



UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA  
CASA CENTRAL  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**TRANSPORTE ELÉCTRICO EN ÓXIDOS DE COBRE CON  
NANOESTRUCTURAS METÁLICAS Y SU COMPORTAMIENTO  
COMO SENSORES DE GASES.**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS,  
MENCIÓN FÍSICA

**FERNANDO ENRIQUE ALVAREZ ASENCIO**

PROFESOR GUÍA:

Dr. Ricardo Henríquez Correa

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

Dra. Valeria del Campo Sfeir

Dr. Patricio Häberle Tapia

Dra. Denise Criado Pereira de Souza

VALPARAÍSO - CHILE

2024

RESUMEN

POR: FERNANDO ENRIQUE ALVAREZ ASECIO

FECHA: 2024

PROF. GUÍA: RICARDO HENRIQUEZ CORREA

## TRANSPORTE ELÉCTRICO EN ÓXIDOS DE COBRE CON NANOESTRUCTURAS METÁLICAS Y SU COMPORTAMIENTO COMO SENSORES DE GASES.

La industria agrícola debe enfrentar un gran problema: la maduración acelerada de los productos debido a la emanación natural de etanol. La detección temprana de este gas es de crucial importancia para reducir los costos asociados a las pérdidas de las cosechas. Esta investigación se enfoca en el estudio y mejora de la sensibilidad de los sensores de gas para su aplicación en la industria agrícola.

Con este propósito, se pretende mejorar los resultados obtenidos en investigaciones previas que emplearon películas ultradelgadas de óxido cúprico ( $CuO$ ), a través de la incorporación de nanoestructuras de óxido de cobalto ( $Co_3O_4$ ). Para la fabricación estas nanoestructuras se depositaron películas ultradelgadas de cobalto con espesor comprendido entre 0.5 y 2 nanómetros sobre una película de  $CuO$  de 20 nanómetros de espesor, sobre un sustrato aislante.

La investigación se dividió en dos fases: la primera se centró en caracterizar películas delgadas de cobalto oxidadas bajo condiciones controladas mediante técnicas como espectroscopía Raman, espectrofotometría UV-Vis y sometiendo las muestras a campos magnéticos, con el fin de lograr sintetizar el óxido de cobalto deseado ( $Co_3O_4$ ). Mientras que la segunda fase analizó las propiedades eléctricas de películas delgadas de óxido de Cobre  $CuO$  con nanoestructuras de  $Co_3O_4$ , mediante el cambio de la resistencia eléctrica en función de la temperatura y bajo distintas presiones de gases.

Los resultados muestran una mejora en la detección ante niveles incrementados de concentración de etanol en el entorno, en contraste con los sensores elaborados únicamente con  $CuO$ . Esta mejora abre la posibilidad de crear un sistema híbrido que combine ambos tipos de sensores, con el propósito de ampliar el espectro de detección de este gas.

ABSTRACT

BY: FERNANDO ENRIQUE ALVAREZ ASENCIO

DATE: 2024

PROF. GUÍA: RICARDO HENRIQUEZ CORREA

## **ELECTRIC TRANSPORT IN COPPER OXIDES WITH METALLIC NANOSTRUCTURES AND THEIR BEHAVIOR AS GAS SENSORS**

The agricultural industry faces a significant challenge: the accelerated ripening of products due to the natural emission of ethanol. Early detection of this gas is crucial to reduce costs associated with crop losses. This research focuses on studying and enhancing the sensitivity of gas sensors for application in the agricultural sector.

With this aim, the intention is to improve upon the results obtained in previous researches that utilized copper oxide ( $CuO$ ) ultra-thin films, through the incorporation of cobalt oxide nanostructures ( $Co_3O_4$ ). To fabricate these nanostructures, cobalt ultra-thin films were deposited with a thickness ranging between 0.5 and 2 nanometers on a 20 nanometers thick  $CuO$  film on an insulating substrate.

The research was divided into two phases: the first phase aimed at characterizing cobalt oxide thin films under controlled conditions using techniques such as Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, and subjecting the samples to magnetic fields, in order to detect  $Co_3O_4$ . Meanwhile, the second phase analyzed the electrical properties of  $CuO$  thin films with  $Co_3O_4$  nanostructures, by measuring changes in electrical resistance as a function of temperature and under different gas pressures.

The results demonstrate a significant improvement in ethanol detection at increased concentration levels in the environment, in contrast to sensors fabricated solely with  $CuO$ . This improvement suggests the possibility of creating a hybrid system that combines both types of sensors, with the purpose of broadening the spectrum of gas detection.

*He probado todo el café del mundo  
y mi favorito sigue siendo el café de tus ojos.*

# Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi profesor guía, Ricardo Henríquez Correa, cuya orientación y apoyo resultaron fundamentales en el desarrollo de esta tesis. Sus valiosas sugerencias, disposición para discutir ideas y resolver dudas, así como su motivación y vasta experiencia, fueron pilares fundamentales para superar los desafíos que surgieron en el camino. Agradezco sinceramente su confianza en mí y por invitarme no solo a participar en este proyecto, sino también a formar parte de un maravilloso grupo de investigación. Mi gratitud también se extiende a mis amigos del LTE, Leonardo Vergara y Tamara Beltrán, cuyo apoyo y ayuda fueron invaluableles en los momentos que más lo necesitaba.

Me siento genuinamente feliz tanto por el producto final de esta tesis como por ser parte del grupo de superficies, donde he encontrado académicos y expertos, sino también a compañeros y grandes amigos que han enriquecido este proceso con sus ideas y contribuciones. Agradezco a todos mis amigos con quienes compartí risas, especialmente al grupo de mis amigos de ELO, Feria las pulgas 13-1+11, quienes estuvieron siempre pendientes de mi progreso en este proyecto, también quiero agradecer a mis amigos de los rompechapas que fueron realmente un apoyo emocional durante todo este último tiempo, los quiero demasiado.

Le agradezco a mi familia por su constante apoyo y compañía lo largo de este camino, por entender las veces que me ausenté en la mesa y estar constantemente pendientes de mí. Y a Bárbara Rath, le estaré eternamente agradecido por su apoyo incondicional, su cariño y alegría que siempre me brindó. Realmente los llevo en mi corazón a cada uno de ustedes, no pude pedir personas más bonitas en mi vida.

Agradecer también a los proyectos y aportes institucionales que hicieron posible tanto mis estudios de postgrado como esta tesis:

- Becas internas para Magíster Científico-Tecnológicos, USM.
- Becas Programa de Incentivos a la Iniciación Científica (PIIC), USM.
- Proyectos Fondecyt 1231849.

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>5</b>
2.1. Crecimiento de películas delgadas . . . . .	5
2.1.1. Crecimiento Volmer-Weber (Islas) . . . . .	5
2.1.2. Crecimiento Frank-Van del Merwe (Capas) . . . . .	6
2.1.3. Crecimiento Stranski-Krastanov (Mixto) . . . . .	6
2.2. Fabricación de películas delgadas usando PVD . . . . .	7
2.3. Percolación eléctrica . . . . .	7
2.4. Espectrofotometría o Uv-Vis . . . . .	9
2.4.1. Método Tauc . . . . .	11
2.5. Oxidación . . . . .	12
2.5.1. Cobre . . . . .	12
2.5.2. Cobalto . . . . .	13
2.6. Resistencia eléctrica . . . . .	15
2.6.1. Resistencia eléctrica en función de la temperatura . . . . .	17
2.7. Espectroscopia Raman . . . . .	18
2.8. Elipsometría en películas delgadas . . . . .	20
2.9. Ciclo de histéresis . . . . .	24
<b>3. Metodología Experimental</b>	<b>26</b>
3.1. Fabricación de las muestras . . . . .	26
3.1.1. Oxidación . . . . .	28
3.2. Caracterización magnética . . . . .	29
3.3. Caracterización eléctrica . . . . .	30
3.3.1. Medición de la resistencia . . . . .	30
3.3.2. Resistencia en función de la temperatura . . . . .	32
3.3.3. Resistencia eléctrica en función de la presión . . . . .	32
3.4. Caracterización morfológica . . . . .	33
3.4.1. Microscopio de fuerza atómica (AFM) . . . . .	33
3.4.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM) . . . . .	33

