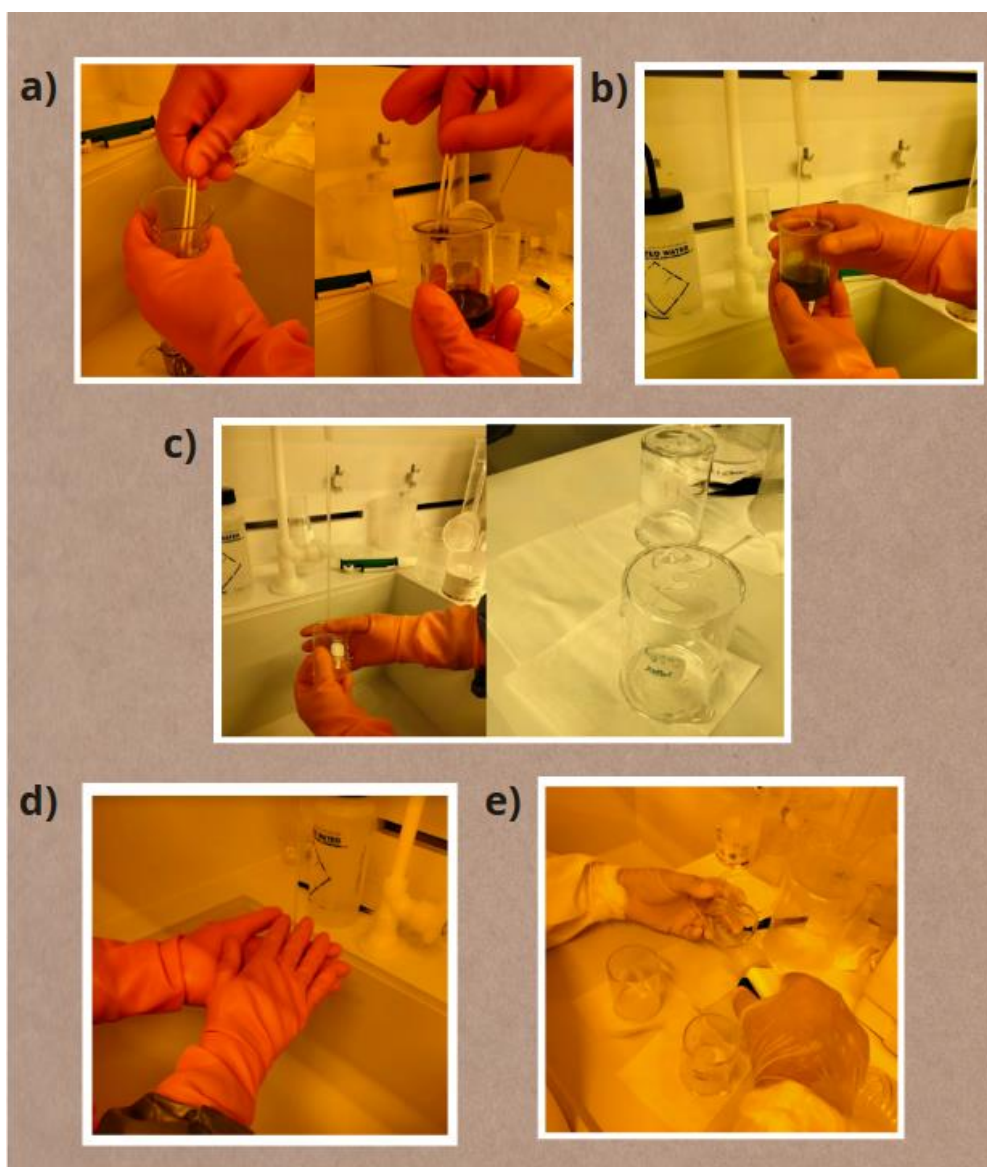


Figura 18. Lavado de cristalería: a) limpieza de los vasos con hisopos; b) dilución del ácido antes de verter en el lavabo; c) enjuague y escurrido de vasos; d) lavado de manos antes de retirar los guantes; e) secado de los vasos con sopleteo.

6.2.1.2. Preparación de sustratos.

Esta etapa de la síntesis es de suma importancia ya que, se retiran partículas o sustancias que puedan tener los sustratos donde se van a depositar las películas delgadas y de esta manera evitar la contaminación o la alteración de las mismas. Se le dio un tratamiento específico a cada material, a continuación, se describen dichos tratamientos.

6.2.1.2.1. Preparación de sustratos de vidrio y cuarzo.

Este procedimiento se ejecutó en dos sitios distintos: la primera fase, que consiste en el lavado ultrasónico con jabón, se realizó fuera del cuarto limpio; la segunda fase, que consiste en el lavado ultrasónico con solventes orgánicos se llevó a cabo en la campana de solventes del cuarto limpio clase 100.

Como primer paso, se colocaron los sustratos en un matraz de 1000 mL, como lo muestra la **Figura 19.a**, se cubrieron con agua desionizada junto con jabón (alconox). Se colocó el vaso en la tina del lavador ultrasónico, la cual contenía agua desionizada al nivel de los sustratos como se observa en la **Figura 19.b**, y se encendió el equipo por 15 minutos. Pasado ese tiempo, se vació el jabón en el desagüe y se dieron dos enjuagues con agua desionizada.

Se trasladaron al cuarto limpio para trabajar en la campana de solventes.

Se añadió acetona hasta cubrir los sustratos y se colocó en el ultrasonido por 15 minutos. Transcurrido ese tiempo, se retiró la acetona y rápidamente se añadió alcohol isopropílico para dar un lavado ultrasónico por 15 minutos nuevamente.

Sin verter el alcohol, se retiraron con cuidado los sustratos utilizando unas pinzas, mientras se secaba uno por uno con el soplete.

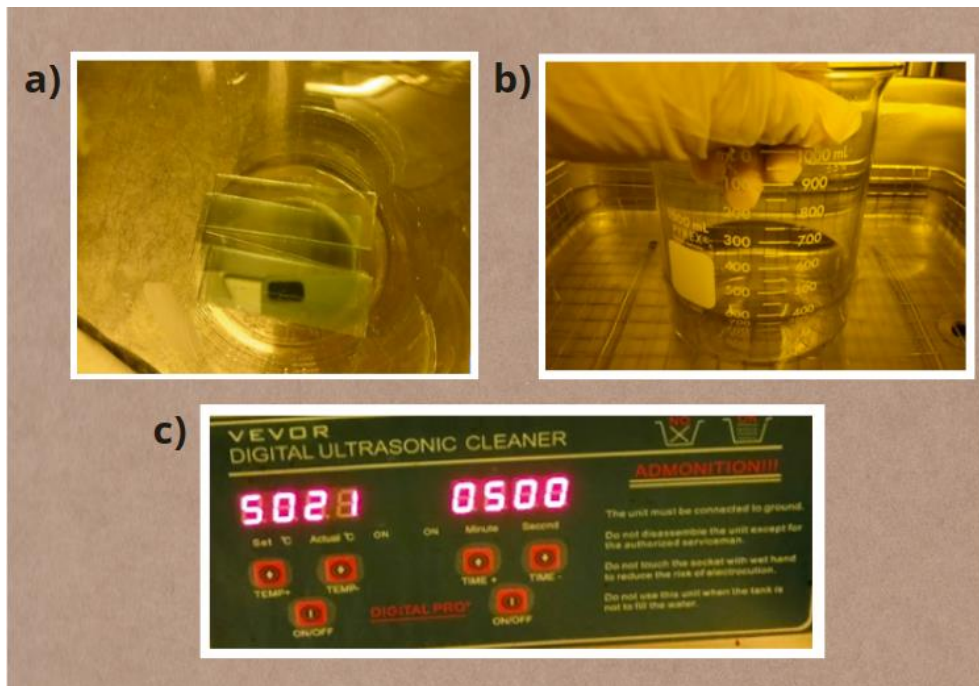


Figura 19. Lavado de sustratos de vidrio y cuarzo: a) sustratos de vidrio listos para el lavado ultrasónico; b) colocación del vaso con un nivel de agua suficiente para realizar el lavado; c) consola del equipo de lavado ultrasónico.

6.2.1.2.2. Preparación de sustratos de PET y poliamida.

Se tomó una hoja del material y se cortó utilizando una guillotina. El fragmento debió medir 2.5 cm x 4 cm, tal como lo muestra la **Figura 20.a**.

Con toallas de papel Kimtech y alcohol isopropílico, se limpió muy bien el fragmento cortado.

Se tomó un sustrato de vidrio limpio y se colocó el sustrato flexible encima. Se sujetó con cinta adhesiva semi transparente en el contorno del sustrato flexible para unirlo al sustrato de vidrio. Por último, y como lo exhibe la **Figura 20.c**, se colocó cinta al reverso del sustrato de vidrio para evitar que se filtrara agua entre sustratos.

6.2.1.2.4. Preparación de sustratos de PMMA

Se tomó una hoja del material y se cortó utilizando una guillotina. El fragmento debió medir 2.5 cm x 4 cm.

Se tomó un sustrato de vidrio limpio y se colocó el sustrato de PMMA encima. Se sujetó con cinta adhesiva semi transparente en el contorno del sustrato de PMMA para unirlo al sustrato de vidrio.

Se colocó cinta al reverso del sustrato de vidrio para evitar que se filtrara agua entre sustratos.

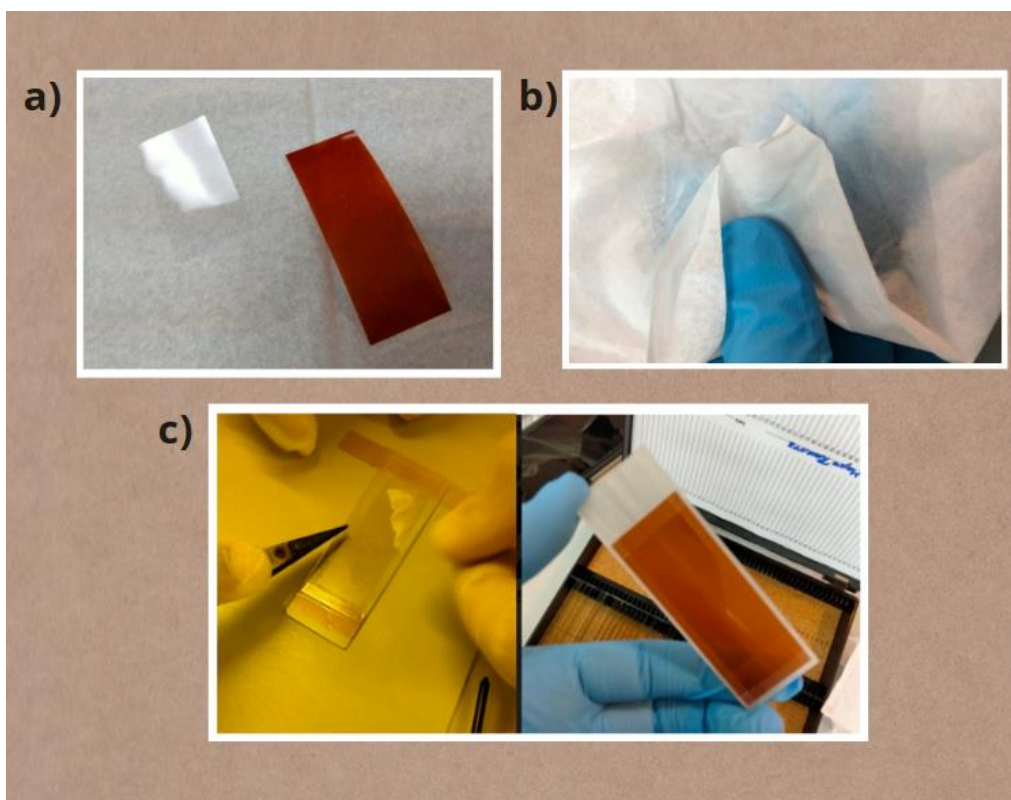


Figura 20. Preparación de sustratos flexibles para la síntesis de películas delgadas: a) recorte de los sustratos flexibles; b) limpieza con alcohol del sustrato de PET; c) adhesión de los sustratos flexibles al sustrato de vidrio utilizando cinta adhesiva semitransparente.

6.2.2. Preparación de reactivos

6.2.2.1. Para Tiourea (TU), sulfato de cobre y NaOH.

Basado en la información descrita en el envase del reactivo, se realizaron los cálculos pertinentes para determinar la masa a añadir a 100 mL de agua y obtener la molaridad necesaria para cada reactivo siguiendo la fórmula X.

$$m = \frac{V * M * PM}{p}$$

(7)

Donde V es el volumen de disolución a preparar, M es la molaridad deseda, PM es el peso molar del soluto y p es la pureza del reactivo tomando 100% como 1.

Se tomó una hoja de papel encerado y se colocó en una balanza analítica para tarar posteriormente.

Apoyado de una espátula, se pesó la cantidad de soluto correspondiente. Se tomó la hoja de papel y se vertió el soluto en un matraz volumétrico de 100 mL.

Con una piseta, se añadió agua desionizada al matraz hasta en 50% de su capacidad, se agitó hasta disolver el soluto.

Una vez disuelto, se aforó y se guardó la disolución en su respectivo frasco.

6.2.2.2. Trietanolamina (TEA)

Utilizando una probeta de 50 a 100 mL, se midió un volumen de 50 mL del reactivo.

Se vació el contenido en el frasco correspondiente, apoyando la probeta con cierto ángulo en un lugar estático de manera que todo el volumen de TEA pasara al frasco.

Por último, se añadieron 50 mL de agua desionizada al frasco y se agitó para mezclar la disolución.

6.2.3. Técnica de crecimiento de películas mediante depósito químico.

El crecimiento de películas delgadas por depósito de baño químico consiste en la preparación de una solución en la que se sumerge un sustrato de cierto material y, por acción de un termobañ, se va depositando la película. Dicha solución cuenta con:

-Una fuente de iones metálicos, en nuestro caso el sulfato de cobre (CuSO_4)

- El agua para dilución.

-La trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) y el amoníaco en solución acuosa (NH_4OH) como agentes acomplejantes, es decir, que atrapan los iones metálicos y los liberan lenta y gradualmente.

-El hidróxido de sodio (NaOH) para balanceo del pH en la solución.

-La fuente de iones no metálicos, en este caso la Tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$).

La reacción entre los iones metálicos y no metálicos forma al semiconductor insoluble en agua, en nuestro caso al sulfuro de cobre (CuS).

Una vez listos los reactivos, los sustratos a utilizar y la cristalería, se lleva a cabo el proceso de síntesis, el cual consiste en la preparación de la solución de depósito, la inmersión de los sustratos y el tratamiento térmico por medio del termobañ.

Primeramente, se verificó que el extractor estuviera encendido. Se encendió el termobañ mostrado en la **Figura 21.a**, se ajustó a la temperatura deseada y se esperó a que llegara al valor correspondiente.

Una vez listo el termobañó, se realizaron las mediciones de los reactivos utilizando las probetas graduadas, tal como lo exhibe la **Figura 21.e**, siguiendo la siguiente fórmula:

- CuSO_4 [0.1M] 10mL
- H_2O 67mL
- TEA _{50/50} 4mL
- Amoniacó NH_4OH [28-29%] 1.5mL
- NaOH [1M] 2mL
- Tiourea TU [0.25M] 15mL

Se tomó un vaso de precipitado de 100 mL previamente lavado con HCl. Se colocó la cantidad correspondiente de CuSO_4 . Se añadió el agua desionizada previamente medida, tal como se muestra en la **Figura 21.b**. Después se colocó la TEA apoyándose de una pipeta. Se agregó el amoniacó rápidamente con una pipeta para evitar que el recipiente del reactivo estuviera mucho tiempo destapado y se agitó nuevamente con el sustrato. Se añadió el NaOH y se agitó de nuevo la solución. Por último, se agregó la tiourea y se dio una última agitación.

Una vez lista la solución, se colocaron de 3 a 4 sustratos verticalmente en las paredes del vaso de precipitado y se introdujo en la parrilla del termobañó como se observa en la **Figura 21.d**.

Una vez transcurrido el tiempo de depósito se retiraron las películas con ayuda de unas pinzas y se realizó un lavado con una piseta de agua desionizada. Una vez lavados y secados, las películas sobre sustratos flexibles se retiraron con cuidado de los portaobjetos y se quitó cualquier resto de cinta.

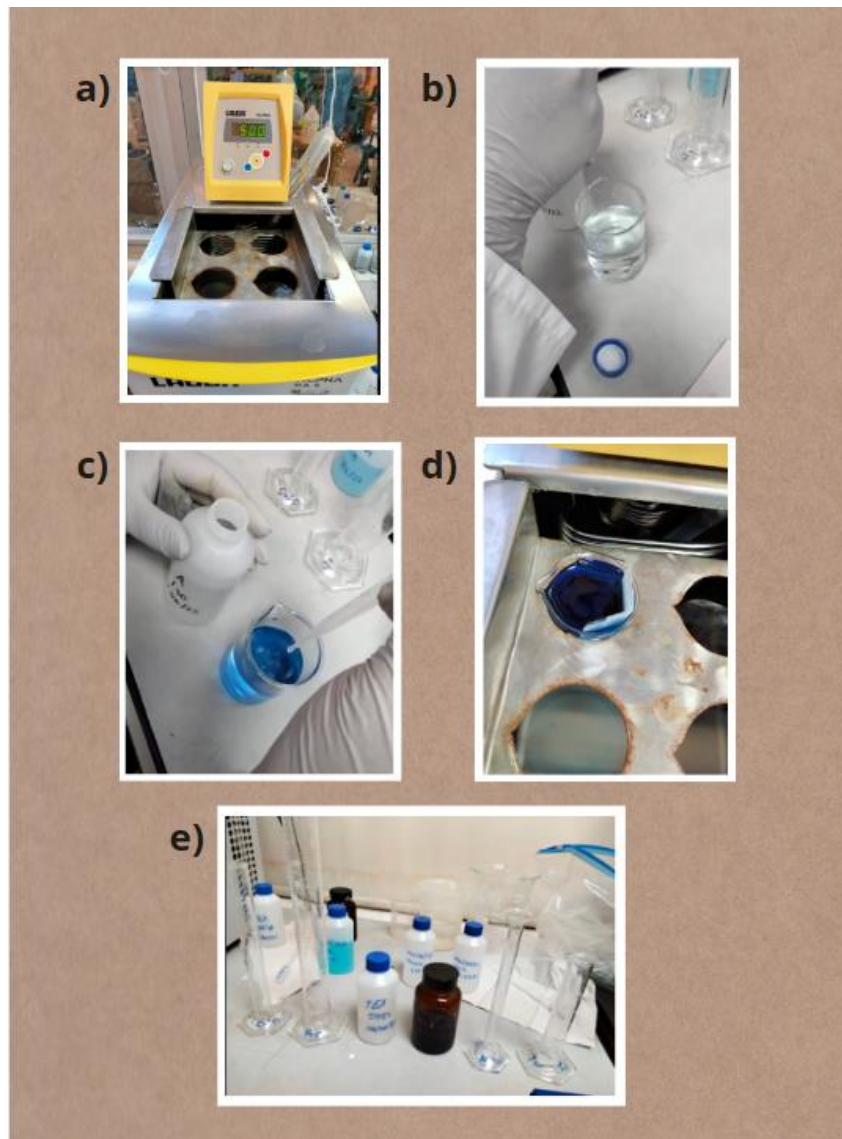


Figura 21. Preparación de la solución de depósito: a) termobañó Lauda Alpha RA8 para depósito químico; b) preparación de la solución de depósito añadiendo agua para disociar los iones metálicos; c) preparación de la solución de depósito colocando los mililitros correspondientes de TEA; d) películas en proceso de síntesis inmersas en la solución de depósito; e) probetas de medición para los reactivos a utilizar en la solución de depósito.

- Anatomía de los depósitos de películas delgadas.



Figura 22. Película depositada sobre sustrato rígido.

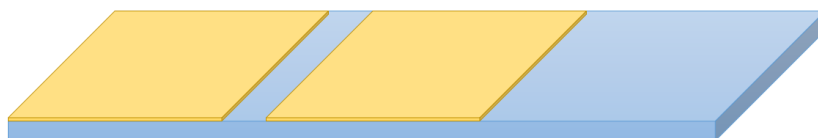


Figura 23. Película depositada sobre sustrato rígido con escalón.



Figura 24. Película depositada sobre sustrato flexible, siendo un sustrato rígido el soporte de éste.

6.2.4. Equipos utilizados en la síntesis de películas delgadas de CuS.

6.2.4.1. Termobañero Lauda® Alpha RA8

Un equipo de baño maría con recirculación de líquido que lo mantiene a la temperatura deseada (Figura 25). Los termostatos son adecuados para la operación con líquidos no inflamables (agua, agua/glicol) y para tareas de termostatación internas como externas. El intervalo de temperatura va desde -25 hasta 85 °C. (LAUDA DR. R. WOBSEY GMBH y CO. KG, n.d.)[35]. La aplicación de este equipo en la síntesis de películas es la de mantener una temperatura de depósito específica.



Figura 25. Termobañero Lauda Alpha RA8 utilizado en la síntesis de las películas delgadas. (LAUDA DR. R. WOBSEY GMBH y CO.KG, n.d.) [35]

6.2.4.2. Limpiador ultrasónico digital Vevor® 3L

El principio de la limpieza ultrasónica se conoce como cavitación que es el efecto de las ondas de alta frecuencia sobre un líquido que actúa como agente limpiador.

Como se observa en la **Figura 26**, el generador de vibraciones electrónico emite señales de alta frecuencia sonora que llegan al transductor, este se encuentra situado debajo de una bandeja de acero inoxidable, transforma la señal del generador en vibraciones mecánicas que crean una onda ultrasónica que se transmite y se propaga por el medio líquido o agente de limpieza. La onda sonora se propaga en el medio produciendo una alternancia sucesiva de presión y depresión en las moléculas del medio. En la fase de depresión, se producen pequeñas burbujas en el líquido, lo que da inicio al fenómeno denominado cavitación (**Figura 26**). Las pequeñas burbujas comienzan a explotar al ponerse en contacto con la pieza u objeto sumergido; esta energía de explosión aumenta la eficacia de la acción química del agente limpiante sobre la pieza. (Cortes Ramos y Villagomez García, 2019)[8]

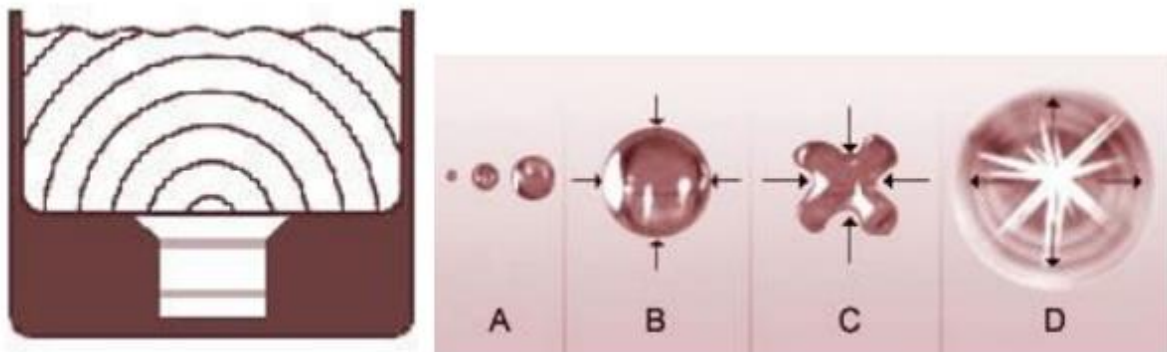


Figura 26. Funcionamiento de un lavado ultrasónico. Propagación de las ondas provenientes del transductor (izquierda) que da lugar al fenómeno de cavitación (derecha). [8]

El uso que se le da en la síntesis de películas es la de limpiar los sustratos rígidos (vidrio y cuarzo), ya que es necesario eliminar cualquier partícula del sitio de nucleación de las películas.

6.3. Caracterización de las películas delgadas de CuS

6.3.1. Caracterización eléctrica por medición de efecto Hall.

6.3.1.1. Técnica de medición de efecto Hall

Como primer paso, se encendió el Sistema de medición de Efecto Hall Ecopia® HMS-5000 y la computadora del equipo que se muestran en la **Figura 27.a**.

Antes de medir las muestras se debió verificar el buen funcionamiento del equipo utilizando la muestra patrón, en este caso de ITO. Con las pinzas se colocó la muestra y cada una de las puntas del aparato de medición en los cuatro extremos como lo ilustra la **Figura 27.b**. Después, se abrió el software correspondiente (Ecopia Hall Effect Measurement System (HMS-5000 Versión 5.6.1) y se ingresaron los datos solicitados para medir la curva I-V, después de realizar la medición de dicha curva, se colocó el cabezal en el equipo como se exhibe en la **Figura 27.c**.

Se realizó la medición de la curva I-V nuevamente para verificar que la muestra siguiera en su lugar.

Se llenaron los datos para obtener las mediciones de efecto hall. Una vez ingresados los datos de corriente y de grosor de la película, se presionó el botón de “Measure” que se observa en la **Figura 27.d**.

Apoyado en la hoja de especificaciones se aseguró que los datos obtenidos correspondieran a los de la muestra patrón. Ya que se verificó el correcto funcionamiento del equipo se pudo proceder a realizar las mediciones de las muestras siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

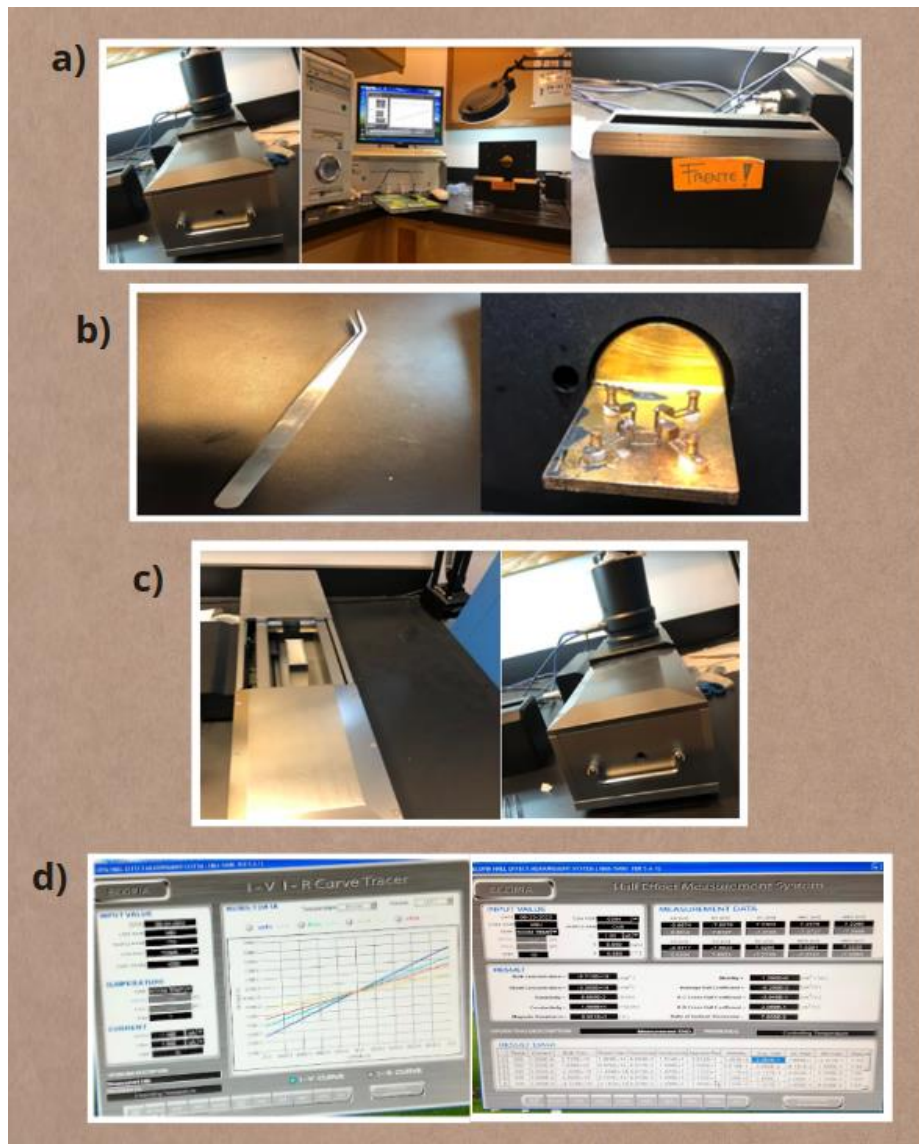


Figura 27. Medición de efecto Hall: a) part
es del equipo de efecto Hall: cabezal (izquierda), computadora y Sistema de medición de Efecto Hall Ecopia HMS-5000 completo (medio) y base para sentar el cabezal (derecha). B) Pinzas para colocar la muestra (izquierda) y sitio donde se coloca con los 4 puntos de contacto para llevar a cabo la medición (derecha). c) Colocación del cabezal en el cuerpo del equipo para realizar las mediciones. d) Medición de la curva I-V de la muestra previo a la medición de efecto Hall (izquierda) y llenado de Input data (orden de magnitud de la corriente a suministrar y grosor de la película) para medición de efecto Hall (derecha).

6.3.1.2. Equipo utilizado en la caracterización eléctrica de películas delgadas de CuS: Sistema de medición de Efecto Hall Ecopia® HMS-5000

El sistema representa la concentración, la movilidad, la resistividad, la conductividad y el coeficiente de Hall en función de la temperatura. El sistema proporciona los resultados de la prueba como datos tabulares, así como en forma de gráfico. El usuario define los pasos de temperatura deseados dentro del intervalo de 80 K a 350 K, se aplica automáticamente y cambia la corriente de entrada, mide las tensiones, cambia la temperatura y mueve los imanes sin intervención del usuario. Una vez finalizada

la prueba, todos los gráficos dependientes de la temperatura y los datos tabulares están listos para su visualización. (Instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla, n.d.) [27]

Este equipo se utiliza para obtener las propiedades eléctricas de nuestras películas, principalmente para conocer el tipo de semiconductor (n o p), la densidad y movilidad de portadores y la resistividad del material.

6.3.1.3. Muestras de películas delgadas analizadas.

Para realizar la medición se necesitaron muestras de películas delgadas de 1x1 cm (cuadrados), con un total de 5 muestras (una por cada sustrato). Para sustratos rígidos como vidrio y cuarzo, se utilizó un exacto para realizar el corte, para sustratos flexibles, bastó con recortar con tijeras.

6.3.2. Caracterización óptica por espectrofotometría de UV-visible

6.3.2.1. Técnica de medición por espectrofotometría de UV-visible.

Primeramente, se encendió el equipo que se muestra en la **Figura 28.a.** y la computadora.

Se abrió el software correspondiente y se configuró para un análisis de transmitancia (**Figura 28.c.**). Después, se colocó un sustrato limpio en el equipo tal como se observa en la **Figura 28.c.** Realizando una medición, se obtuvo la información del blanco. Después, se retiró el sustrato, se colocó un sustrato con película y se realizó nuevamente la medición para obtener el porcentaje de transmitancia de la película como lo expone la **Figura 28.d.**

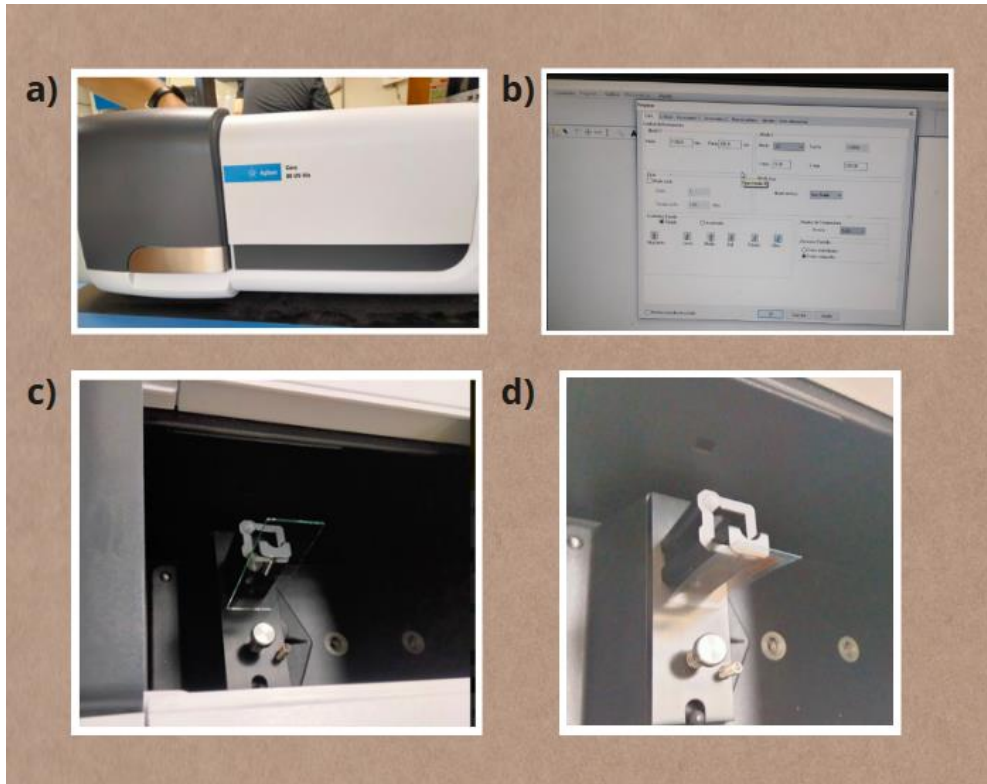


Figura 28. Procedimiento de medición de espectrofotometría UV-vis: a) espectrofotómetro UV-vis Agilent Cary 60; b) software para obtención de datos en UV-vis. c) colocación del blanco en el equipo; d) colocación de sustrato con película.

6.3.2.2. Equipo utilizado en la caracterización óptica de las películas delgadas de CuS: Espectrofotómetro UV-vis Agilent® Cary 60

El espectrofotómetro es un instrumento que permite proyectar un haz de luz a través de una muestra y medir la absorbancia (la cantidad de luz absorbida por la muestra) o la transmitancia (la cantidad de luz que pasa a través de la muestra, es decir, el recíproco matemático de la absorbancia). (García, 2018)[18]. Este modelo utiliza una lámpara de xenón como fuente de luz, el funcionamiento de este equipo se explica en la **Figura 29**. La aplicación en este procedimiento es la de llevar a cabo la caracterización óptica de las películas, para obtener el porcentaje de transmitancia de estas y calcular la energía de banda prohibida.