<b>4. Resultados y análisis</b>	<b>36</b>
4.1. Películas delgadas de cobalto . . . . .	36
4.1.1. Espectroscopía Raman del óxido de cobalto . . . . .	37
4.1.2. Espectrofotometría Uv-Vis . . . . .	38
4.1.3. Respuesta magnética de películas delgadas de óxido de cobalto . . . . .	42
4.1.4. Transporte eléctrico . . . . .	44
4.1.5. Magnetorresistencia: Resistencia eléctrica en función del campo magnético . . . . .	44
4.1.6. Resistencia eléctrica en función de la temperatura . . . . .	47
4.2. Películas de cobre decorados con nanopartículas de Cobalto . . . . .	50
4.2.1. Morfología . . . . .	50
4.2.2. Resistencia eléctrica en función de la temperatura . . . . .	52
4.2.2.1. Cu(20nm)/Co(2nm) . . . . .	52
4.2.2.2. Cu(20nm)/Co(1nm) . . . . .	55
4.2.2.3. Cu(20nm)/Co(0.5nm) . . . . .	56
4.2.3. Resistencia eléctrica en función de presión de gases (Sensor de gases) . . . . .	58
4.2.3.1. Cu(20nm)/Co(2nm) . . . . .	58
4.2.3.2. Cu(20nm)/Co(1nm) . . . . .	61
4.2.3.3. Cu(20nm)/Co(0.5nm) . . . . .	63
<b>5. Conclusiones</b>	<b>68</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>70</b>
<b>1. Resistencia eléctrica en función de la presión de gas</b>	<b>77</b>

# Índice de Tablas

4.1.	Peaks de las 2 regiones para $Co_3O_4$ . . . . .	40
4.2.	Energías de ancho de banda para nanopartículas de $Co_3O_4$ . . . . .	42
4.3.	Puntos críticos ciclo de histéresis . . . . .	43
4.4.	Resistencia y resistividad de las muestras de cobalto . . . . .	44
4.5.	Función de la resistencia en función del campo magnético . . . . .	47
4.6.	Parámetros del ajuste del semiconductor para Co(10nm) oxidada a 300°C . . . . .	49
4.7.	Razón entre las resistencias previas y posteriores a cada uno de los procesos de temperatura . . . . .	53
4.8.	Parámetros del ajuste del semiconductor para Cu(20nm)/Co(2nm)	55
4.9.	Parámetros del ajuste del semiconductor para Cu(20nm)/Co(1nm)	56
4.10.	Parámetros del ajuste del semiconductor para Cu(20nm)/Co(0.5nm) y Cu(20nm)[63] . . . . .	58
4.11.	Cambios relativos máximos negativos de cada una de las muestras dependiendo del gas y la presión . . . . .	66

# Índice de Ilustraciones

1.1.	Selectividad de gases de los nanoplatos de CuO para una concentración de 100 ppm a 250°C [9] . . . . .	2
1.2.	Geometría del sensor de etanol [10] . . . . .	3
1.3.	Selectividad de gases del sensor IDC [11] . . . . .	3
1.4.	Respuesta del sensor de $TiO_2$ NP pristinas y funcionalizadas con CoPP a 10 ppm de etanol [11] . . . . .	4
2.1.	Modo de crecimiento Volmer-Weber . . . . .	6
2.2.	Modo de crecimiento Frank-Van del Merwe . . . . .	6
2.3.	Modo de crecimiento Stranski-Kranstanov . . . . .	7
2.4.	Diagrama de percolación el cual ilustra la conectividad variable de un material en una región, representando áreas con y sin material (café y blanco, respectivamente). Se presentan distintos escenarios: a) y b) no existe conexión, c) se alcanza el punto crítico de percolación y d) una zona casi completamente cubierta por el material [19] . . . . .	8
2.5.	Resistencia eléctrica dependiente del espesor de película ultradelgada para depósito de oro sobre sustrato de Mica y Zonas de conducción. Tomado de “ <i>Electrical Percolation and Aging of Gold Films</i> ”, Henriquez, R, et al(2018) [21] . . . . .	9
2.6.	Cambio de la intensidad de un haz de luz al atravesar un material de espesor $l$ . . . . .	10
2.7.	Representación del crecimiento del óxido formado a medida que se aumenta la temperatura de horneado [32] . . . . .	13
2.8.	Diagrama de fase de los óxidos de Cobre en función de la temperatura y la presión [29] . . . . .	13
2.9.	Diagrama de fase de óxidos de cobalto [35], que representa la oxidación de $Co \rightarrow CoO$ y $CoO \rightarrow Co_3O_4$ . . . . .	14
2.10.	Diagrama de fase de óxidos de cobalto [36] . . . . .	15
2.11.	Circuitos para la medición de resistencia eléctrica . . . . .	16
2.12.	Diagrama de niveles de energía que muestra los estados involucrados en los espectros Raman . . . . .	19

2.13.	Espectros Raman de los óxidos referenciales <b>a)</b> Óxido Cuproso ( $Cu_2O$ ), <b>b)</b> Óxido Cúprico ( $CuO$ ), <b>c)</b> Óxido de Cobalto ( $Co_3O_4$ ), <b>d)</b> Óxido de Cobaltoso ( $CoO$ ) [35, 38] . . . . .	20
2.14.	Diagrama del funcionamiento del elipsómetro [39] . . . . .	21
2.15.	Diagrama de doble capa . . . . .	21
2.16.	Estructura del elipsómetro . . . . .	23
2.17.	Ciclo de histéresis magnética . . . . .	24
3.1.	Canastillos utilizados para evaporar los distintos materiales . . . . .	27
3.2.	Forma de las muestras utilizadas para las mediciones eléctricas . . . . .	28
3.3.	Muestra utilizada en el magnetómetro. . . . .	29
3.4.	Magnetómetro VMS . . . . .	30
3.5.	Conexiones eléctricas . . . . .	31
3.6.	Diagrama lateral de la posición de la termocupla . . . . .	32
3.7.	Esquema del principio del AFM [47] . . . . .	33
3.8.	Recorrido del haz de electrones . . . . .	34
3.9.	Trayectoria de los electrones secundarios . . . . .	35
4.1.	Espectro Raman de distintos óxidos de cobalto . . . . .	37
4.2.	Espectro Raman de distintos óxidos de cobalto . . . . .	38
4.3.	Muestras de Cobalto oxidadas a distintas temperaturas, presentando un cambio de color en ellas . . . . .	39
4.4.	Espectros de absorbancia de las muestras horneadas a distintas temperaturas . . . . .	39
4.5.	Espectro de absorbancia de la muestra horneada a 300 [°C] . . . . .	40
4.6.	Representación esquemática de la estructura de banda del $Co_3O_4$ [55] . . . . .	41
4.7.	Método Tauc aplicado a la muestra F300 . . . . .	41
4.8.	Magnificación de la zona encerrada en rojo, junto a las rectas para calcular el ancho de banda de cada una de las regiones energéticas . . . . .	42
4.9.	Ciclo de histéresis del conjunto de muestras . . . . .	43
4.10.	Resistencia eléctrica en función del potencial aplicado . . . . .	44
4.11.	Cambio relativo en la resistencia eléctrica en función del campo magnético de la muestra de Co(10nm) oxidada a temperatura ambiental . . . . .	45
4.12.	Resistencia eléctrica en función del campo magnético para la muestra Co(10nm) oxidada a temperatura ambiente . . . . .	46
4.13.	Cambio relativo de la resistencia eléctrica en función del campo magnético para la muestra Co(10nm) oxidada a 300degreeC, F300_M . . . . .	47
4.14.	Resistencia eléctrica en función de la temperatura Co(10nm) . . . . .	48
4.15.	Ajuste de la resistencia eléctrica en función de la temperatura Co(10nm) oxidado a 300°C . . . . .	49