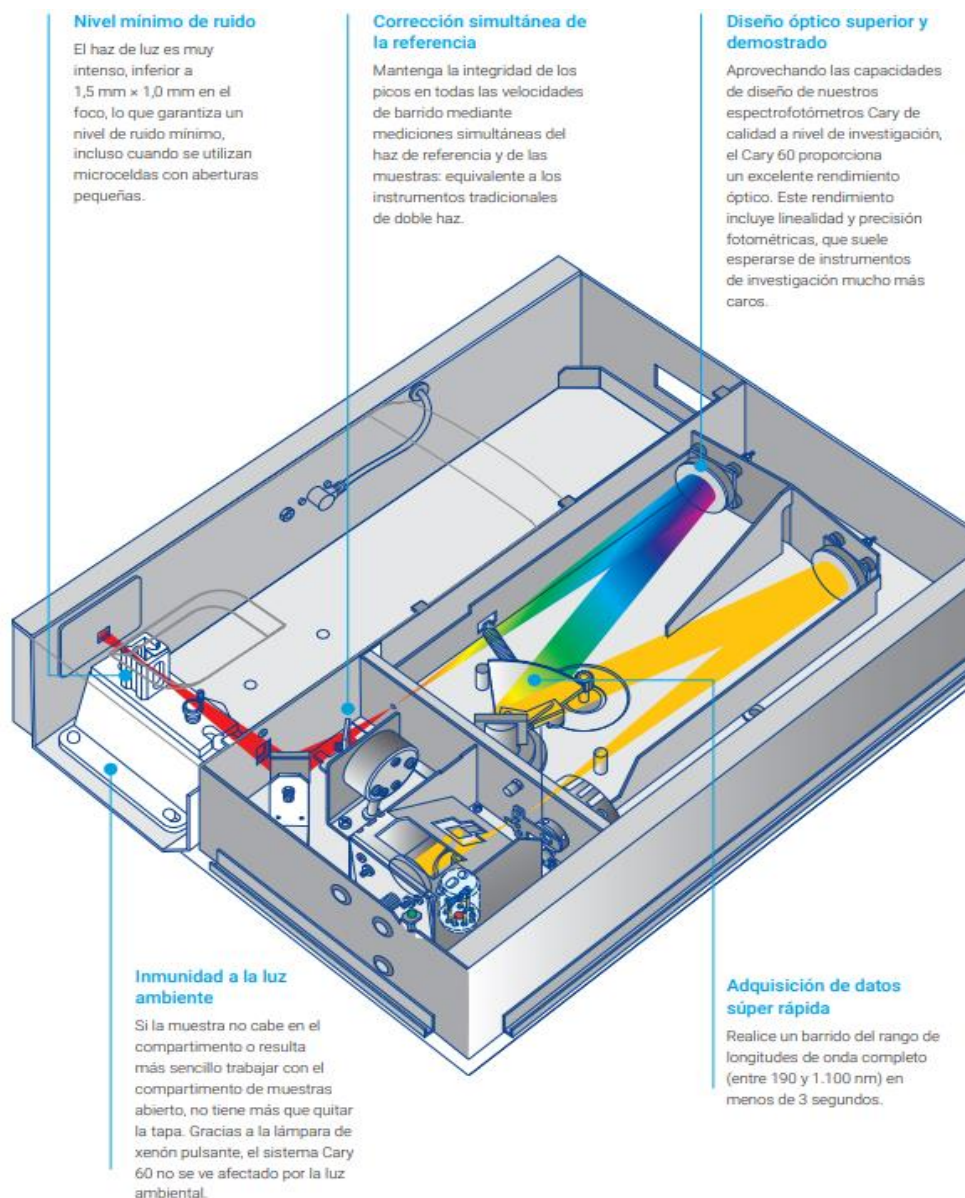


Figura 29. Funcionamiento del espectrofotómetro UV-vis Agilent Cary 60

6.3.2.3. Muestras de películas delgadas analizadas.

Para realizar esta medición, se necesitaron las películas completas (sin realizar ningún recorte), además de un sustrato limpio para utilizarlo como blanco y que el equipo sustrajera la transmitancia de éste del resultado final. Se analizaron las películas crecidas en todos los sustratos.

6.3.3. Caracterización topográfica y morfológica por microscopía de fuerza atómica.

6.3.3.1. Técnica de medición por microscopía de fuerza atómica.

Este procedimiento se llevó a cabo dentro de un cuarto limpio clase 100 donde se encontraba el microscopio de fuerza atómica.

Como primer paso, se encendió el equipo, el microscopio óptico y la computadora. Se abrieron los dos programas, el del microscopio óptico y el del AFM y se enfocó el microscopio óptico.

Utilizando el programa que controla el AFM, se bajó el cantilever hasta que se logró visualizar la punta en el programa del microscopio óptico y se dibujó una figura donde se encontró la punta tentativamente como se muestra la **Figura 30.a** y se regresó la punta a la posición original.

Después, se colocó la muestra a analizar y, como lo expone la **Figura 30.b**, se reguló manualmente la posición de la película en el plano horizontal utilizando las perillas del equipo hasta lograr estabilizar el voltaje mostrado en los cuadrantes de la **Figura 30.c**. Posteriormente, con el programa que controla el AFM, se fue descendiendo hasta tocar la superficie de la muestra. Una vez definidos los parámetros de fuerza y velocidad, se realizó un barrido sobre la superficie para obtener la imagen, tal como se observa en la **Figura 30.e**

6.3.3.1.1. Medición de grosor de la película.

Apoyado de la señal que indicaba la posición de la punta en el software del microscopio óptico se posicionó en el borde de la película, se inició un barrido de 90 nm para obtener la diferencia de alturas entre el sustrato y la película y, de esta manera, saber el grosor de ésta, tal como se exhibe en la **Figura 30.d**.

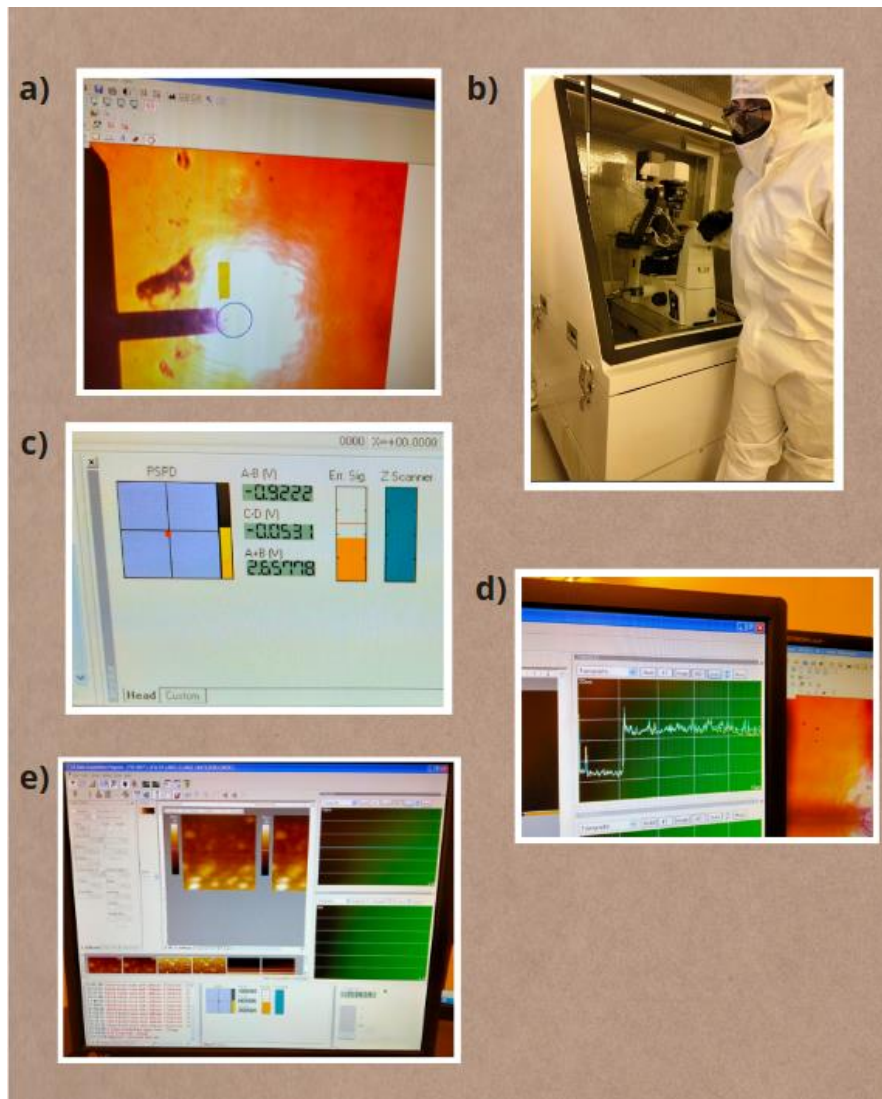


Figura 30. Medición topográfica y de grosor de las películas delgadas por microscopía de fuerza atómica: a) software del microscopio óptico ubicando la punta del AFM; b) regulación manual del voltaje de los cuadrantes; c) cuadrantes del fotodiodo, mostrando el voltaje medido entre A, B, C y D; d) medición del grosor de la película delgada por medio del escalón (diferencia entre la superficie del sustrato y la superficie de la película delgada); e) entorno del software que controla el AFM.

6.3.3.1.2. Topografía.

Apoyado de la señal que indicaba la posición de la punta en el software del microscopio óptico se posicionó en un área óptima para la obtención de la imagen, se inició un barrido de 5 nm para obtener una imagen de la superficie de la película delgada. Además, se extrajeron los datos de rugosidad cuadrática media de cada película.

6.3.3.2. Equipos utilizados en la caracterización topográfica y morfológica de las películas delgadas de CuS.

6.3.3.2.1. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Park[®]XE-Bio y XE-70

El Microscopio de Fuerza Atómica sirve para caracterizar la superficie de muestras sólidas y semisólidas, relativamente planas. Obtiene información morfológica en 3D, a partir de imágenes topográficas de las mismas, además parámetros superficiales tales como valores en Z, rugosidad, tamaño y límites de grano, lo que nos proporciona la homogeneidad de la superficie de las muestras. También se emplea en la determinación de propiedades mecánicas de los materiales, tales como fuerzas de atracción, repulsión, viscosidad, elasticidad y dureza. (Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM [CCQIS], n.d.)[4]

6.3.3.2 Microscopio Nikon® Eclipse Ti

El microscopio óptico sirve de auxiliar para el microscopio de fuerza atómica, para ubicar espacialmente los objetos a analizar, así como áreas específicas, y proceder con los barridos de AFM.

6.3.3.3. Muestras de películas delgadas a analizar.

Para las películas sobre sustratos rígidos, bastó con el estudiar la película completa (sin recorte)

Para poder analizar las películas sobre sustratos flexibles por esta técnica fue necesario conservar el sustrato flexible unido al portaobjetos por la cinta adhesiva y realizar el estudio topográfico. Para análisis de escalón, solamente se retiró un borde del contorno de cinta adhesiva.

Se analizó una muestra de cada película sobre todos los sustratos.

6.3.4. Caracterización de composición química por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

6.3.4.1. Técnica de medición de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Para un análisis típico XPS, cuando la composición de la superficie a estudiar es desconocida, primero se debe obtener un espectro de barrido amplio, para identificar los elementos químicos que contiene la muestra que se denomina barrido o espectro general (survey) (típicamente de 0 a 1100 eV), pues la mayoría de los elementos tienen sus picos principales por debajo de 1100 eV. Una vez que la composición elemental ha sido determinada, se obtienen regiones energéticas de los picos seleccionados, siendo estos registros los denominados barridos detallados o estrechos o multirregión, los cuales se caracterizan por seleccionar varias zonas, con una ventana de energía con un intervalo de 20-30 eV, obteniéndose picos de alta resolución, que dan lugar a espectros de mejor calidad para el estudio de la composición química (Ver **Figura 31**). (Martínez de Yuso García, 2015)[39]

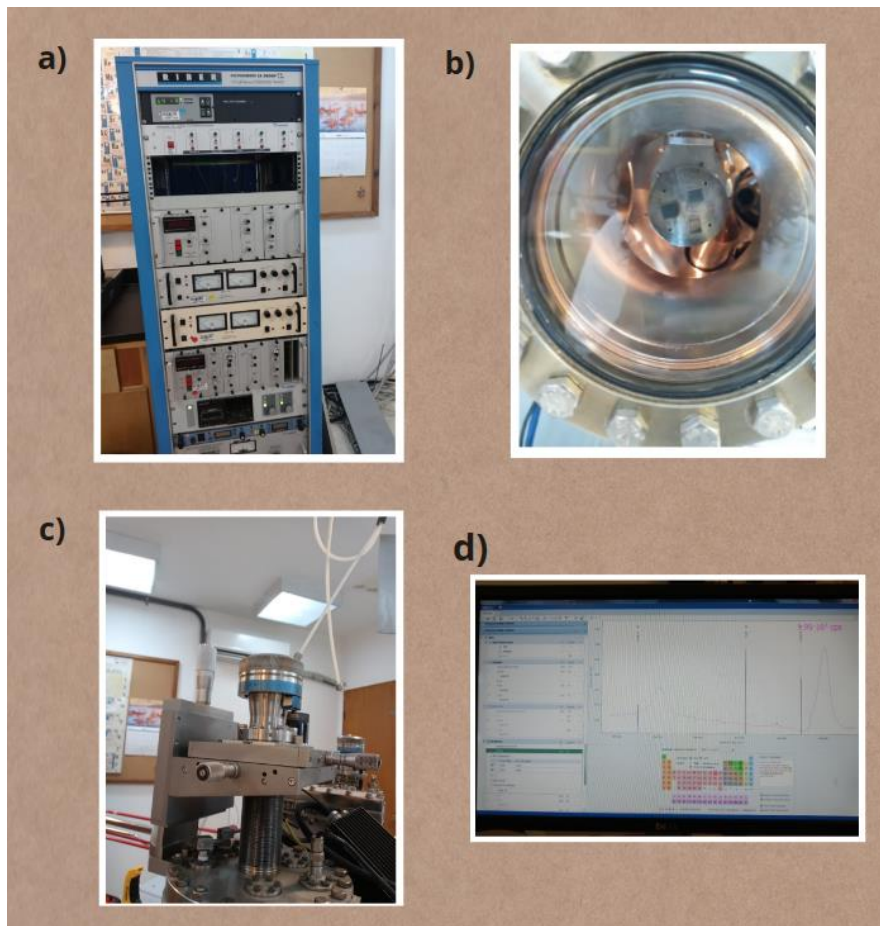


Figura 31. Análisis de composición química en el equipo de ablación láser: a) panel de control del equipo de ablación láser; b) perillas para regular los ejes x,y,z y ajustar la posición del haz de luz sobre la muestra; c) entorno del software donde se visualiza en barrido de energías.

6.3.4.2. Equipo utilizado en la caracterización química de las películas delgadas de CuS:

Equipo de ablación láser Riber® LDM-32

Este equipo cuenta con análisis in-situ de espectroscopías Auger, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS). Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED). Y sirve para la caracterización fisicoquímica por XPS y AES y el crecimiento y caracterización de películas delgadas y nanopartículas depositadas por la técnica de ablación láser. (Centro de Nanociencias y nanotecnología, n.d.)[5]

6.3.4.3. Muestras de películas delgadas a analizar.

Para este análisis se utilizaron 3 muestras cuadradas de CuS/vidrio de 1x1 cm, a las cuales se les adhirió tape doble cara al lado contrario de la película para colocar en el equipo de medición.

6.3.6. Software.

6.3.6.1. Software para la medición de efecto Hall.

El Ecopia Hall Effect Measurement System (HMS-5000 Versión 5.6.1) es un sistema que proporciona los resultados de las pruebas como datos tabulares y en forma de gráfico. Trazan la concentración frente a la temperatura, la movilidad frente a la temperatura, la resistividad frente a la temperatura, la conductividad frente a la temperatura y el coeficiente de Hall frente a la temperatura.

Una vez finalizada la prueba, los gráficos dependientes de la temperatura y los datos tabulares están listos para su visualización. (*HMS-5000, HMS-5300, & HMS-5500 Van der Pauw Hall Effect Measurement System*, s. f.) [23]

6.3.6.2. Software para análisis de microscopía de fuerza atómica.

Se utilizó el XEI Versión 1.7.6 y el XEP Versión 1.7.81 los cuales controlan al AFM y al microscopio óptico en este análisis, y son software de adquisición de datos.

6.3.6.3. Software para obtención de datos de XPS.

SpecsLab Prodigy versión 4.85.1 es un paquete de software de adquisición de datos y control de experimentos que establece un nuevo estándar en la espectroscopia electrónica. El concepto de software modular permite el manejo de datos multidimensionales, totalmente integrado con controles de dispositivos remotos opcionales y automatización de experimentos. (Prodigy | SPECS)[57]

6.3.6.4. Software para el tratamiento de datos.

6.3.6.4.1. Gwyddion 2.61.

Este programa informático es una herramienta de procesamiento y visualización de datos para microscopía, es útil también para el análisis general de imágenes y datos 2D, se utilizó para tratar y analizar las imágenes de AFM. Tiene funciones estándar como: nivelación, transformadas geométricas, caracterización estadística, detección de grano, filtro FFT, compatibilidad con datos de volumen y espectros de punto único y generación de superficies artificiales y simulación de medidas. (*klapetek, 2022*)[32]

6.3.6.4.2. OriginPro 2016.

Origin es una aplicación de software galardonada para el análisis de datos y gráficos con calidad de publicación, adaptada a las necesidades de científicos e ingenieros. Fue utilizada para graficar los datos de XPS, UV-vis y efecto Hall. (*OriginLab Press Room*, s. f.)[52]

6.3.6.4.3. Casa XPS

El software de procesamiento CasaXPS ofrece poderosas técnicas de análisis para datos espectrales y de imágenes, fue utilizado para tratar los datos de XPS para después graficarlos en OriginPro 2016.

7. Resultados y discusión

7.1. Síntesis de películas delgadas de CuS sobre sustratos flexibles.

Para optimizar las condiciones de depósito en la técnica de baño químico se realizaron pruebas sobre sustratos de vidrio donde se variaron concentraciones tanto de los materiales precursores de iones de cobre y los de iones de azufre, las temperaturas depósito en un intervalo entre 40 °C y 60 °C, los tiempos de depósito en un intervalo entre 20 min y 60 min. Los agentes acomplejantes se mantuvieron fijos: NH_4OH fijo a 29% y $\text{TEA}_{50/50}$ en volumen (véase de una manera más detallada en la sección de Metodología).