4.16.	Imágenes AFM de la muestra Cu(20nm)/Co(0.5nm) . . . . .	51
4.17.	Imágenes AFM de la muestra Cu(20nm)/Co(1nm) . . . . .	51
4.18.	Imagen AFM de la muestra Cu(20nm)/Co(2nm) . . . . .	52
4.19.	Resistencia eléctrica en función de la temperatura Cu(20nm)/Co(2nm) . . . . .	53
4.20.	Resistencia eléctrica en función de la temperatura Cu(20nm)/Co(2nm)	54
4.21.	Resistencia eléctrica en función de la temperatura Cu(20nm)/Co(1nm) . . . . .	55
4.22.	Resistencia eléctrica en función de la Temperatura . . . . .	56
4.23.	Resistencia eléctrica en función de la Temperatura Cu(20nm)/Co(0.5nm) . . . . .	57
4.24.	Ajuste de curva de la Resistencia eléctrica en función de la Tem- peratura en el proceso de bajada Cu(20nm)/Co(0.5nm) . . . . .	57
4.25.	Variación porcentual de la resistencia eléctrica en función de la presión de aire de la muestra Cu(20nm)/Co(2nm) . . . . .	59
4.26.	Variación porcentual de la resistencia en función de la presión de aire de la muestra Cu(20nm)/Co(2nm), posterior al proceso de tem- peratura . . . . .	60
4.27.	Variación porcentual de resistencia ante la presencia del gas de etanol de la muestra Cu(20nm)/Co(2nm) . . . . .	60
4.28.	Variación de la resistencia eléctrica en función de la presión de aire Cu(20nm)/Co(1nm) . . . . .	61
4.29.	Resistencia eléctrica en función de la Presión de Aire de la muestra de 1[ <i>nm</i> ] posterior a la prueba de temperatura . . . . .	62
4.30.	Cambio relativo de la Resistencia eléctrica en función de la presión de etanol de la muestra Cu(20nm)/Co(1nm). Verde: Evaporación de etanol forzada, Rojo: Se genera vacío, Azul: Se ingresa aire . . . . .	62
4.31.	Cambio relativo de la Resistencia eléctrica en función de la Presión de aire . . . . .	63
4.32.	Valores máximos de variación porcentual en la resistencia eléctrica para: a) Cu(20nm)/Mica [63], b) Cu(20nm)/Co(0.5nm) . . . . .	64
4.33.	Cambio relativo de la Resistencia eléctrica en función de la Presión de etanol de la muestra Cu(20nm)/Co(0.5nm), respecto a presión en vacío. Amarillo: válvula de aguja completamente abierta, Verde: Evaporación de etanol forzada . . . . .	65
4.34.	Valores máximos de variación porcentual en la resistencia eléctrica para: a) Cu(20nm)/Mica [63], b) Cu(20nm)/Co(0.5nm) . . . . .	66
4.35.	Imagen SEM de una muestra de CuO . . . . .	67
4.36.	Diagrama transversal de las películas delgadas de a) <i>CuO</i> y b) <i>CuO</i> con nanoestructuras de <i>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i> . . . . .	67

1.1.	Diagrama de banda de energía. . . . .	78
1.2.	Modelo para las contribuciones principales para la resistencia del sensor. . . . .	79
1.3.	Circuito equivalente para las contribuciones de resistencia generada en los contactos grano-grano y en la zona intra-grano . . . . .	79

# Capítulo 1

## Introducción

En el contexto de la producción agrícola, nos enfrentamos a un desafío constante: una vez cosechados, los productos continúan su proceso de maduración, lo que no solo compromete su calidad, sino que también genera implicaciones económicas considerables, tanto a nivel empresarial como doméstico. Históricamente, la refrigeración ha sido la principal estrategia empleada para mitigar este fenómeno [1]; sin embargo, este método tiene sus limitaciones, especialmente cuando se trata de controlar las emanaciones gaseosas naturales, como el etanol [2]. Dichos emisores surgen durante el proceso de maduración y pueden desencadenar y acelerar este mismo proceso en productos cercanos, dentro en instalaciones de almacenamiento o durante el transporte en vehículos especializados.

La detección temprana de estas emanaciones se presenta como una solución fundamental para prevenir las pérdidas económicas significativas asociadas con la maduración acelerada. Este aspecto cobra especial relevancia en la toma de decisiones relacionadas con la logística de distribución, venta y consumo de estos productos [3], convirtiendo la detección en un factor crucial para la gestión eficiente. Todo esto es posible gracias a la utilización de sensores.

Un sensor es un dispositivo que exhibe una propiedad intrínseca que responde a cambios en alguna magnitud física específica, es decir, que cuando esta magnitud cambia, la propiedad del sensor también lo hace. Estos dispositivos actúan como una herramienta para ampliar las capacidades perceptivas humanas, permitiendo una mejor comprensión y monitoreo del entorno. Dentro de esta categoría, los sensores de gas han ganado prominencia en diversas áreas debido a su versatilidad y aplicación en temas relacionados con la salud y seguridad ambiental.

Existen diversos tipos de sensores de gases, los cuales se clasifican según su mecanismo de detección, entre los que destacan: resistivos/quimiorresistivos, electroquímicos, de función trabajo, ópticos, acústicos superficiales y de conducción térmica. En particular, los sensores de gas de tipo resistivo se basan en

el cambio de la resistencia eléctrica como respuesta a la presencia de un gas. Estos sensores presentan ventajas comparativas significativas, como su proceso de fabricación económico y sencillo, bajo consumo energético y tamaño reducido. [4]

Considerando los avances en nanotecnología, se ha observado una migración hacia la escala nanométrica en las estructuras que componen estos sensores. Esta transición conlleva una ventaja sustancial sobre otros tipos de sensores: al reducir la cantidad del material requerido y aumentar la relación área-volumen, se reducen los costos de fabricación, facilita el control y se potencian los fenómenos superficiales asociados a la detección de gases. [5]

En particular, se han realizado avances significativos en el desarrollo de sensores de gas especializados. Por ejemplo, se han empleado nanocables de  $CuO$  y nanoflores de  $Co - ZnO$  para la detección de compuestos orgánicos volátiles presentes en el aliento de individuos afectados por el cáncer de pulmón [6, 7]. Asimismo, se han diseñado sensores basados en cobalto para la detección de gases como  $H_2$ , el cual, a temperatura ambiente es un riesgo debido a su inflamabilidad [8].

Trabajos como el de Umar, A. [9] utilizaron nanoplatos de  $CuO$  de  $20 \mu m$  de espesor y un área superficial de  $1 cm^2$ , obtenidos a través de distintos procesos químicos utilizando principalmente nitrato de cobre, en este trabajo se utilizaron distintas concentraciones de etanol a  $250^\circ C$  principalmente, obteniéndose excelentes resultados para la selectividad y sensibilidad ante este gas, tal como se muestra en la Figura 1.1.

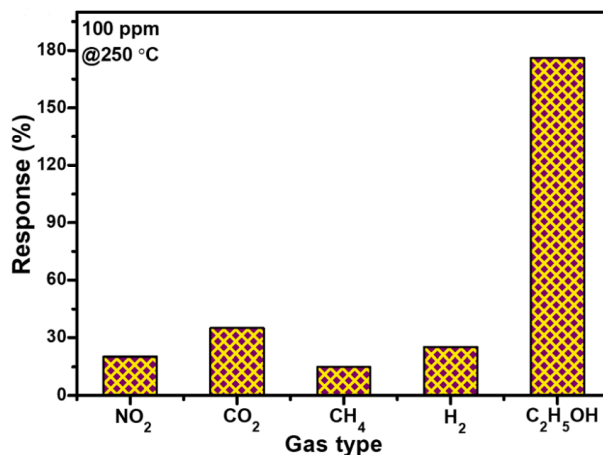


Figura 1.1: Selectividad de gases de los nanoplatos de  $CuO$  para una concentración de 100 ppm a  $250^\circ C$  [9]

Por otra parte, trabajos como el de Paul, J. y Philip, J. [10], utilizan cobalto en sensores de gas pero no como principal material sensible. Este trabajo utiliza un capacitivo inter-digital (IDC), con electrodos de cobre, recubierto con ferrita de

cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) mezclado con alcohol de polivinilo, la geometría del sensor se presenta en la Figura 1.2, este sensor es una buena alternativa debido a su excelente selectividad, como se muestra en la Figura 1.3, logrando detectar concentraciones bajas del orden de las 7 ppm.

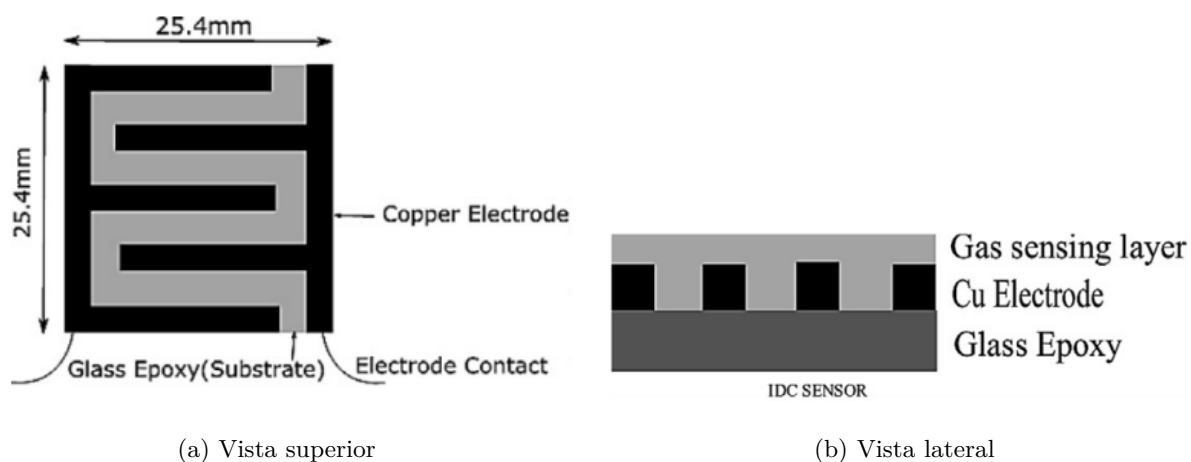


Figura 1.2: Geometría del sensor de etanol [10]

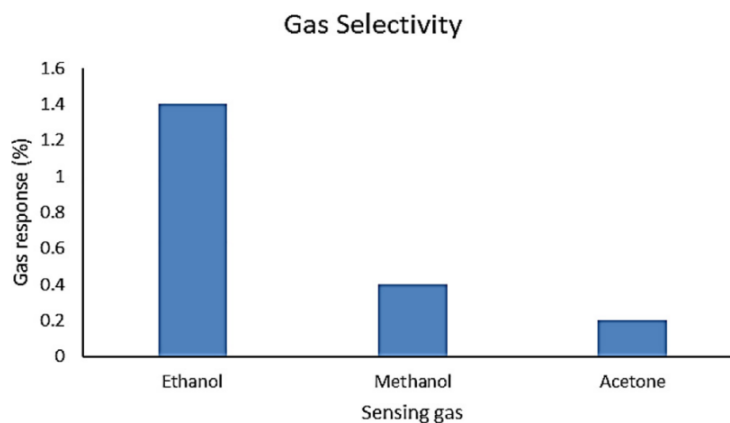


Figura 1.3: Selectividad de gases del sensor IDC [11]

Otros trabajos como el de Kim, K. [11], utiliza nanopartículas de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) funcionalizado con porfirina de cobalto (CoPP) como material sensible a gases de etanol. La implementación de CoPP mejora considerablemente la respuesta resistiva a este gas, tal como se presenta en la Figura 1.4.

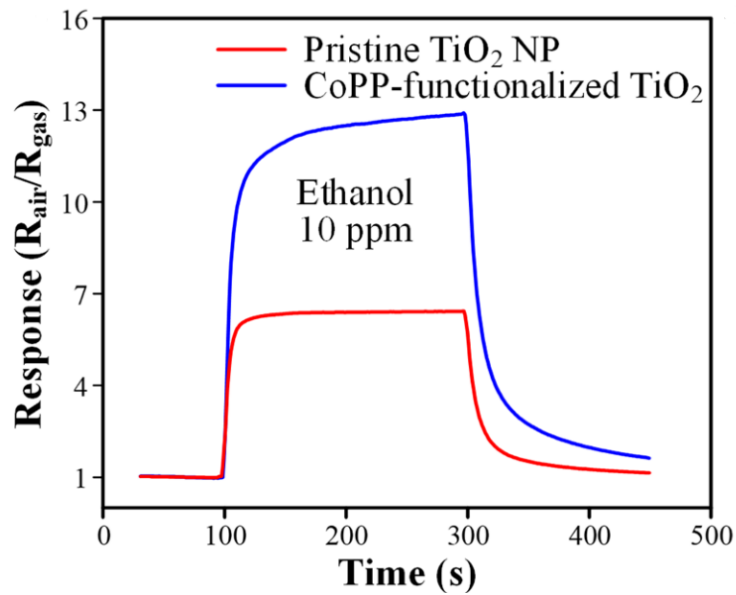


Figura 1.4: Respuesta del sensor de  $TiO_2$  NP pristinas y funcionalizadas con CoPP a 10 ppm de etanol [11]

Inspirados en estos trabajos, el objetivo general de esta investigación es estudiar la capacidad de detectar gases a través de cambios en la respuesta eléctrica de estructuras ultra-delgadas fabricadas en base a óxidos de cobre decorados con nanoestructuras metálicas.

Como objetivos específicos, en primer lugar, se busca fabricar y caracterizar películas delgadas de cobalto y sus óxidos. En segundo lugar, se pretende determinar los mecanismos de transporte eléctrico en películas ultra-delgadas de óxido de cobre decorados con nanoestructuras de cobalto. Finalmente, se procederá a caracterizar el comportamiento de estas estructuras como sensores de gases.

# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1. Crecimiento de películas delgadas

Al efectuar la deposición de un metal sobre un sustrato determinado, en el curso de dicho proceso se originan interacciones recíprocas, tanto entre el metal en cuestión y el sustrato como entre las especies metálicas en sí. Estas interacciones ejercen una influencia substancial en el patrón de distribución del material metálico sobre el sustrato, implicando un impacto significativo en sus propiedades eléctricas. Las condiciones de fabricación desempeñan un rol determinante en la naturaleza del crecimiento resultante. Por consiguiente, se puede discernir primordialmente tres categorías para la descripción y clasificación de las diversas configuraciones de distribución metálica que se manifiestan en este contexto.