A manera preliminar se realizaron mediciones de los valores de la resistencia de las películas de CuS/vidrio, se encontró que la resistencia aumenta cuanto mayor es la concentración de sulfato de cobre y, por el contrario, la conductividad de las películas de CuS se ve favorecida cuando aumentamos la concentración de tiourea, donde se obtuvo que la conductividad era proporcional al grosor de la película que, a su vez, aumentaba con el tiempo de depósito.

Otra de las observaciones es que, el aumento de la conductividad es proporcional al aumento del espesor de la película, lo que quiere decir que el sustrato tiene menor influencia sobre las propiedades de las películas, por lo tanto, los valores de conductividad medidos pertenecen meramente a la película crecida.

Los experimentos llevados a cabo para definir la temperatura de crecimiento de las películas de CuS arrojaron que, al aumentar la temperatura de depósito aumenta la tasa de crecimiento y adhesión de las películas, por lo tanto, para propósitos de esta tesis utilizamos una temperatura de depósito de 50 °C (Ver Anexo A para mayor detalle).

Una vez definidas las concentraciones de la solución, la temperatura y el tiempo de depósito se llevaron a cabo pruebas de reproducibilidad, bajo las condiciones expuestas en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Condiciones de depósito de las películas delgadas: cantidades de reactivos a utilizar, temperatura y tiempo de depósito óptimas para la síntesis de CuS.

No. Experimento	CuSO ₄ [0.1M]	H ₂ O	TEA _{50/50}	NH ₄ OH [28-29%]	NaOH [1M]	Tiourea [0.25 M]
	Temperatura: 50°C Tiempo: 40 minutos					
General	10 mL	67 mL	4 mL	1.5 mL	2 mL	15 mL

Las condiciones de depósito estipuladas en la **Tabla 2** fueron aplicadas en la síntesis de las películas en todos los sustratos: poliamida, PMMA, PET, cuarzo y vidrio, las cuales fueron caracterizadas bajo distintas técnicas y los resultados se presentan a continuación (apartado 7.2).

7.2. Caracterización de las películas delgadas de CuS sobre sustratos flexibles.

Primeramente, se llevó a cabo el estudio de las propiedades a través de la caracterización morfológica y topográfica de las películas delgadas por la técnica de microscopía de fuerza atómica.

La morfología de la superficie de las películas delgadas se investigó mediante microscopía de fuerza atómica. La **Figura 32** muestra imágenes tomadas en un área de 5 x 5 μm² comparando las diferencias de topografía de las películas de CuS en los distintos sustratos. A simple vista, en la **Figura 32a** se muestra que la CuS/vidrio es la película más uniforme conforme al tamaño de sus partículas, sin embargo, las películas en los sustratos flexibles no difieren visiblemente de las películas CuS/cuarzo (ver **Figura 32e**).

En base a la rugosidad cuadrática media (Rq) desplegada en la gráfica de la **Figura 33**, se puede observar que las CuS/cuarzo, CuS/vidrio y CuS/PMMA poseen valores de rugosidad similares (14.30, 12.75 y 14.35 respectivamente) mientras que la CuS/poliamida presenta una rugosidad significativamente más alta, de 22.39, entre tanto la CuS/PET tiene una rugosidad ligeramente menor (10.56).

Otro parámetro obtenido durante este análisis fue el grosor de las películas delgadas. Mediante la medición del escalón de las películas como se muestra en **Figura 34a** CuS/cuarzo ETC. Y EL COMPARATIVO QUE SE MUESTRA EN LA GRÁFICA DE LA **Figura 35**. DONDE SE MUESTRA LA COMPARATIVA DE LOS ESPESORES DE LAS PELÍCULAS EN BASE AL ESCALÓN MEDIDO se hace la

comparativa entre estos valores de altura de escalón obtenidos del análisis de la Figura 34 siendo de un valor de 50 a 60 nm, mientras que la CuS/cuarzo presenta un espesor de 25 nm.

El proceso de nucleación de las primeras capas de la película es regido por la superficie del los sustratos, por esta razón el factor de rugosidad de CuS/Cuarzo es menor que aun cuando su grosor es de (viñeta) 25 nm.

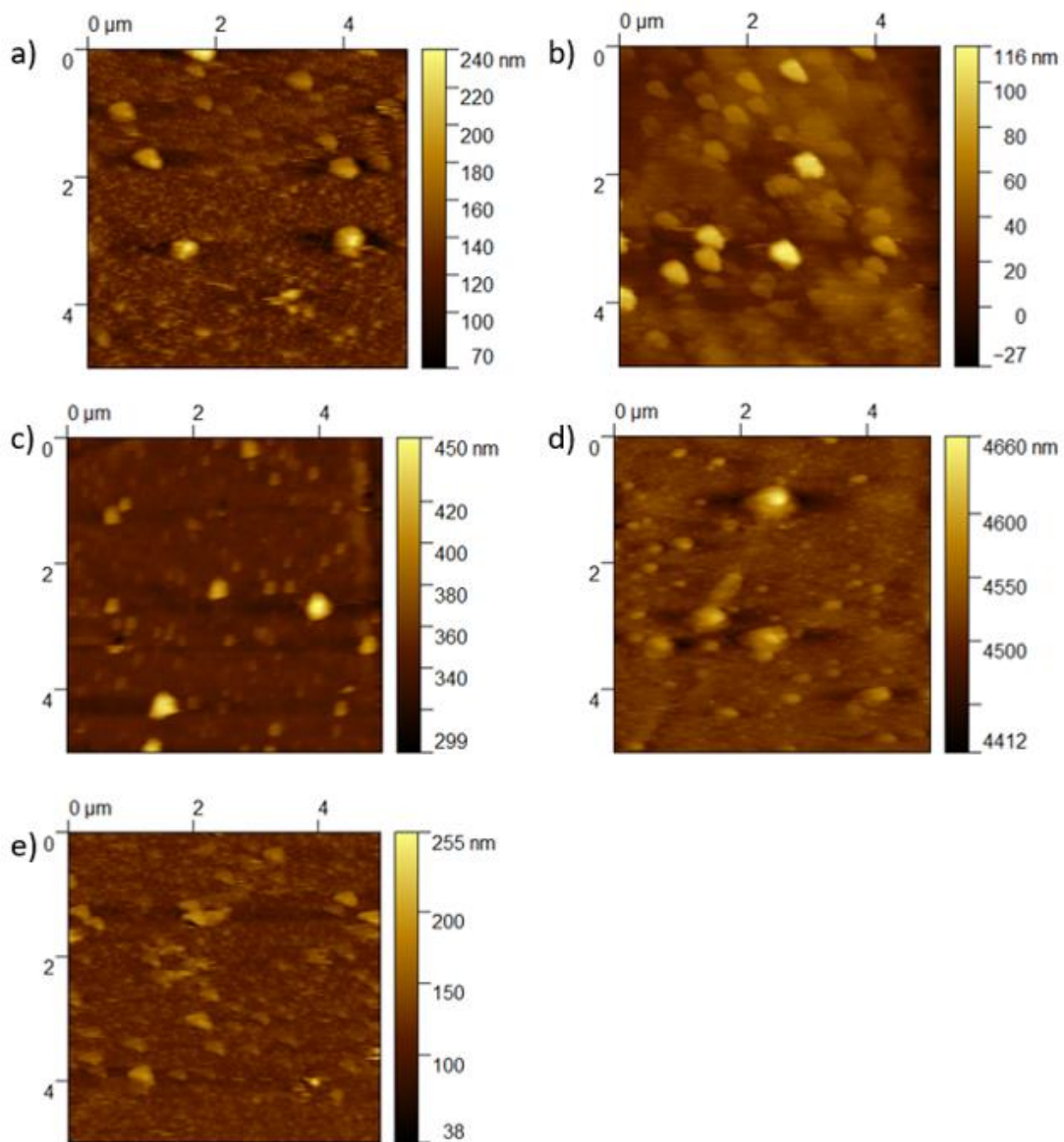


Figura 32. Topografía de películas de CuS en los distintos sustratos: a) CuS/cuarzo, b) CuS/PMMA, c) CuS/PET, d) CuS/poliamida y e) CuS/vidrio

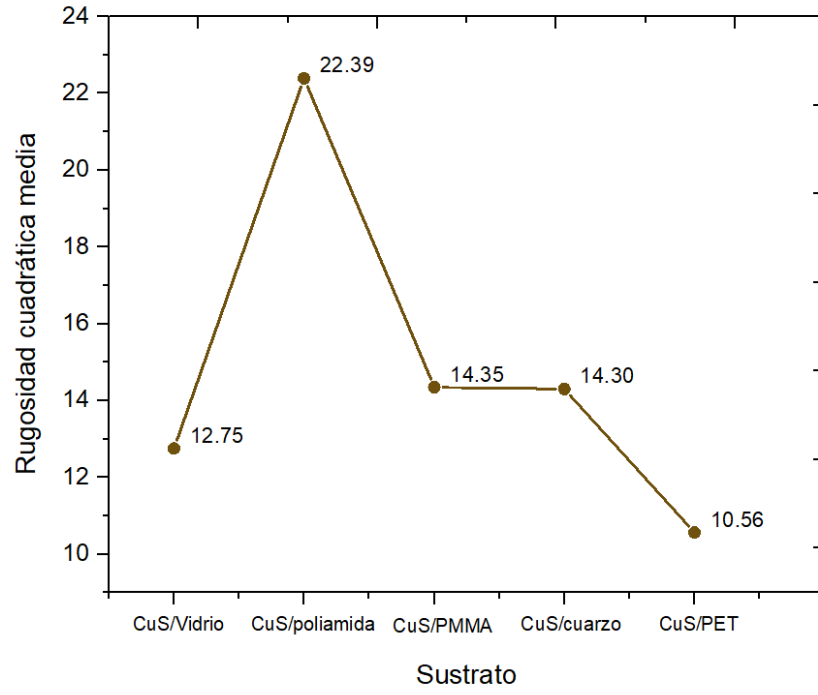


Figura 33. Rugosidad cuadrática media de las películas delgadas de CuS en los distintos sustratos.

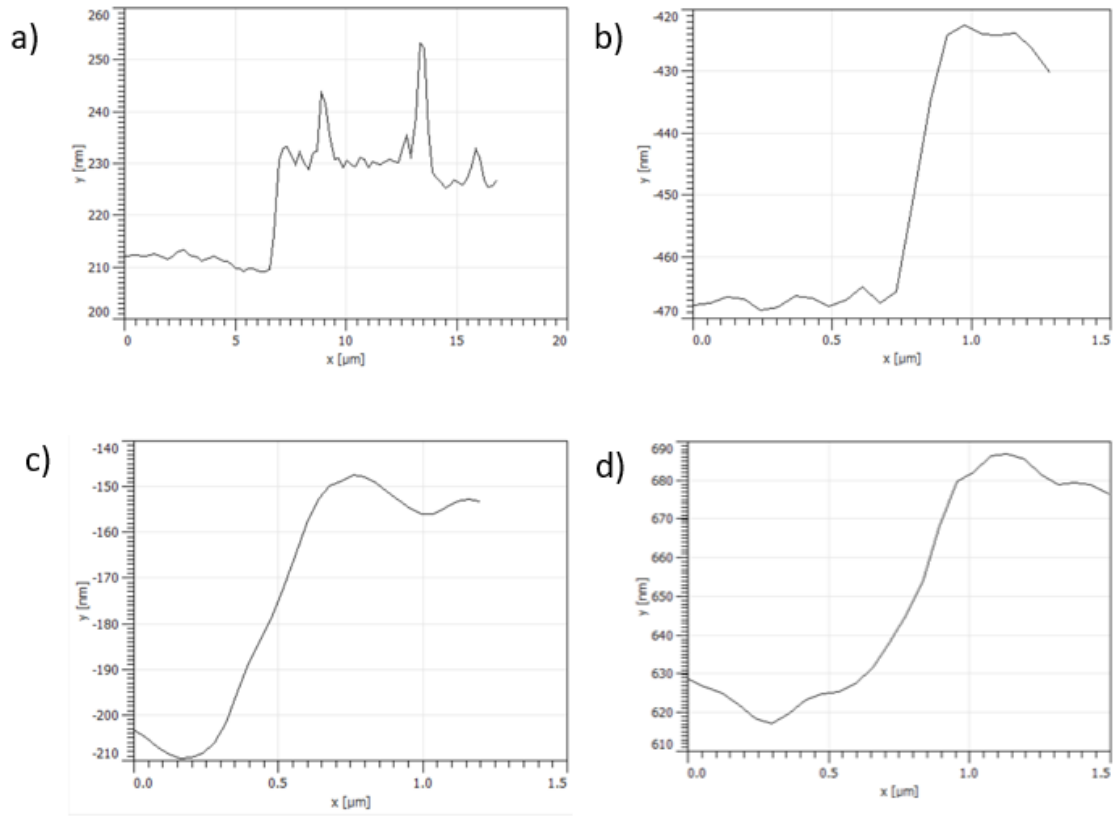


Figura 34. Escalones de las películas delgadas en los distintos sustratos: a) CuS/cuarzo, b) CuS/vidrio, c) CuS/PMMA, d) CuS/PET.

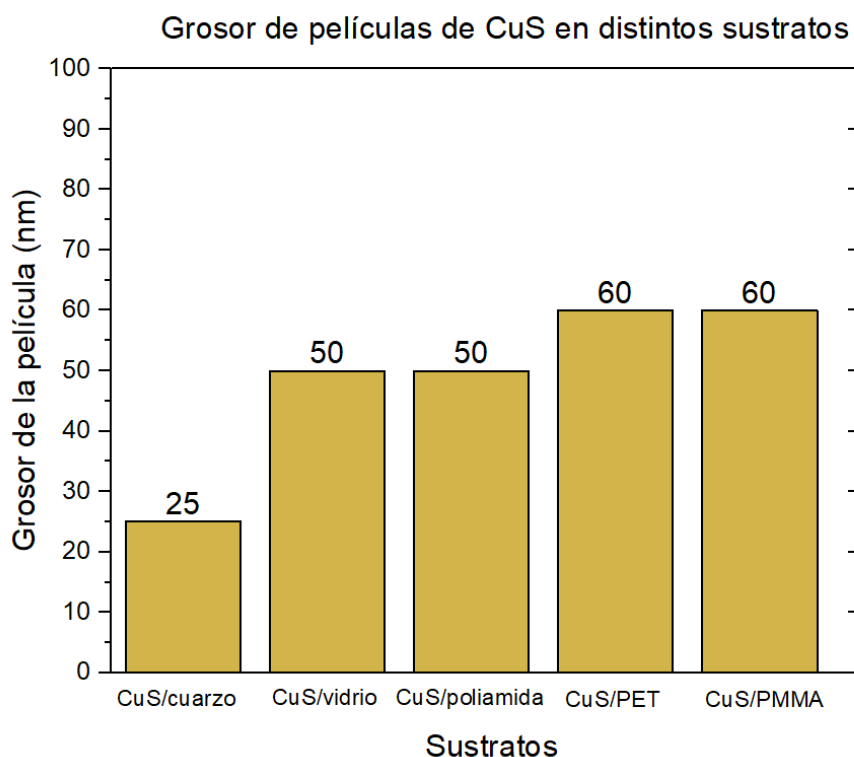


Figura 35. Grosor de las películas depositadas en cada sustrato.

Se realizó el análisis de composición química de las películas delgadas por la técnica de XPS. La gráfica de la **Figura 36** expone el barrido de baja resolución donde se presentan los picos significativos que corresponden a los elementos presentes en las películas: Cu, O, S y C acorde a sus energías de enlace.

Los resultados obtenidos fueron comparables con el estudio de XPS realizado por Adhikari et al. de fotocatalizadores de CuS por método hidrotérmal. También fueron comparables con el estudio de Tarachand et al. de XPS de nanopartículas de CuS sintetizadas por el método de poliol.

Según Adhikari et al., el análisis de alta resolución del cobre muestra los picos significativos en los 931.9 y los 951 eV, que corresponden al $\text{Cu}2p_{3/2}$ y $\text{Cu}2p_{1/2}$ respectivamente que se le atribuye al estado Cu^{2+} en las estructuras de CuS. En nuestro análisis, **Figura 37**, los picos significativos se encuentran en los 931.52 eV y en los 951.52 eV, lo cual concuerda con el trabajo de Adhikari et al.

El barrido de alta resolución del oxígeno en la **Figura 38**, muestra al pico significativo en un valor de 531.27 eV que, comparado con el análisis de Tarachand et al. de 532.1 eV, muestra una similitud notoria. En este análisis se deconvolucionó en otro pico de 532.82 eV. Estos valores corresponden a los enlaces C-O y C=O presentes en la superficie de la película. Se descarta la presencia de CuO o de

Cu₂O, ya que sus energías de enlace que son de 529.2±0.3 eV y 530.2±0.2 eV respectivamente y están lejanas a los valores obtenidos en este análisis. (Tarachand et al., 2018)

En el barrido de alta resolución del azufre realizado por Adhikari et al., hay dos picos significativos a los 161.7 y 162.7 eV, los cuales se atribuyen a los estados S 2p_{3/2} y S 2p_{1/2} respectivamente. La energía de enlace de la **Figura 39**, corresponde a los valores de 161.72 y 163.07 eV, lo que coincide con los picos de los estados del azufre del estudio de Adhikari et al.

Los datos sugieren los estados oxidación del cobre y del azufre presentes en el compuesto de CuS.

En cuestión del carbono, del estudio de Tarachand et al., el pico significativo corresponde a un valor de 284.6 eV. En el análisis de esta tesis (**Figura 38**), posee un valor de 284.52 eV; este corresponde al hidrocarburo (C=C/C-C) presente en la superficie de la película. Los picos en los que se deconvolucionó el pico principal contienen un valor de 285.9 y 288.17 eV, y en la literatura citada, tienen un valor de 286.1 y 287.9 eV que corresponden a los enlaces C-OH y C=O.

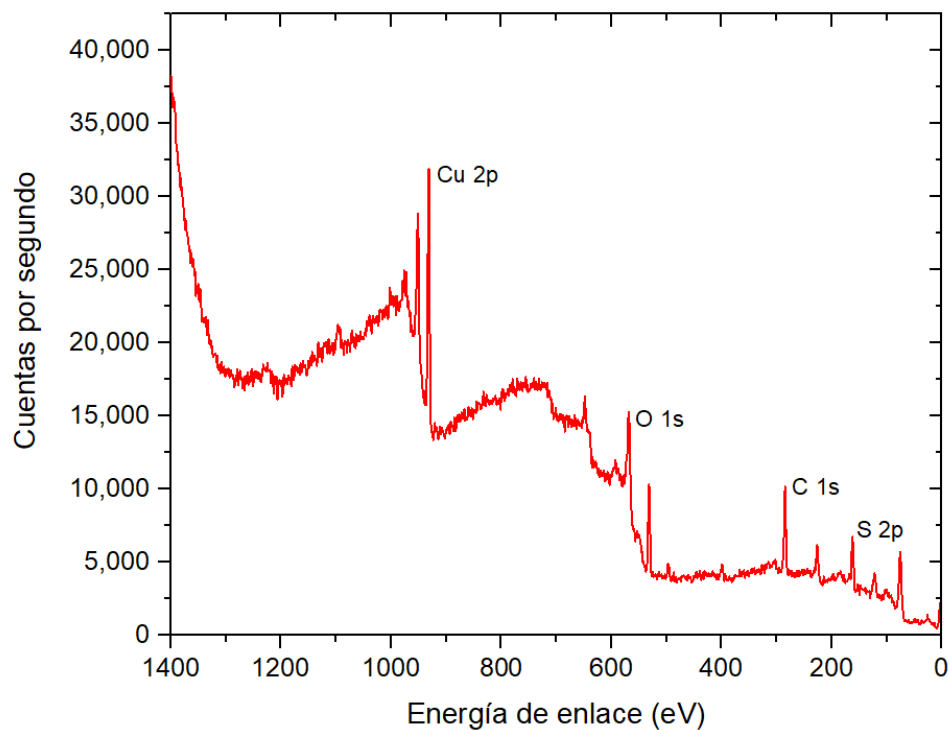


Figura 36. Barrido de baja resolución a 20μA a 2 eV para identificación de picos significativos de las películas delgadas de CuS.

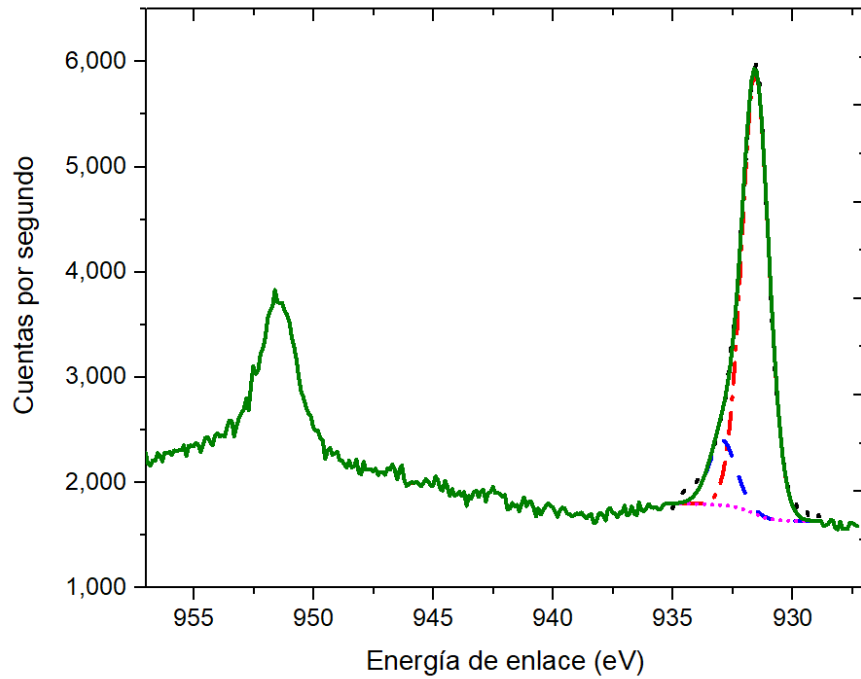


Figura 37. Barrido de alta resolución para el cobre en el orbital 2p (Cu 2p). La línea continua representa la medición original, las líneas: con punto y línea y línea guionada representan la deconvolución del barrido; la línea punteada la línea base.

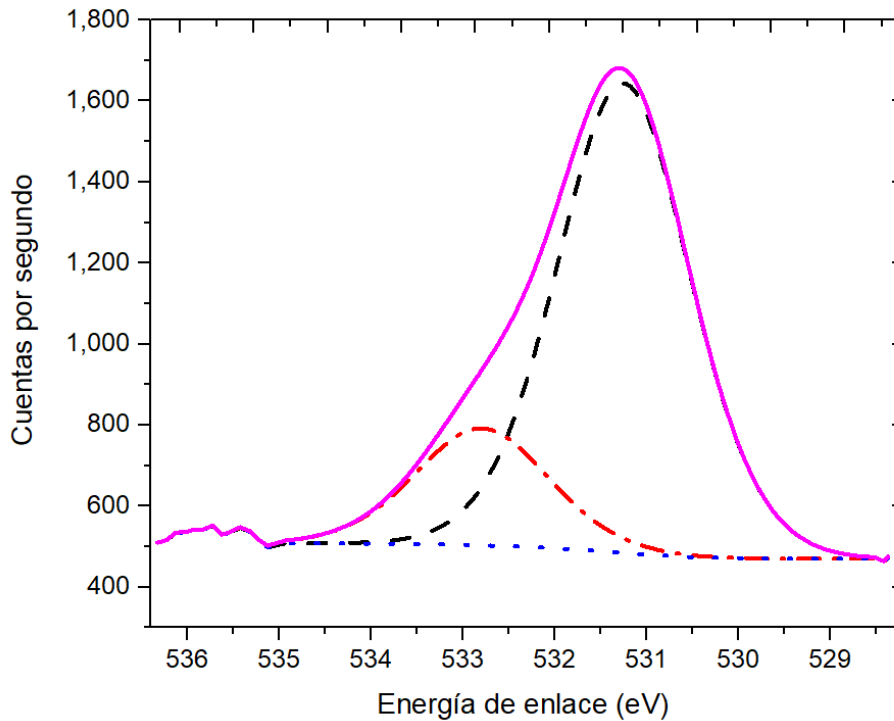


Figura 38. Barrido de alta resolución para el oxígeno en el orbital 1s (O1s). La línea continua representa la medición original, las líneas: con punto y línea y línea guionada representan la deconvolución del barrido; la línea punteada la línea base.

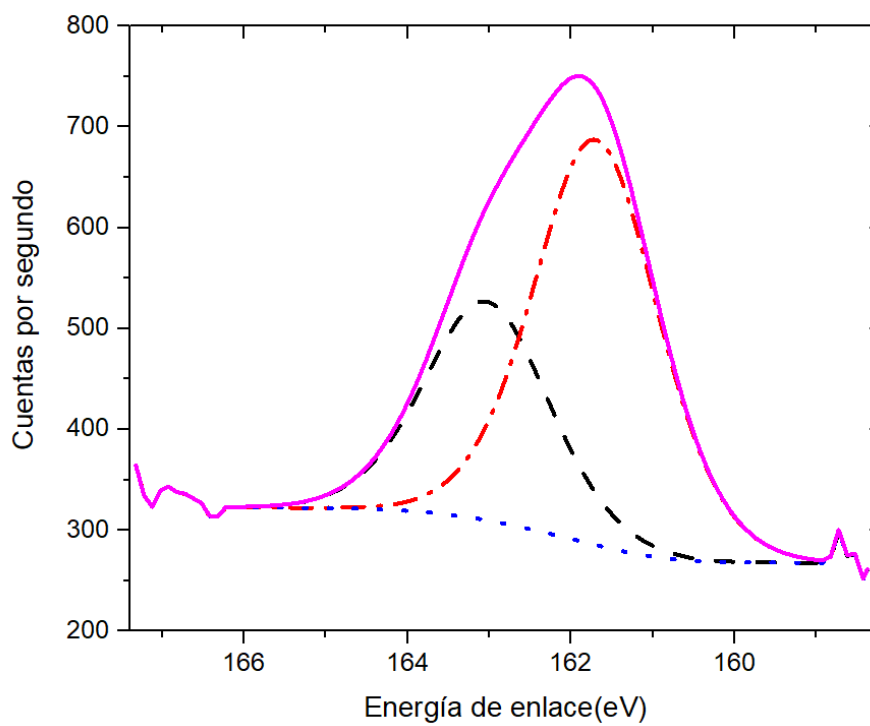


Figura 39. Barrido de alta resolución para el azufre en el orbital 2p (S 2p). La línea continua representa la medición original, las líneas: con punto y línea y línea guionada representan la deconvolución del barrido; la línea punteada la línea base.

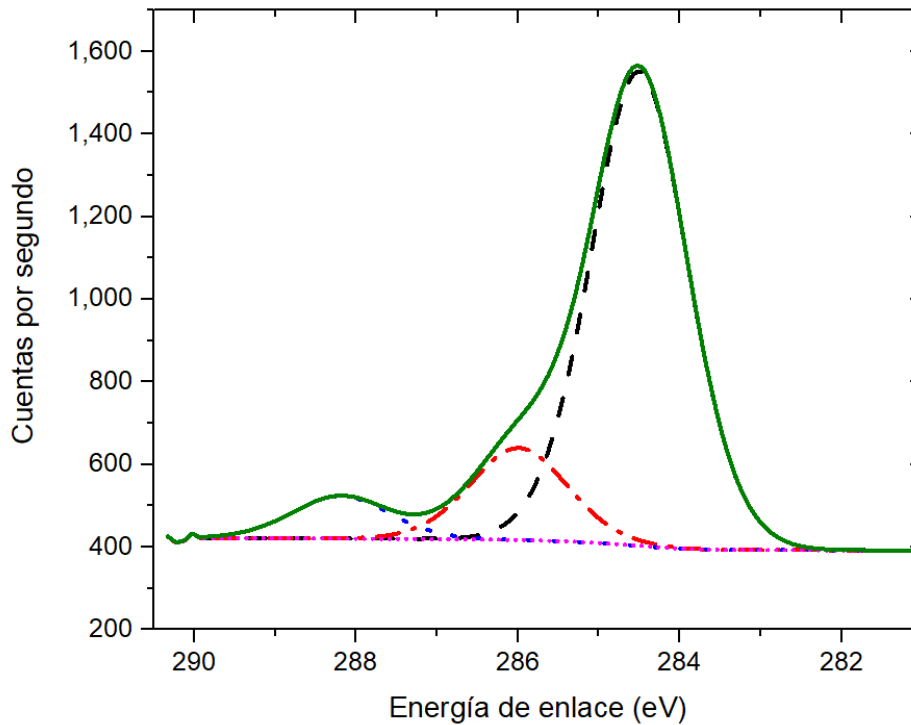


Figura 40. Barrido de alta resolución para el carbono en el orbital 1s (C1s). La línea continua representa la medición original, las líneas: con punto y línea y línea guionada representan la deconvolución del barrido; la línea punteada la línea base.

En la **Figura 41** se muestran los resultados de la medición de Efecto Hall de las películas delgadas crecidas en los distintos sustratos.

Según los valores de movilidad de la **Figura 41**, la CuS/cuarzo y la CuS/PET poseen valor similar mientras que la CuS/PMMA es de un valor menor. Se hace una comparación con los parámetros de efecto Hall de las películas delgadas de CuS sintetizadas por baño químico en el estudio de Govindasamy et al.[21] y el parámetro de movilidad (de $0.455 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) se encuentra en el mismo orden de magnitud que las películas delgadas de este estudio (**Figura 41**).

Dentro de la resistividad se tiene que, la CuS/cuarzo posee mayor resistividad, y la CuS/PMMA y CuS/poliamida un valor menor de dicho parámetro, sin embargo, se encuentran dentro del mismo orden de magnitud por lo que se desprecia dicha diferencia.

En cuanto a la concentración de portadores se refiere, el orden de magnitud de la concentración de portadores del estudio de Govindasamy et al., coincide con el orden de magnitud de la **Figura 41** para la CuS/PET y la CuS/cuarzo (10^{17}), sin embargo, la CuS/vidrio posee un orden de magnitud mayor (10^{18}) que, comparando con el estudio de Diliegros-Godines et al., de películas delgadas de CuS depositadas por baño químico en sustratos de vidrio, el orden de magnitud de la concentración de portadores coincide con las películas de CuS/vidrio de la **Figura 41**. Las películas CuS/PMMA y CuS/poliamida poseen una concentración de portadores mayor a las antes mencionadas.

La concentración de portadores es recíproca a la movilidad ya que, entre más portadores se encuentren, menor es la movilidad de estos y afecta a su funcionalización como componente electrónico.

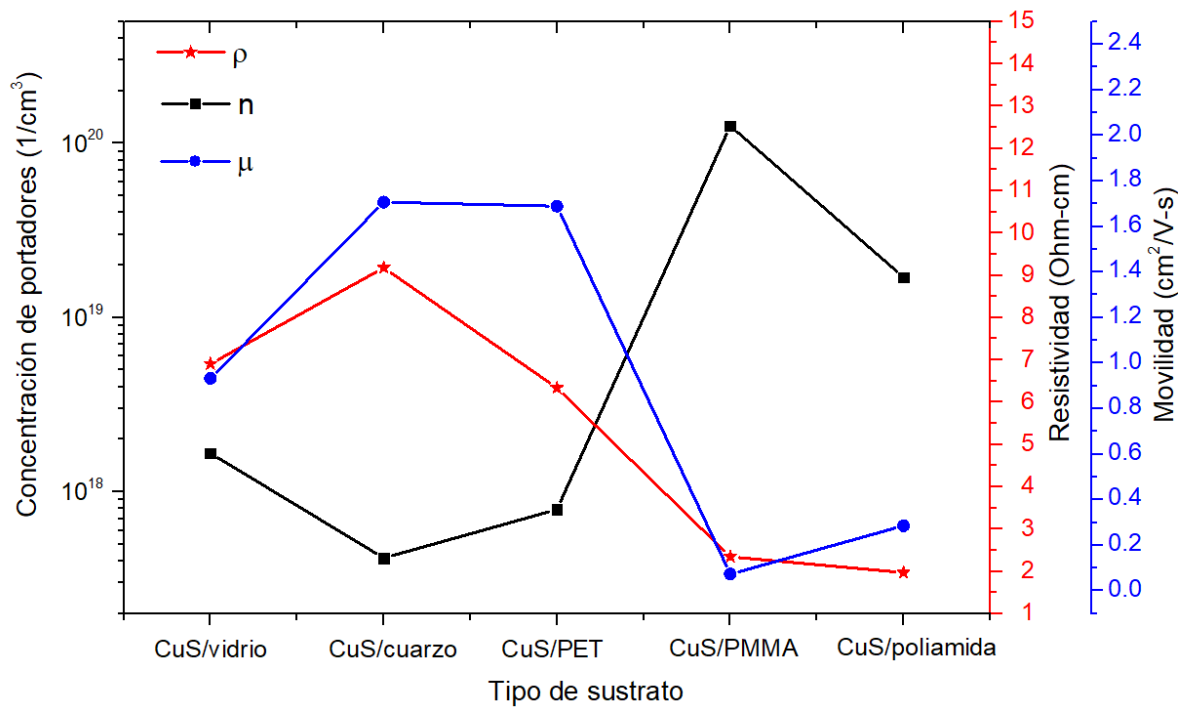


Figura 41. Comparativa de la concentración y movilidad de portadores y la resistividad de las películas delgadas de CuS en los distintos sustratos.

La gráfica obtenida en la **Figura 42** muestra la caracterización por UV-vis, la cual exhibe el porcentaje de transmitancia de las películas delgadas crecidas sobre los distintos sustratos (cuarzo, PET, PMMA, vidrio y poliamida). En la **Figura 42**, se puede ver el decaimiento del porcentaje de transmitancia en 728 nm aproximadamente para todos los sustratos, se presenta la aparición de un hombro que va desde los 770 a los 702 nm, con un valor máximo del hombro en 729 nm.

Los dos comportamientos atípicos son el de CuS/poliamida y CuS/PMMA, por lo que se excluirán de las comparaciones siguientes. En la CuS/poliamida, el porcentaje de transmitancia cae a los 490 nm, en la CuS/PMMA cae a los 370 nm, mientras que los otros sustratos caen de los 320 nm a los 200 nm, en cuestión de la CuS/cuarzo, no logró llegar a un porcentaje de 0 de transmitancia en el intervalo de medición.

La CuS/PET, como se muestra en la **Figura 42**, tiene un comportamiento similar al de la CuS/vidrio en un inicio del muestreo (1200 nm) a partir de los 706 nm se difiere un poco y vuelven a ser casi idénticos a partir de los 426 nm hasta que decae su porcentaje alrededor del mismo punto. La CuS/cuarzo y

CuS/PET son similares desde el inicio, pero su comportamiento diverge a los 347 nm. La CuS/cuarzo presenta una curvatura característica en los valores más pequeños del intervalo, ya que todos los sustratos decaen de manera abrupta y la CuS/cuarzo a partir de los 347 nm decae con un comportamiento exponencial negativo.