#### 2.1.1. Crecimiento Volmer-Weber (Islas)

También conocido como crecimiento tridimensional, es un modo que se caracteriza por la deposición de átomos que manifiestan una mayor afinidad entre sí que con el sustrato sobre el cuál se depositan. Como resultado de esta afinidad interatómica, se propicia la formación de estructuras granulares con límites bien definidos. En otras palabras, este proceso de crecimiento se fundamenta en las interacciones material-material predominantes. La consecuencia directa de estas interacciones es la formación de islas de material, lo que conlleva a una demora en la consolidación de una estructura continua del material en cuestión. Ejemplos ilustrativos de materiales que exhiben este tipo de crecimiento tridimensional incluyen el cobre [12] y el oro [13] sobre mica, así como el cobalto en situaciones específicas. [14]

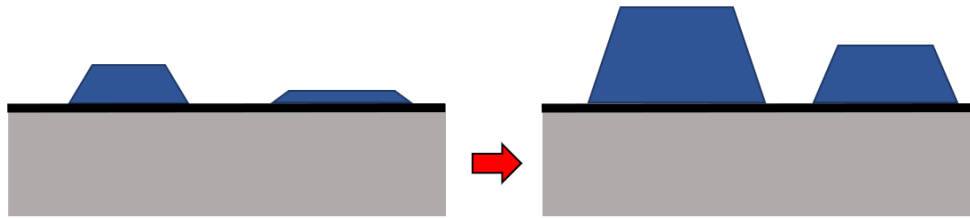


Figura 2.1: Modo de crecimiento Volmer-Weber

### 2.1.2. Crecimiento Frank-Van del Merwe (Capas)

También conocido como crecimiento bidimensional, este proceso se caracteriza por la disposición de átomos sobre el sustrato en una modalidad estratificada, donde cada capa de átomos se superpone ordenadamente a la anterior. Este fenómeno se origina debido a la conformación de una estructura cristalina y se ve influenciado por la interacción material-sustrato, que se manifiesta como una fuerza significativamente más intensa que las interacciones entre los átomos del material depositado. Conforme se van depositando capas adicionales, se experimenta un incremento en la inestabilidad del sistema. El cobalto exhibe este comportamiento al depositarse sobre mica. [14]

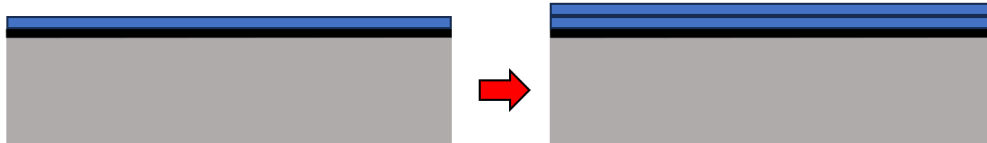


Figura 2.2: Modo de crecimiento Frank-Van del Merwe

### 2.1.3. Crecimiento Stranski-Krastanov (Mixto)

Este patrón de crecimiento, conocido también como crecimiento mixto o híbrido, se distingue por la combinación de los dos modos anteriormente mencionados. En ciertas instancias, se alcanza condiciones críticas que propician el crecimiento en una configuración de capas sobre el sustrato, seguido por una transición a una morfología en forma de islas. Esta transición puede ser inducida por diversos factores, como la topografía del sustrato o las dificultades inherentes en el mantenimiento de una estructura cristalina estable a medida que progresa el proceso de crecimiento

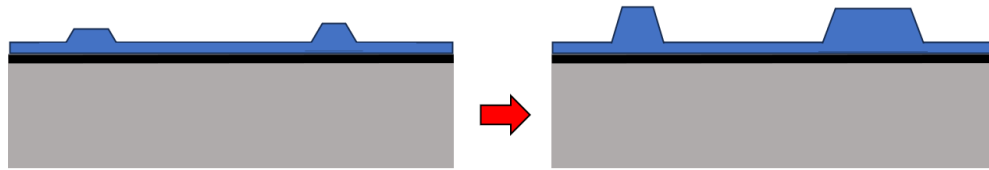


Figura 2.3: Modo de crecimiento Stranski-Kranstanov

## 2.2. Fabricación de películas delgadas usando PVD

Un método de fabricación de películas delgadas es el depósito físico de vapor (PVD por sus siglas en inglés), el cual consiste en la evaporación de material, principalmente en estado sólido, en alto o ultra-alto vacío (Presiones inferiores a  $10^{-3}mbar$  [15]). Este proceso conlleva el crecimiento de la película a partir de la nucleación del material evaporado. Uno de los métodos más convencionales es el depósito mediante el calentamiento resistivo [16]. Este método involucra un filamento en forma de canastillo o recipiente metálico, típicamente de tungsteno, conectado a una fuente de alimentación. El filamento se calienta mediante el efecto Joule, alcanzando la temperatura necesaria para evaporar el material que se desea depositar, dando lugar a la formación de una película delgada.

## 2.3. Percolación eléctrica

La percolación es un concepto clave en la mecánica estadística y las matemáticas que explora cómo los elementos de una red interconectada forman caminos continuos. Se centra en entender cómo se transmiten o propagan fenómenos a través de sistemas porosos o redes aleatorias, estudiando la probabilidad de conexión entre puntos y cómo cambia al agregar o quitar conexiones [17]. Como ya hemos señalado, el crecimiento de película delgada se lleva a cabo con la previa evaporación del material y cuyos átomos se depositan sobre un sustrato. Principalmente para que podamos hablar de percolación eléctrica, es necesario garantizar la conducción eléctrica de la película delgada y la característica principal de película delgada (espesor inferior a  $1\mu m$  [18]). Es fundamental buscar la optimización del material depositado al mínimo requerido para alcanzar la conductividad eléctrica; este umbral crítico es conocido como el punto de percolación eléctrica. Una interpretación visual de la percolación eléctrica se puede apreciar en la Figura 2.4.

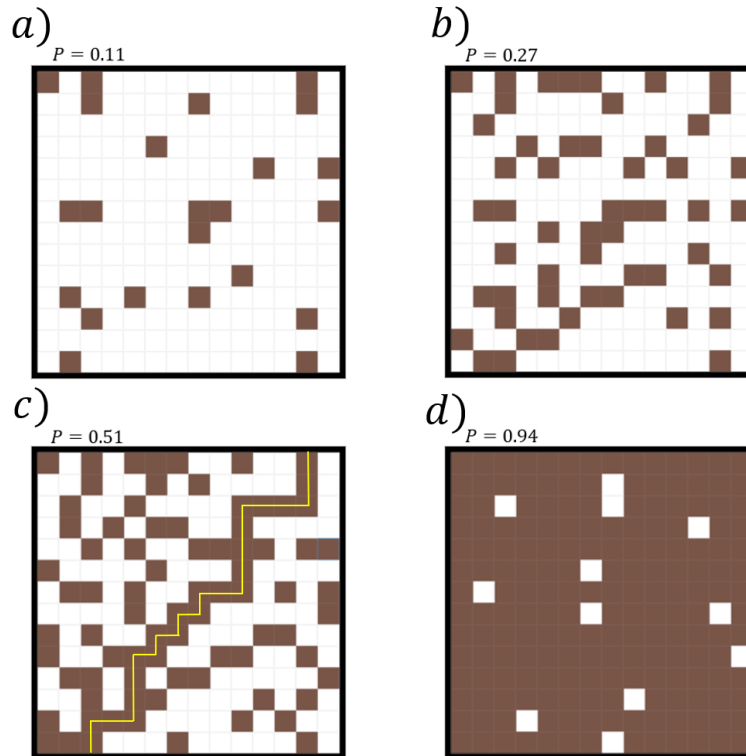


Figura 2.4: Diagrama de percolación el cual ilustra la conectividad variable de un material en una región, representando áreas con y sin material (café y blanco, respectivamente). Se presentan distintos escenarios: a) y b) no existe conexión, c) se alcanza el punto crítico de percolación y d) una zona casi completamente cubierta por el material [19]

En la interpretación del comportamiento de un gráfico de Resistencia en función espesor, los estudios indican que se puede identificar algunas *Zonas de conducción* [20, 21], las cuales se pueden apreciar en la Figura 2.5.