Todas las películas tienen su punto de declive posterior al hombro en el intervalo mencionado anteriormente y, seguido de una curva descendente suave, continúan con su comportamiento, sin embargo, en la CuS/poliamida el punto de declive (igual que el de los otros sustratos) da lugar a un decaimiento abrupto. De los 586 a los 467 nm el comportamiento de los sustratos es de una doble curvatura siendo la CuS/cuarzo y la CuS/PET los más similares.

Examinando trabajos previos del análisis de películas delgadas de CuS, como el realizado por Muhi et al. [48] que exhibe en su artículo una gráfica de la transmitancia de películas de CuS depositadas por el método de evaporación térmica en sustratos de vidrio y silicio, el porcentaje de transmitancia resulta ser mayor al que se analizó en este trabajo, sin embargo, su comportamiento fue muy similar. Por otro lado, comparando con el estudio de Mohammed et al.[44] de películas delgadas de CuS depositadas sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico en condiciones similares a las del presente trabajo, el porcentaje de transmitancia en estado estable se da en el mismo valor que el de la **Figura 42**, además de llegar al cero en un valor similar de longitud de onda (300 nm) para el CuS/PET y CuS/vidrio.

Los datos de la CuS/cuarzo parecen indicar que, su transmitancia está más allá del espectro UV-vis. Pero centrándonos en las películas delgadas sobre sustratos flexibles, el comportamiento de éstas es muy parecido al CuS/vidrio, tal vez se deba a que, este sustrato es un material amorfo, a diferencia del cuarzo que es cristalino.

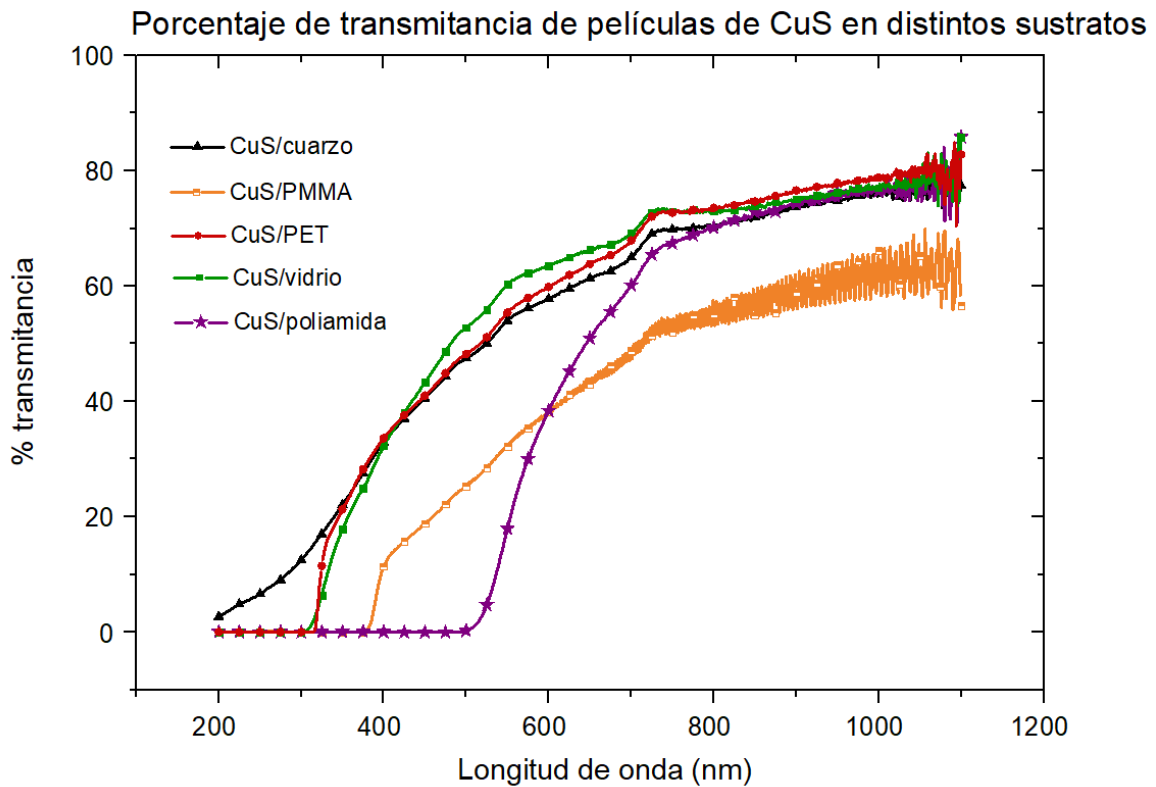


Figura 42. Porcentaje de transmitancia de las películas de CuS en los distintos sustratos. Datos obtenidos del equipo de espectrofotometría de UV-vis.

En la **Figura 43** se expone la energía de banda prohibida de las películas delgadas de CuS crecidas en los distintos sustratos, todos poseen un valor similar. Para obtener dichos datos, se realizó el ajuste lineal de la gráfica obtenida por el teorema de Tauc de las mediciones de transmitancia, que da como resultado la energía del fotón incidente en la que la absorbancia del material es mayor, es decir, la energía de banda prohibida. Se realizó una comparativa de estos valores en los distintos sustratos como lo exhibe la **Figura 44**, siendo la CuS/cuarzo el que posee el número más alto de E_g , los que tienen más similitud es la CuS/ y la CuS/PET nuevamente; el que posee el valor menor es la CuS/poliamida, esto se puede deber a que se trata del sustrato más oscuro y genere las condiciones para que la película tenga esta propiedad.

Se hace la comparación de los valores obtenidos en este estudio con el de trabajos previos que estudiaron este material, primeramente, Govindasamy et al. que sintetizó películas delgadas nanoestructuradas de CuS y obtuvo el valor de 2.2 eV de band gap, que es similar a los obtenidos en este trabajo. Además, Shin et al. sintetizó películas delgadas de CuS por sputtering de magnetrón de radiofrecuencia sobre sustratos de vidrio y, nuevamente los valores entre los 2.47 y 2.68 eV son similares a los del presente estudio. Por último, tenemos la comparativa con el estudio de Safrani et

al., de películas delgadas de CuS en sustratos de vidrio crecidas por baño químico, teniendo valor muy cercano (2.7 eV de band gap directo) a lo que se obtuvo en el análisis anterior.

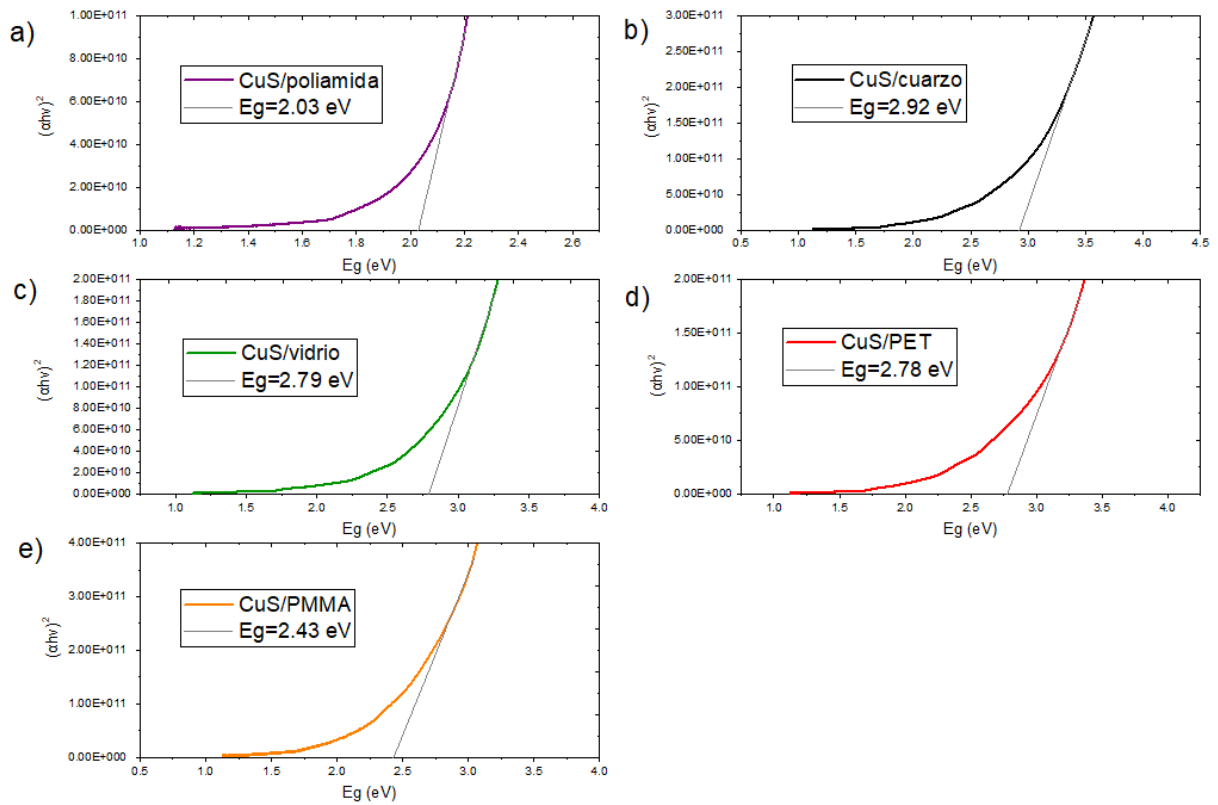


Figura 43. Banda prohibida directa de las películas en los distintos sustratos: a) CuS/poliamida, b) CuS/cuarzo, c) CuS/vidrio, d) CuS/PET, e) CuS/PMMA.

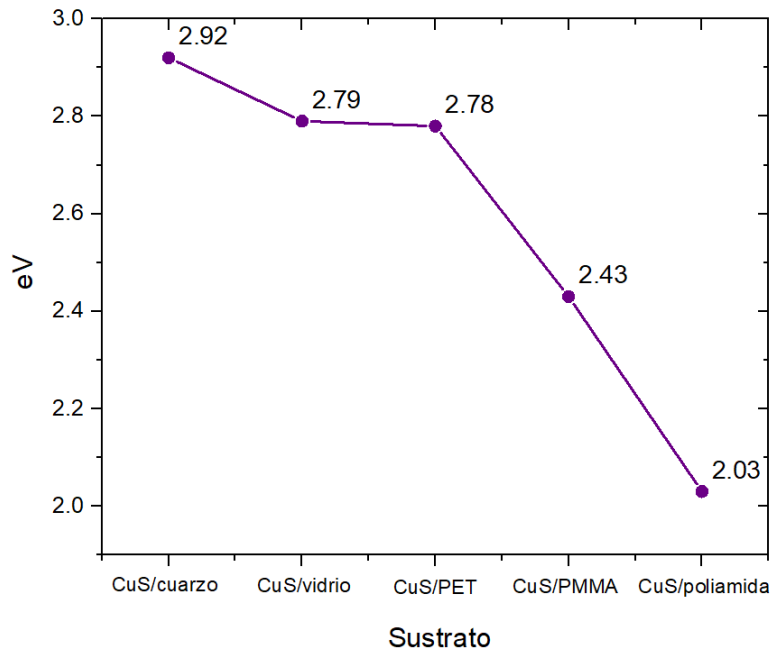


Figura 44. Comparativa de las energías de banda prohibida de las películas de CuS en los distintos sustratos.

8. Conclusiones

Analizando la caracterización en cada aspecto de interés de las películas delgadas depositadas se concluyen los siguientes puntos:

En la caracterización óptica se pudo encontrar un hombro característico en el material depositado en los diferentes sustratos. El PMMA y la poliamida no resultaron ser los óptimos en estas pruebas ya que diferían del comportamiento de transmitancia y absorbancia de los demás sustratos, especialmente si se compara con el de los sustratos rígidos.

En cuestión de la energía de banda prohibida, nuevamente las películas delgadas crecidas en poliamida y en PMMA poseen los valores que difieren al resto, siendo los más bajos. La comparación de este material con la literatura muestra que, en la mayoría de los sustratos, las películas poseen el valor dado para sustratos de vidrio y de silicio que suelen ser los ideales.

La caracterización morfológica dejó ver que, la película depositada en el sustrato de poliamida cuenta con una rugosidad mayor, mientras que las películas crecidas en el resto de los sustratos no poseen

una dispersión de datos de rugosidad cuadrática media significativa. En promedio, las películas poseían un grosor de 45-50 nm.

Los hallazgos por medio del análisis químico del material dejaron ver que, la técnica de depósito por baño químico, en realidad es útil para sintetizar en CuS con éxito. Se descartó la presencia de otro tipo de compuesto con cobre como lo es el CuO, así como otras formas de los cobres sulfurados como lo es el Cu₂S, ya que las energías de enlace indicaban los estados de oxidación del cobre y el azufre de la CuS. Además, se detectó la presencia de una superficie de hidrocarburo sobre el material sintetizado.

Los estudios de efecto Hall apuntaron a que se trataba de un semiconductor tipo p, la concentración de portadores resultó similar en todos los sustratos (del mismo orden de magnitud) con excepción del PMMA.

En las características estructurales del material, se comprueba que se trata de un compuesto amorfo, comparando con otras películas sintetizadas bajo otras condiciones que coinciden con sus características.

En general, el PET resultó ser el sustrato flexible donde las películas tenían las características más similares a las crecidas en sustratos rígidos.

0.9. Literatura citada

- [1] Acosta Díaz, M., y Cervantes Díaz, P. (2005). *Preparación y caracterización de películas delgadas de sulfuro de cobre sobre vidrio usando baño químico*. Ingeniería, 9.
- [2] Adhikari, S., Sarkar, D., y Madras, G. (2017). Hierarchical Design of CuS Architectures for Visible Light Photocatalysis of 4-Chlorophenol. *ACS Omega*, 2(7), 4009–4021. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00669>
- [3] Aparicio Ceja, M.E., y Carbajal Arizaga, G.G. (2010). *Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias*. Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología, 3(2), 62-72. Epub 06 de septiembre de 2021. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-56912010000200062&lng=es&tlng=es.
- [4] Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. (n.d.). *Microscopio de fuerza atómica*. http://www.cciqs.unam.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=155&Itemid=81

- [16]García Fabila, M. (2016). "Apuntes para Espectrometría de Radiación Ultravioleta Visible (UV/VIS)". Repositorio Institucional de la UNAM. <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/68318/secme-1814.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [17]García Naumis, G. (2003). Los materiales amorfos. *Ciencia*, 4–9. https://www.amc.edu.mx/revistaciencia/images/revista/54_1/materiales_amorfos.pdf
- [18]García, R. D. (2018). Instrumentos que revolucionaron la química: la historia del espectrofotómetro. *Avances En Química*, 3(13), 79–82. www.saber.ula.ve/avancesenquimicaAvancesenQuímica,13
- [19]Gené Pujols, E. (2011). *Introducción a la electrónica*. Universidad Abierta de Cataluña. <https://openaccess.uoc.edu/bitstream/10609/54862/2/Introducci%C3%B3n%20a%20la%20electr%C3%B3nica.pdf>
- [20]González, D. W., Castañeda, A. O., Esparza, S. C., López, L. I., y Sáenz-Galindo, A. (2021). POLI(METACRILATO DE METILO): UN TERMOPLÁSTICO BIOCÓMPATIBLE. DIVERSAS APLICACIONES. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 22(3), 140–146.
- [21]Govindasamy, G., Pal, K., Abd Elkodous, M., El-Sayyad, G. S., Gautam, K., & Murugasan, P. (2019). *Growth dynamics of CBD-assisted CuS nanostructured thin-film: optical, dielectric and novel switchable device applications*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. doi:10.1007/s10854-019-02022-4
- [22] Han, L., Li, H., Yao, F., & Cao, D. (2018). *Transparent heat insulation coatings with high selective shielding ability designed with novel superstructures of copper sulfide nanoplates*. *Journal of Materials Science*. doi:10.1007/s10853-018-2861-8
- [23]HMS-5000, HMS-5300, & HMS-5500 Van der Pauw Hall Effect Measurement System - PDF Free Download. (s. f.). <https://docplayer.net/41683096-Hms-5000-hms-5300-hms-5500-van-der-pauw-hall-effect-measurement-system.html>
- [24]Hyperphysics. (2016). *Efecto Auger*. Georgia State University. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Solids/sili.html>
- [25]Hyperphysics. (2016). *Silicio y Germanio*. Georgia State University. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Solids/sili.html>
- [26]Ibáñez de Aldecoa Quintana, J. M. (2018). Micro y nanoelectrónica: Aspectos básicos de una de las seis tecnologías habilitadoras clave desde un punto de vista técnico y económico. *Revista Economía Industrial*, 133–146. <https://www.mincotur.gob.es/Publicaciones/Publicacionesperiodicas/EconomiaIndustrial/RevistaEconomiaIndustrial/409/NOTAS.pdf>

- [27] Instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla. (n.d.). *Caracterización por Van der Pauw-Efecto Hall*. http://www.ifuap.buap.mx/laboratorios/central_efecto_hall.php
- [28] Jiménez C., C. y León P., D. (2009). *Biosensores: aplicaciones y perspectivas en el control y calidad de procesos y productos alimenticios*. *Vitae*, 16(1), 144-154. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0121-40042009000100017&lng=en&tlng=es
- [29] Izcarra Sanz, I. (2019). *Sensores y biosensores nanoestructurados basados en nanoarcilla para la detección de catecol*. [Tesis de licenciatura, Universidad de Valladolid]. Repositorio Documental de la Universidad de Valladolid. <https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/37812/TFG-I-1294.pdf;jsessionid=A9B6D373258EACA723D741A897F25A11?sequence=1>
- [30] Juárez del Toro, R. (2008). Estudio de la influencia del tratamiento térmico con $CdCl_2$ en las propiedades luminiscentes de películas semiconductoras de CdTe depositadas por erosión catódica. [Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional]. <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/11407/131.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [31] Kadam, S. L., Bulakhe, R. N., Kadam, R. A., y Yewale, M. A. (2020). *Electrochemical Synthesis of CuS Thin Film for Supercapacitor Application*. *Macromolecular Symposia*, 392(1), 1900209. doi:10.1002/masy.201900209
- [32] *klapetek*. (2022, 9 agosto). <https://gwyddion.soft112.com/>
- [33] Laboratorio: Introducción a Yacimientos Minerales. (2011). Clase 2: Sulfuros de Cu, Zn, Pb y Mo. 2022, de FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS UNIVERSIDAD DE CHILE Sitio web: https://www.ucursos.cl/ingenieria/2011/2/GL4401/1/material_docente/bajar?id=385398
- [34] Latham, K. (11 de abril de 2022). *Los implantes de microchip que te permiten pagar con la mano*. BBC News Mundo. <https://www.bbc.com/mundo/noticias-61067619#:~:text=Patrick%20Paumen%20tiene%20un%20microchip,disponible%20durante%20la%20C3%BAltima%20d%C3%A9cada>.
- [35] LAUDA DR. R. WOBSEY GMBH y CO. KG (n.d.). *Lauda Alpha*. [Brochure]. <http://www.quiteba.com/images/lauda-alpha.pdf>
- [36] Luque Morales, P. A. (2013). *DEPÓSITO DE SULFUROS DE METALES DE TRANSICIÓN POR BAÑO QUÍMICO CBD*. [Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México]. <http://132.248.9.195/ptd2013/agosto/0699072/0699072.pdf>
- [37] Majumdar, D. (2020). Recent progress in copper sulfide based nanomaterials for high energy supercapacitor applications. In *Journal of Electroanalytical Chemistry* (Vol. 880). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114825>

- [38]Maldonado, Y. (22 de mayo de 2021). *Covelina o Covelita: Propiedades y usos*. Geologiaweb. <https://geologiaweb.com/minerales/covelina-covelita/>
- [39]Martínez de Yuso García, M. (2015). *APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES FUNCIONALES*. [Tesis doctoral, Universidad de Málaga]. Biblioteca Universitaria de la Universidad de Málaga. https://riuma.uma.es/xmlui/bitstream/handle/10630/13813/TD_MARTINEZ_DE%20YUSO_GARCIA_Maria_del_Valle.pdf?sequence=1
- [40]Mehra, S., Singh, A. K., Thool, G. S., y Ganesan, V. (2016). Synthesis, Morphological and Optical Properties of Nano-Crystalline Solid CuxS Thin Films. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 46(4), 570–582. <https://doi.org/10.1080/15533174.2014.988815>
- [41]Melo Quintero, J. J. (2011). *Design and Construction of a Measurement System of Hall Effect DC and AC*. [Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia]. Repositorio Institucional-UNAL. <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/8158/6706510.2011.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [42]Mendoza Cristian, R. Y. (2020). *Síntesis y caracterización de películas delgadas de sulfuro de cobre obtenidas mediante el método SILAR*. [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma de Coahuila. <http://www.investigacionyposgrado.uadec.mx/site/wp-content/uploads/2021/03/G11-Rocio-Mendoza.pdf>
- [43]Mercado Mercado, A. D. (2014). *Centrifugación*. [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de San Agustín]. Repositorio Institucional de la UNSA. <http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/4190/IAmemead001.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [44] Mohammed, K. A., Ahmed, S. M., & Mohammed, R. Y. (2020). *Investigation of Structure, Optical, and Electrical Properties of CuS Thin Films by CBD Technique*. *Crystals*, 10(8), 684. doi:10.3390/cryst10080684
- [45]Monteros Vizcaíno, L. A. (2015). *Diseño y construcción de un horno de mufla para la realización de tratamientos térmicos en aceros*. [Tesis de licenciatura, Universidad Técnica del Norte]. Repositorio digital Universidad Técnica del Norte. <http://repositorio.utn.edu.ec/bitstream/123456789/4592/1/04%20MEC%20077%20Tesis.pdf>
- [46]Moreno Orea, J. E. (2018). *Determinación de la energía de brecha prohibida en compuestos presentes en mezclas de polvos: sistemas bifásicos*. [Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla]. Repositorio Institucional de Acceso Abierto.

- <https://repositorioinstitucional.buap.mx/bitstream/handle/20.500.12371/8709/556018TL.pdf?sequence=1>
- [47] Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. y Bomben, K.D. (1992). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. J. Chastain Ed. Perkin-Elmer Corporation, Minneapolis (USA).
- [48] Muhi, M., Gbashi, K., Salih, A., y Najim, A. (2018). Novel Covellite CuS Single-Crystal Thin Films for Optoelectronic Applications. *Plasmonics*, 13. <https://doi.org/10.1007/s11468-017-0505-5>
- [49] Muñoz Quiñónez, I. A., y Zárate García, J. (2009). *SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS PARA LA VISUALIZACIÓN DE SEÑALES ELÉCTRICAS DE MOTORES AC Y DC*. [Tesis de licenciatura, Universidad Pontificia Bolivariana]. Repositorio Institucional de la Universidad Pontificia Bolivariana. https://repository.upb.edu.co/bitstream/handle/20.500.11912/602/digital_18246.pdf?sequence=1
- [50] NIETO, E., FERNANDEZ, F., DURAN, P. y MOURE, C. (1994). *Películas delgadas: fabricación y aplicaciones*. Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Arganda del Rey. Madrid. <http://boletines.secv.es/upload/199433245.pdf>
- [51] Orduño García, M. D. (2022). *Materiales para aplicaciones médicas: Biomateriales metálicos*. [Tesis de licenciatura, Universidad Politécnica de Cartagena]. Repositorio Digital de la Universidad Politécnica de Cartagena. <https://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/11962/tfg-ort-mat.pdf?sequence=1>
- [52] *OriginLab Press Room*. (s.f.). <https://www.originlab.com/index.aspx?go=Company/NewsAndEvents/PressRoom>
- [53] Pardell, X. (31 de enero de 2017). *Microscopio electrónico de barrido (SEM): Electrones y resolución*. Apuntes de Electromedicina. <https://www.pardell.es/microscopia-electronica-de-barrido.html>
- [54] Park Systems. (20 de abril de 2016). *Cómo funciona AFM (How AFM Works)*. [Archivo de Video]. Youtube. <https://www.youtube.com/watch?v=g26stHX4YmE>
- [55] Park Systems. (n.d.). *Cómo funciona AFM (How AFM Works)*. <https://www.parksystems.com/learning-center/nano-academy/how-afm-works-es>
- [56] Petrova Borisvoa, B. (2020). *Biosensores electroquímicos basados en nanomateriales para el análisis de alimentos*. [Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid]. Repositorio Institucional de la UCM. <https://eprints.ucm.es/id/eprint/62906/1/T42001.pdf>
- [57] Prodigy | SPECS.S <https://www.specs-group.com/nc/specs/products/detail/prodigy/>
- [58] Promotec Iberica. (2019). *POLIAMIDA-NYLON*. [Folleto]. <https://www.promoteciberica.com/wp-content/uploads/2019/08/FT.-POLIAMIDA-NYLON.pdf>

- [59]Rela, A. (2010). *Electricidad y electrónica* (Ministerio de Educación, Ed.; 1st ed.). Instituto Nacional de la Educación.
- [60]Reséndiz González, M. C., y Castellón-Urbe, J. (2005). Microscopio de Fuerza Atómica. *Encuentro de Investigación En Ingeniería Eléctrica*, 8–13.
- [61]Robles Valero, V. (2016). *PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE LOS SULFUROS DEL SISTEMA Cu-Sn-Zn EN LÁMINA DELGADA PARA SU APLICACIÓN FOTOVOLTAICA*. [Tesis doctoral]. Universidad Autónoma de Madrid.
- [62]Romero Rosas, R. R. (2019). *Bioelectrónica*. Instituto de Educación Superior Tecnológico Público Argentina. <https://www.academia.edu/41217104/Bioelectr%C3%B3nica>
- [63]Romo Mendoza, L. E. (2008). *Síntesis de nanopartículas de NiO y su incorporación en una matriz de PMMA*. [Tesis de maestría, Centro de Investigación de Química Aplicada]. Repository CIQA. <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/63/1/Tesis%20de%20maestria%20Liliana%20Romo%20Mendoza.pdf>
- [64]Ruvalcaba Manzo, S. G. (2018). *Obtención y Estudio de Nanopartículas de Calcogenuros de Cobre, plata y Cadmio-Zinc utilizando el método de reacción química controlada*. [Tesis de maestría, Universidad de Sonora]. Repositorio Institucional de la UNISON. <http://www.repositorioinstitucional.uson.mx/bitstream/20.500.12984/7568/1/ruvalcabamanzosayraguadalupem.pdf>
- [65]Sadeghimakki, B., Kargar, M., Mohajerzadeh, S., Maleki, T., y Sharjerdi, D. (2004). *Application of PET Plastics in Micro-sensor*. <https://doi.org/10.1109/ICM.2003.1287833>
- [66]Safrani, T., Jopp, J., & Golan, Y. (2013). *A comparative study of the structure and optical properties of copper sulfide thin films chemically deposited on various substrates*. *RSC Advances*, 3(45), 23066. doi:10.1039/c3ra42528b
- [67]Saitoh, K., Sato, T., Takuma, M., Takahashi, Y., y Chin, R. (2015). *Molecular Dynamics Study on Lubrication Mechanism in Crystalline Structure between Copper and Sulfur*. *Journal of Materials*, 2015, 1–13. doi:10.1155/2015/963257
- [68]Sánchez López, M. (2014). *Preparación y Caracterización de materiales compuestos en forma de films de PMMA relleno con partículas submicrométricas de Titanato de Bario*. [Proyecto de fin de carrera, Universidad Carlos III de Madrid]. Biblioteca de la Universidad Carlos III de Madrid. <https://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/22795>
- [69]Sánchez Solano, I. (2014). *Implementación sobre sustrato flexible de un sistema de adquisición de datos analógicos y envío mediante bus CAN*. [Tesis de licenciatura, Universidad Carlos III de Madrid]. <https://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/26652>

- [70]Santiago, G. C., Calixto-Rodriguez, M., González, M., Altuzar, P., & Martínez, H. (2018). Películas delgadas de Cu-S obtenidas por depósito químico y su tratamiento post-depósito. *Química Hoy*, 8(3), 12–15.
- [71]Servicio Geológico Mexicano. (22 de marzo de 2017). *Cristalografía*. Gobierno de México. <https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Minerales/Cristalografia.html>
- [72]Shin, D., Lee, S., Kim, D. R., Park, J. H., Kim, Y., Choi, W.-J., ... Hwang, D. (2020). *Effect of RF Power on the Properties of Sputtered-CuS Thin Films for Photovoltaic Applications*. *Energies*, 13(3), 688. doi:10.3390/en13030688
- [73]Soares, A. L., dos Santos, E. C., Morales-García, Á., Duarte, H. A., y de Abreu, H. A. (2016). The Stability and Structural, Electronic and Topological Properties of Covellite (001) Surfaces. *ChemistrySelect*, 1(11), 2730–2741. <https://doi.org/10.1002/slct.201600422>
- [74]Suasnavas Flores, D. F. (2017). *Degradación de materiales plásticos “PET” (polyethylene terephthalate), como alternativa para su gestión*. [Tesis de licenciatura, Pontificia Universidad Católica del Ecuador]. Repositorio PUCE. <http://repositorio.puce.edu.ec/bitstream/handle/22000/13224/Degradaci%C3%B3n%20Qu%C3%ADmica%20del%20PET.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [75]Tagirov, B. R., Trigub, A. L., Kvashnina, K. O., Shiryaev, A. A., Chareev, D. A., Nickolsky, M. S., ... Kovalchuk, E. V. (2016). *Covellite CuS as a matrix for “invisible” gold: X-ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 191, 58–69. doi: 10.1016/j.gca.2016.07.015
- [76]Tarachand,P., Hussain, S., Lalla, N. P., Kuo, Y. K., Lakhani, A., Sathe, V. G., Deshpande, U., y Okram, G. S. (2018). Thermoelectric properties of Ag-doped CuS nanocomposites synthesized by a facile polyol method. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(8), 5926–5935. <https://doi.org/10.1039/c7cp07986a>
- [77]Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)
- [78]Vas-Umnuay, P., y Chang, C. (2013). Growth Kinetics of Copper Sulfide Thin Films by Chemical Bath Deposition. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2(4), P120–P129. <https://doi.org/10.1149/2.008304jss>
- [79] Vilasó Cadre, J. E. (2020). *Microscopía de Fuerza Atómica*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.17860.24963>
- [80]Villegas Tarín, F. J. (2010). *Síntesis de películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) por Depósito Químico para su aplicación en celda solar*. [Tesis de licenciatura]. Universidad de Sonora

[81]We UVCare. (n.d.). *Ultravioleta explicado*. Hanovia/Berson/Aquonics. <https://www.weuvcare.com/es/uv-education/>

[82]Yoon, J., Lee, S. N., Shin, M. K., Kim, H.-W., Choi, H. K., Lee, T., y Choi, J.-W. (2019). *Flexible electrochemical glucose biosensor based on GOx/gold/MoS2/gold nanofilm on the polymer electrode*. *Biosensors and Bioelectronics*, 111343. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111343>

10. Anexos

10.1. Anexo A. Medición de la resistencia variando:

a) Concentración de sulfato de cobre

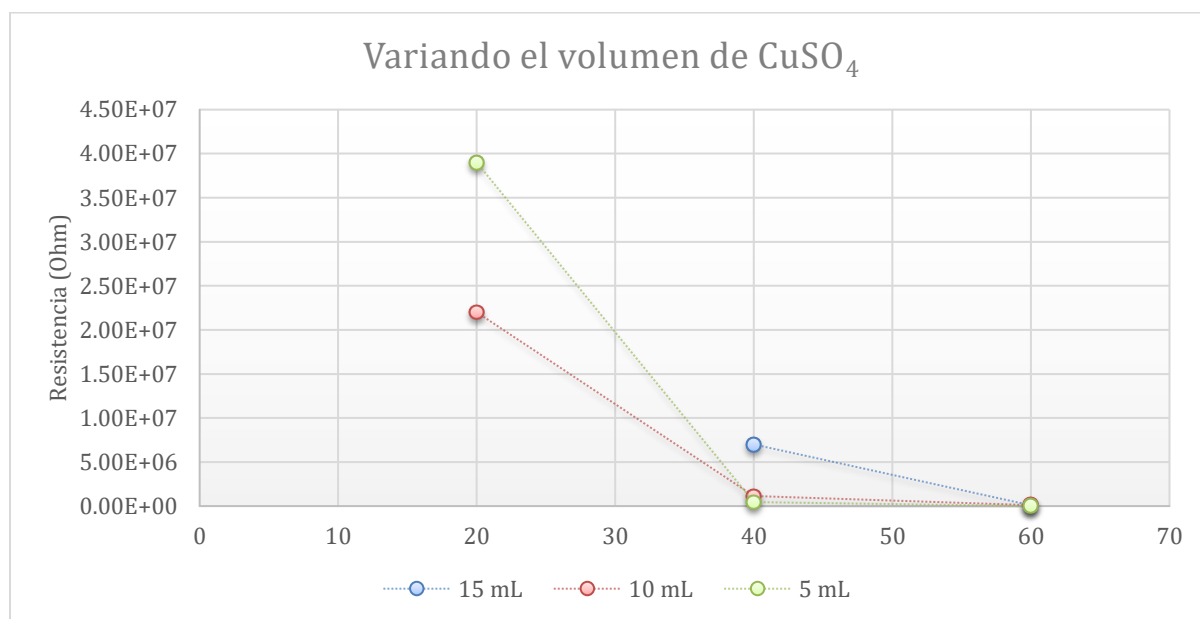


Figura 45. Comparativa de los valores de resistencia influenciados por la concentración de iones Cu^{2+} en la solución de depósito.

b) Concentración de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$

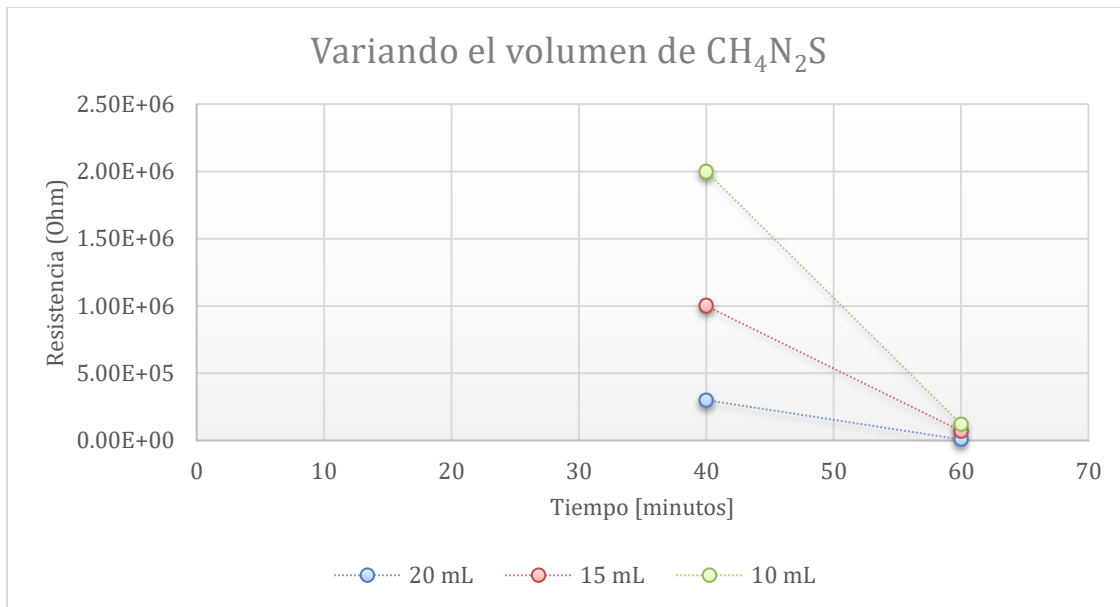


Figura 46. Comparativa de los valores de resistencia influenciados por la concentración de iones S^{2-} en la solución de depósito.