- **Zona I:** Se observa un fenómeno de elevada resistencia eléctrica, atribuible a la ausencia de estructuras de conducción establecidas en el sustrato. Esta característica se evidencia por el abrupto decaimiento en la resistencia a medida que aumenta el espesor, representado por la curva discontinua.
- **Zona II:** Se observa una disminución atenuada de la resistencia eléctrica. En este rango predomina la conducción por efecto túnel entre islas separadas por distancias nanométricas. [22]
- **Zona III:** Se observa una segunda disminución abrupta en la resistencia, de al menos 3 ordenes de magnitud, lo que indica que se alcanzó el punto de percolación eléctrica.
- **Zona IV:** En esta zona se forma una película delgada [20] y una red interconectada gobierna el comportamiento eléctrico.

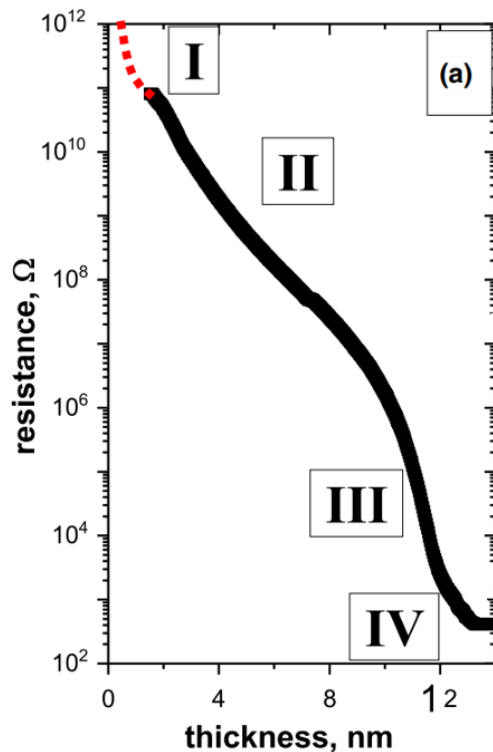


Figura 2.5: Resistencia eléctrica dependiente del espesor de película ultradelgada para depósito de oro sobre sustrato de Mica y Zonas de conducción. Tomado de “*Electrical Percolation and Aging of Gold Films*”, Henriquez, R, et al(2018) [21]

## 2.4. Espectrofotometría o Uv-Vis

La espectrofotometría es una técnica analítica que habilita la cuantificación de la magnitud de radiación luminosa que interactúa con una sustancia o material específico. En el marco de este procedimiento, un haz de luz de intensidad inicial  $I_0$  incide sobre un material, en un rango de longitudes de onda comprendidas entre  $200 - 900nm$ , seguido por la detección de la intensidad transmitida  $I_t$ . Estas intensidades se encuentran representadas en la Figura 2.6.

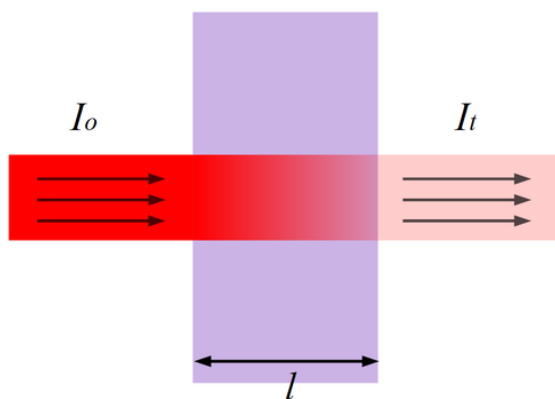


Figura 2.6: Cambio de la intensidad de un haz de luz al atravesar un material de espesor  $l$

Mediante la aplicación de la espectrofotometría, es posible determinar tres magnitudes físicas fundamentales:

1. Transmitancia ( $T$ ): Cuantifica la proporción de la radiación luminosa que logra atravesar la película sin ser absorbida. Se obtiene midiendo la intensidad de la luz que emerge de la muestra en relación con la intensidad inicial del haz.

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (2.1)$$

2. Absorbancia ( $A$ ): Representa la cantidad de radiación luminosa que el material absorbe durante su interacción con el haz incidente. La absorbancia se obtiene mediante la medición de la reducción en la intensidad de la luz que ha atravesado la película, en comparación con la intensidad inicial del haz.

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (2.2)$$

3. Reflectancia ( $R$ ): Indica la cantidad de luz que es reflejada por la superficie del material. Esta magnitud se cuantifica al medir la intensidad de la luz reflejada en relación con la intensidad inicial del haz.

Dentro del marco de un material que exhibe propiedades absorbentes, las magnitudes de interés se encuentran relacionadas con la siguiente expresión:

$$A + R + T = 1 \quad (2.3)$$

En el contexto del fenómeno de absorción en un material semiconductor, este retiene la energía de un fotón incidente únicamente cuando la energía del fotón se

asemeja a la magnitud de la Brecha de Energía (Energy Band Gap), que es una característica intrínseca de los semiconductores y que marca la diferencia entre los estados de energía de valencia y conducción de los portadores de carga en el material, esta coincidencia de energías provoca una transición interbanda. Como resultado de esta interacción, la intensidad de la onda incidente experimenta una disminución, lo cual se rige por la Ley de Lambert, representada por la expresión a continuación:

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-A} = e^{-\alpha\ell} \implies A = \alpha\ell \log e \quad (2.4)$$

Siendo  $\alpha$  el coeficiente de absorción y  $\ell$  es la longitud atravesada por la luz.

### 2.4.1. Método Tauc

La energía Band Gap, denotada como  $E_g$ , representa la energía mínima necesaria para provocar la transición de los electrones en un material semiconductor desde la banda de valencia a la banda de conducción. Como se mencionó previamente, la absorción de energía fotónica genera este salto energético en los electrones, llevándolos desde el nivel energético más alto permitido en la brecha electrónica del átomo hacia un nivel energético mínimo que permita su liberación de la estructura atómica y su ingreso a la región de conductividad. La diferencia entre estos dos hitos constituye la magnitud conocida como  $E_g$ .

Existen dos maneras distintas en la que la transición interbanda puede manifestarse:

- a) Transición Directa: Los valores de energía en la banda de valencia y los valores mínimos en la banda de conducción coinciden en cuanto al momentum, es decir, el vector de onda. En otras palabras, un fotón posee un número de onda y un vector de onda que son bajos en valor en comparación con los electrones o portadores de carga.
- b) Transición Indirecta: Los valores mínimos y máximos antes mencionados en las bandas no poseen el mismo valor de momentum. Esto implica que la absorción de energía fotónica puede involucrar interacciones con los modos vibratorios de la red cristalina, dando lugar a la aparición de fenómenos relacionados con fonones.

Desde una perspectiva práctica, la aplicación de espectrofotometría posibilita la determinación de la energía Band Gap del material estudiado mediante el método Tauc. Este método se fundamenta en la propuesta teórica desarrollada por Tauc y Davis-Mott, que establece la relación entre la dependencia energética del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de la siguiente manera:

$$(\alpha h\nu)^\gamma = A(h\nu - E_g) \quad (2.5)$$

En esta ecuación,  $h$  simboliza la constante de Planck,  $\nu$  representa la frecuencia de la luz incidente durante el análisis espectrofotométrico, y  $\gamma$  constituye un factor que varía en función del tipo de transición en consideración, tomando el valor de 2 para transiciones directas y 1/2 para transiciones Indirectas. En el contexto de este estudio, el óxido de cobre ( $CuO$ ) y el óxido de cobalto utilizado ( $Co_3O_4$ ), presentan transiciones directas. [23–28]

## 2.5. Oxidación

### 2.5.1. Cobre

Aunque existen metales nobles (como el oro) que son inertes al ser expuestos al aire, otros materiales como el cobre y el cobalto, manifiestan reacciones al entrar en contacto con dicho medio, dando lugar a la formación de capas de óxido que inciden en la conducción de electrones a través del material en cuestión. Investigaciones anteriores han señalado la presencia de mecanismos diversos de oxidación del cobre [29, 30]. En el caso específico del cobre, se pueden identificar dos tipos de óxidos: el óxido cuproso  $Cu_2O$  y el óxido cúprico  $CuO$ , siendo el primero el resultado de la oxidación nativa, que tiene lugar en los primeros instantes posteriores a la extracción de la muestra del vacío.

En el caso del cobre, la oxidación es principalmente superficial, es decir, una capa de óxido recubre la película metálica. El proceso de crecimiento de las películas delgadas de óxido de cobre se describe mediante un modelo de crecimiento logarítmico [30, 31]. La razón detrás de este tipo de crecimiento es que se genera un intenso campo eléctrico inducido por la diferencia de potencial entre la película metálica ultradelgada y las moléculas de gas circundante, el espesor  $d$  de la película de óxido varía de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{1}{d} = A - B \ln(t) \quad (2.6)$$

Donde  $d$  es el espesor de la película de óxido formada,  $t$  el tiempo y  $A$  y  $B$  son constantes, por lo tanto, la modalidad de crecimiento y presencia de los distintos óxidos de cobre, conforme se va aumentando la temperatura de horneado se ilustra en la Figura 2.7.

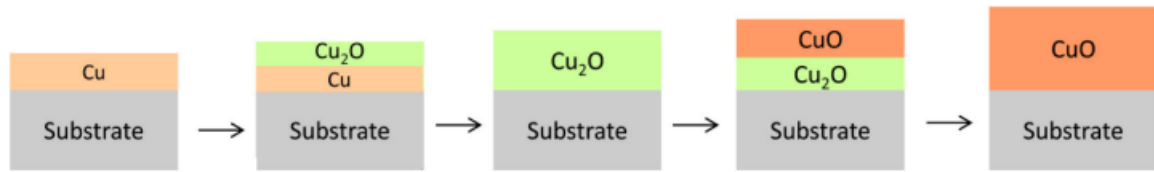


Figura 2.7: Representación del crecimiento del óxido formado a medida que se aumenta la temperatura de horneado [32]

A modo de sintetizar las condiciones de presión y temperatura, nos basamos en el diagrama de fase de las oxidaciones del cobre, exhibido en la Figura 2.8.

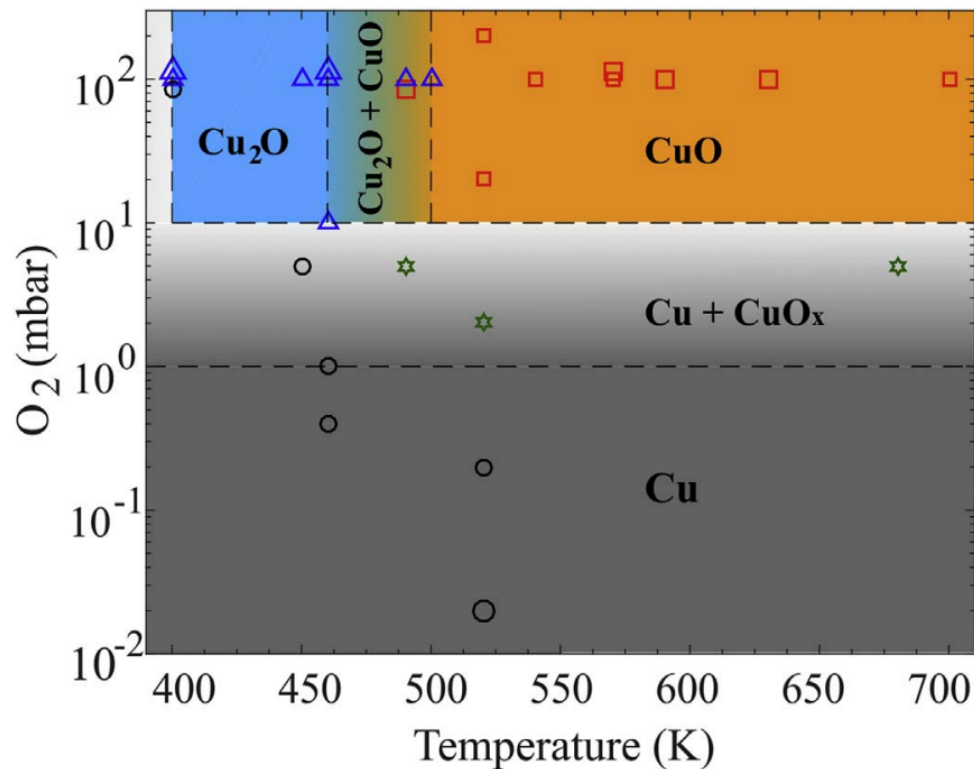


Figura 2.8: Diagrama de fase de los óxidos de Cobre en función de la temperatura y la presión [29]

Para fines de este trabajo, se realizó la oxidación a presiones ambientales y así obtener el óxido cúprico  $CuO$  debido a sus propiedades de sensor de gas.

### 2.5.2. Cobalto

En contraste con el cobre, cuyos óxidos pueden ser caracterizados de manera clara, los óxidos de cobalto presentan una mayor complejidad. Se conocen tres estados de oxidación del cobalto [33], el óxido cobaltoso (monóxido de cobalto)  $CoO$ , el óxido cobáltico (Trióxido de dicobalto)  $Co_2O_3$ , y el óxido cobaltoso cobáltico, conocido comúnmente como óxido de cobalto  $Co_3O_4$ . Se ha reportado

en la literatura que el trióxido de dicobalto  $Co_2O_3$  es un material que no ha sido sintetizado con éxito y teóricamente se considera inestable. [34]

En relación con el óxido de cobalto  $Co_3O_4$ , cabe destacar que no existe como entidad química independiente. Esto se debe a que el cobalto no presenta un número de oxidación +4, este tipo de óxido se considera un híbrido entre el monóxido de cobalto y el trióxido de dicobalto, y su nomenclatura química se expresa como  $Co_3O_4 \rightarrow CoO \cdot Co_2O_3$ . La oxidación del cobalto, en su mayoría es superficial; no obstante, se ha observado que, al oxidarse un sustrato de monóxido de cobalto  $CoO$  en óxido de cobalto  $Co_3O_4$ , se forman islas de este último en el interior del sustrato. [35]

Para resumir el efecto de las condiciones de presión y temperatura sobre la oxidación, se ha recurrido a los diagramas de fase de las oxidaciones presente en dos trabajos distintos [35, 36]. Estos diagramas de fase se presentan en las Figuras 2.9 y 2.10.

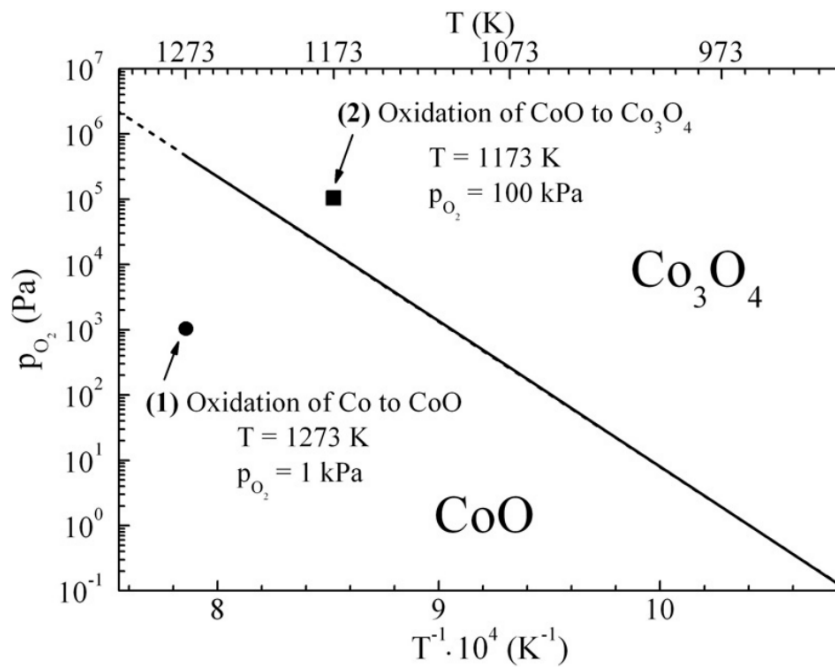


Figura 2.9: Diagrama de fase de óxidos de cobalto [35], que representa la oxidación de  $Co \rightarrow CoO$  y  $CoO \rightarrow Co_3O_4$