c) Temperatura

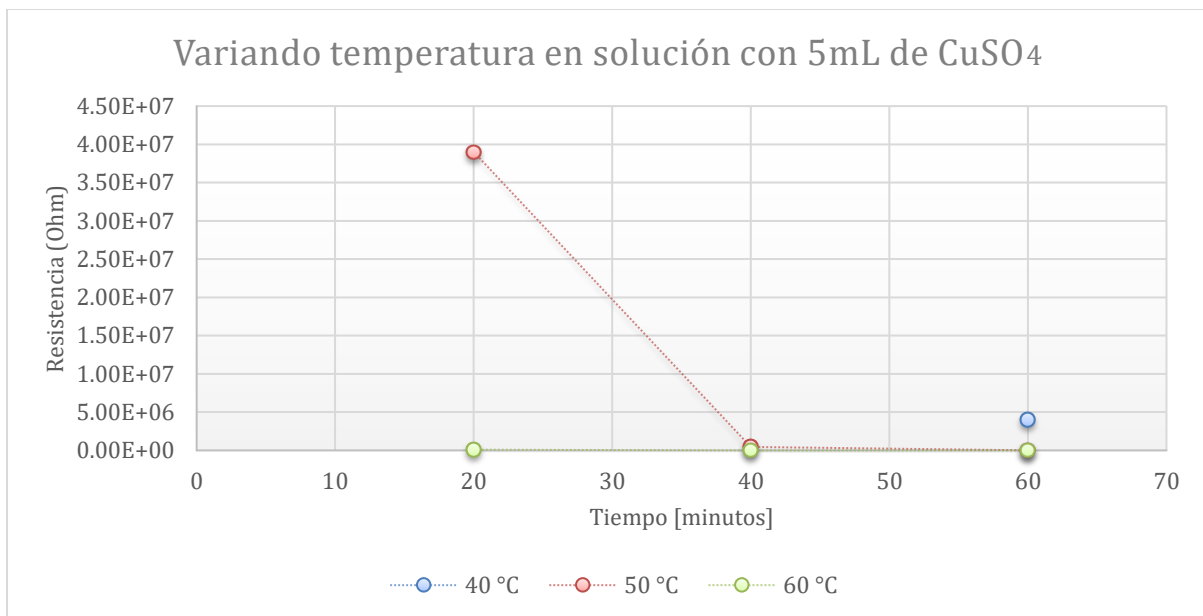


Figura 47. Comparativa de los valores de resistencia influenciados por la concentración de iones Cu^{2+} en la solución de depósito y por la temperatura.

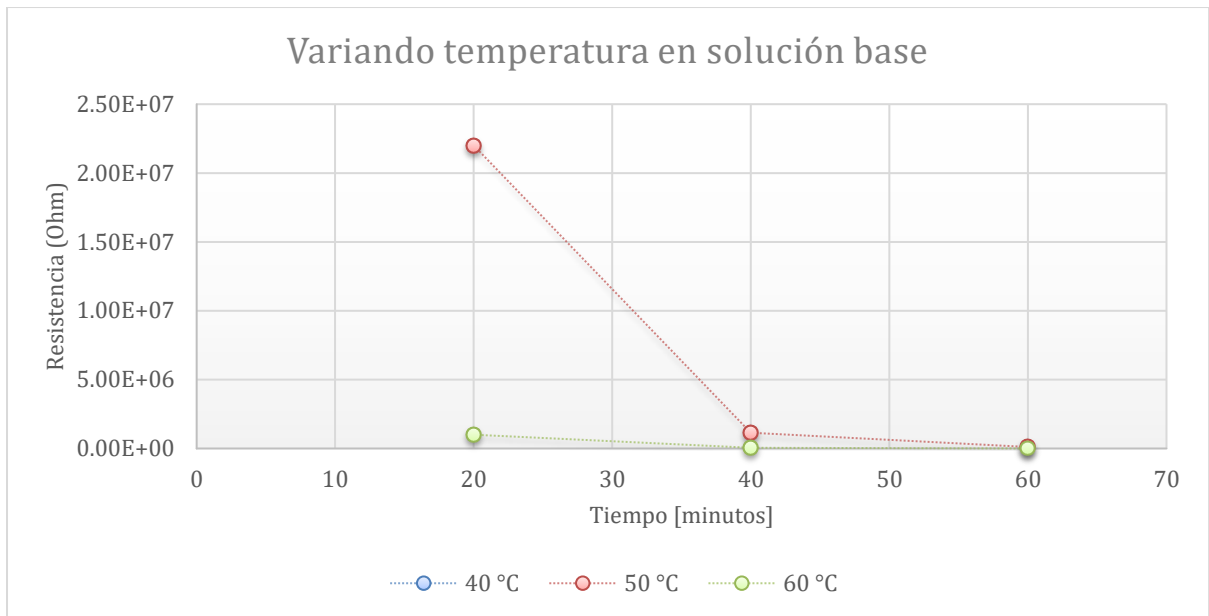


Figura 48. Comparativa de los valores de resistencia de las películas delgadas influenciados por la temperatura.

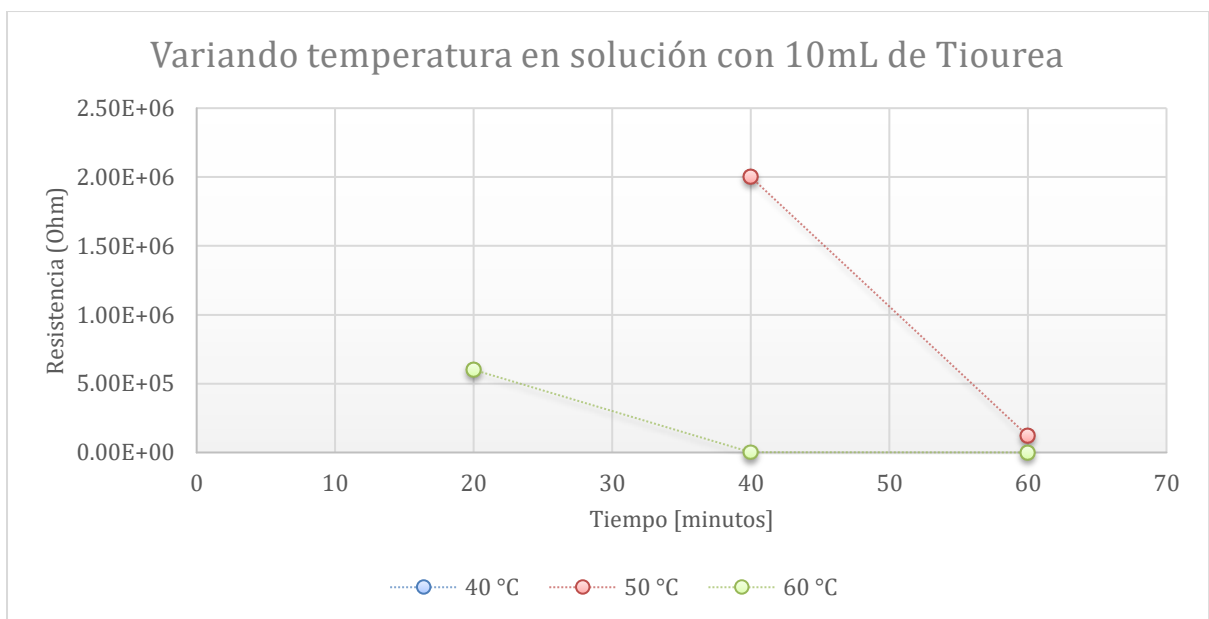


Figura 49. Comparativa de los valores de resistencia influenciados por la concentración de iones S^{2-} en la solución de depósito y por la temperatura.

10.2. Anexo B. Imágenes de síntesis de películas delgadas variando parámetros de depósito.

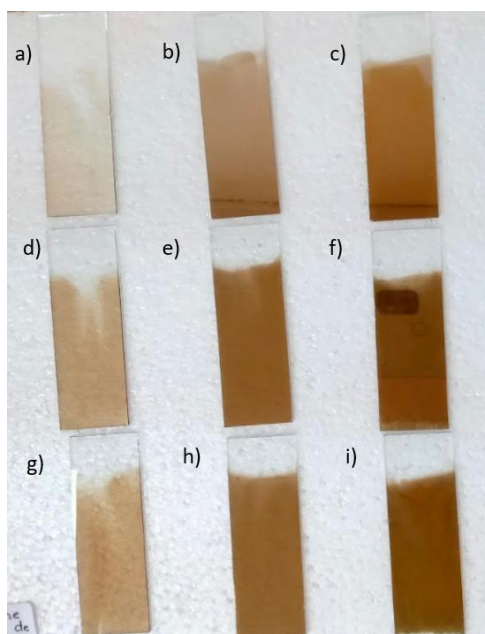


Figura 50. Variaciones de concentración de tiourea. En un tiempo de depósito de a), d) y g) de 20 minutos; b,) e) y h) de 40 minutos y c), f) e i) de 60 minutos.

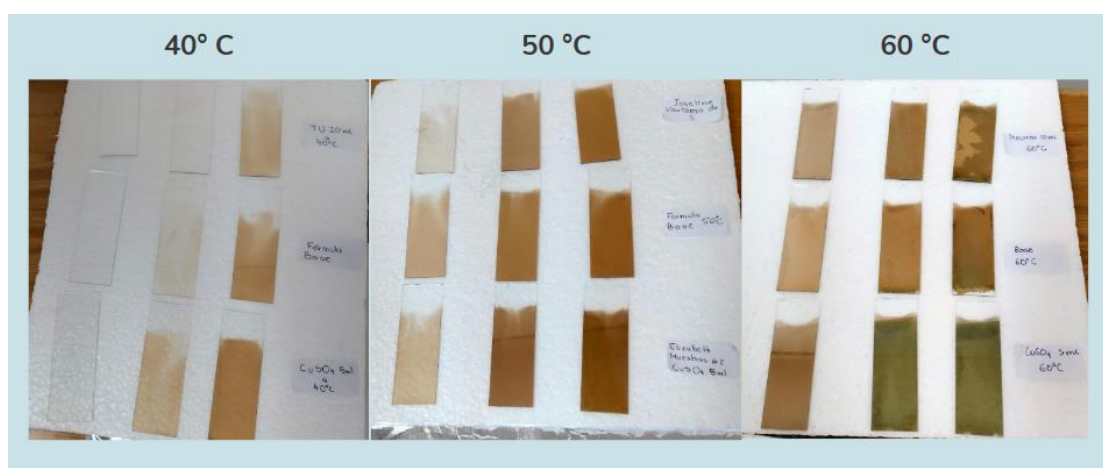


Figura 51. Variaciones de temperatura de depósito a 40, 50 y 60 °C con distintas concentraciones de tiourea y sulfato de cobre.

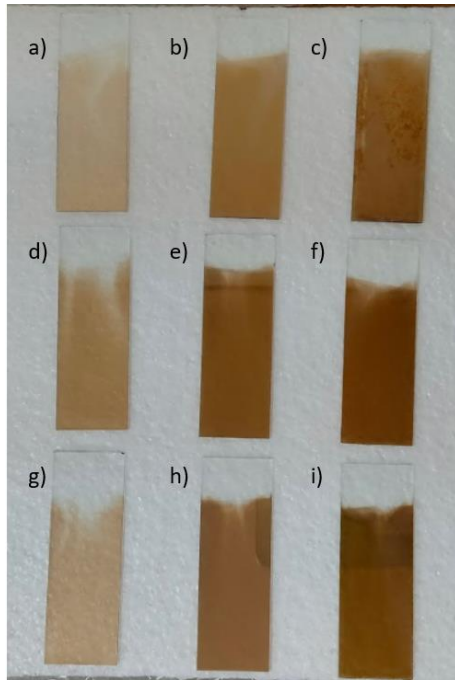


Figura 52. Variaciones en la concentración de CuSO_4 . Con un tiempo de depósito de: a), d), y g) de 20 minutos; b), e) y h) de 40 minutos y c), f) e i) de 60 minutos.

10.4. Anexo D. Gráfica de la absorbancia de las películas delgadas sobre distintos sustratos obtenidas mediante el estudio de UV-vis.

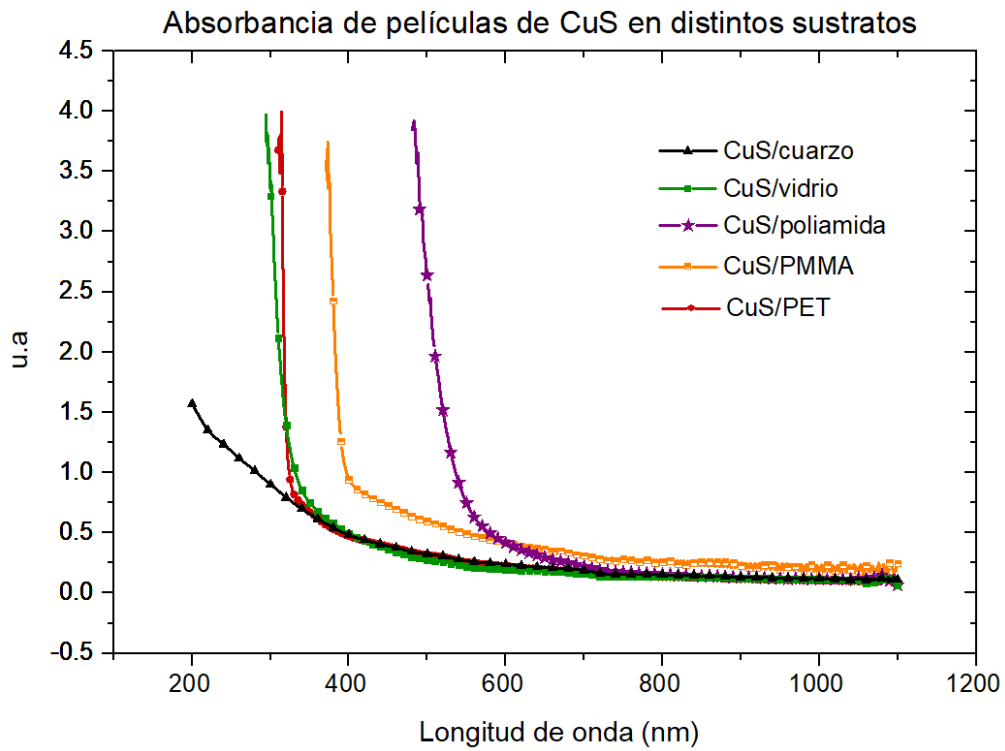


Figura 53. Comparativa de la absorbancia de las películas de CuS en los distintos sustratos. Datos obtenidos del equipo de espectrofotometría de UV-vis.

10.5. Anexo E. Análisis por difracción de rayos X para descartar la presencia de impurezas en el precipitado de la solución de depósito.

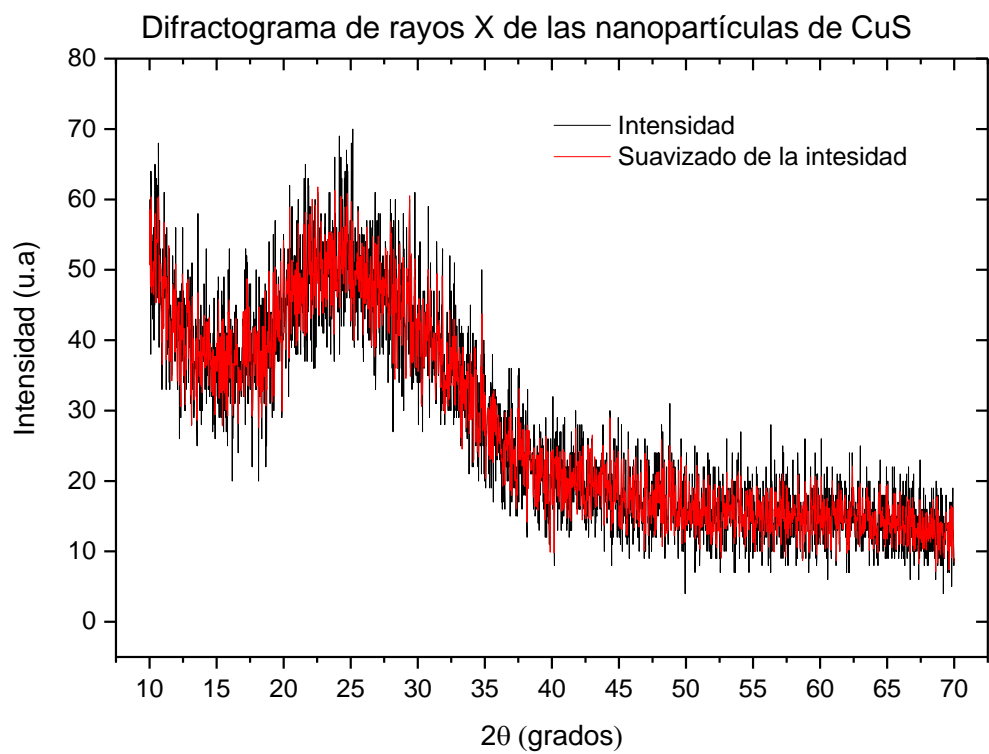


Figura 54. Patrón de difracción de rayos-x de las nanopartículas de sulfuro de cobre