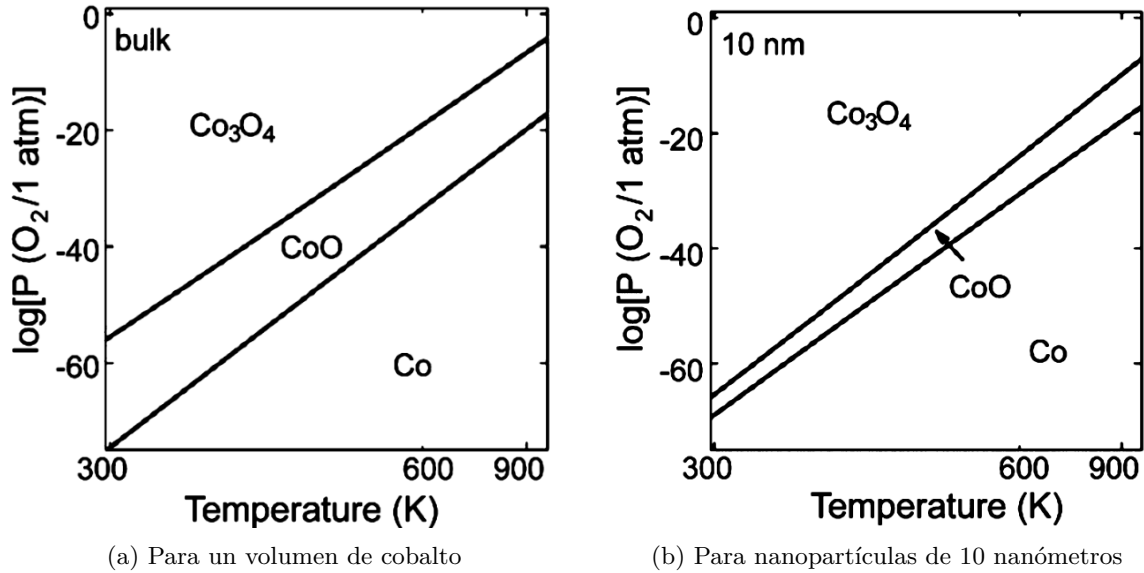


Figura 2.10: Diagrama de fase de óxidos de cobalto [36]

Es relevante señalar que las presiones de oxígeno a nivel del mar en condiciones ambientales ( $1 \text{ atm}$ ) equivalen aproximadamente a  $P_{O_2} \approx 0.21[\text{atm}] \approx 21300 \text{ Pa}$ . Por lo tanto, el logaritmo de la razón entre la presión de oxígeno y la presión ambiental a las cuáles se sometieron las películas de cobalto:

$$\log P(O_2/1[\text{atm}]) \approx -0.68$$

## 2.6. Resistencia eléctrica

La resistencia eléctrica se refiere a la propiedad de un material que se opone al paso de la corriente eléctrica a través de él. Para medir esta propiedad, se emplean principalmente dos métodos: el método de dos contactos y el método de cuatro contactos, este último conocido como método de Kelvin.

El método de dos contactos se emplea preferentemente en mediciones de resistencias eléctricas considerablemente elevadas debido a su menor precisión. Este método se fundamenta en un circuito en el cual se aplica una diferencia de potencial fija a la muestra bajo análisis. Utilizando un amperímetro, se registra la corriente, lo que nos permite obtener la resistencia eléctrica de la muestra. El esquema del circuito se representa en la Figura 2.11.a.

El método de cuatro contactos es esencial cuando la resistencia de la muestra es baja, lo que convierte la resistencia del resto del circuito en una fuente significativa de incertidumbre. En las conexiones exteriores del circuito se aplica una corriente, medida por un picoamperímetro, en este circuito, la muestra se encuentra conectada a una resistencia de prueba  $R_p$  conocida, mientras que las conexiones internas se enlazan a un equipo capaz de medir la diferencia de potencial. Este último circuito presenta una alta resistencia para evitar in-

terferencias en el flujo de corriente del circuito exterior, como se ilustra en la Figura 2.11.b. Al medir la diferencia de potencial de manera independiente a la corriente, no influye en la resistencia general del circuito.

Sin embargo, en áreas como la soldadura, surgen voltajes parásitos debido a la inversión de la diferencia de potencial en la muestra. A pesar de esto, estos voltajes parásitos conservan una magnitud constante, esta característica permite que al realizar un promedio de estos voltajes, se anulen, lo que implica que no influye en la medición de la resistencia eléctrica de la muestra.

Para obtener la resistencia eléctrica de la muestra debemos medir el diferencial de potencial tanto de la muestra como de la resistencia de prueba. La resistencia de la muestra viene dada por:

$$R_m = \frac{V_m}{i_m}$$

Donde  $i_m$  es la corriente que circula por la muestra. Dado a la configuración del circuito, la corriente que circula por la resistencia de prueba es la misma corriente que circula por la muestra, por lo tanto tenemos que la corriente puede escribirse como:

$$i_p = i_m = \frac{V_p}{R_p}$$

Juntando estas ecuaciones, obtenemos que la resistencia de la muestra viene dada por:

$$R_m = \frac{V_m}{V_p} R_p \quad (2.7)$$

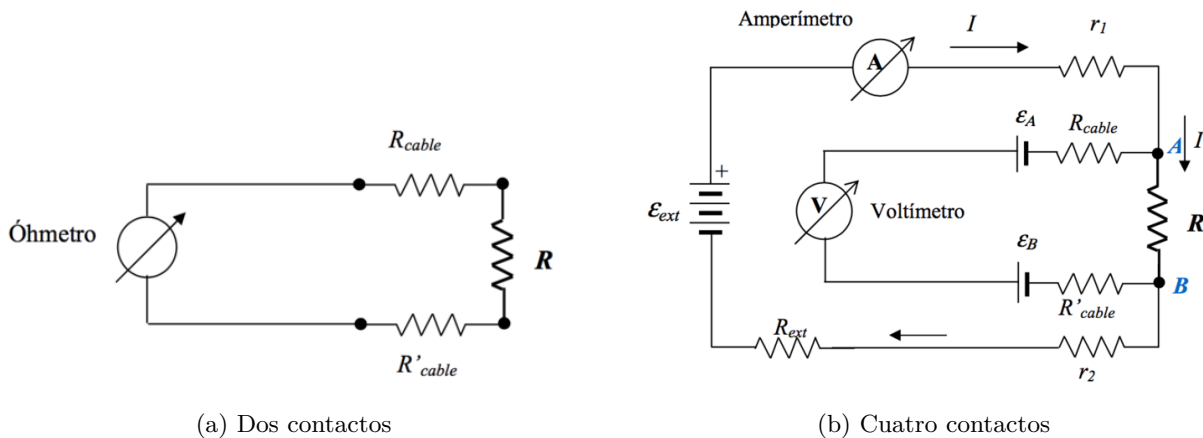


Figura 2.11: Circuitos para la medición de resistencia eléctrica

Un término a tener en consideración es la conductancia, la cual corresponde a la facilidad que ofrece un material al paso de la corriente eléctrica.

$$\sigma = \frac{1}{R}$$

### 2.6.1. Resistencia eléctrica en función de la temperatura

Es ampliamente conocido que la resistencia eléctrica exhibe cambios con la temperatura. En metales conductores, este cambio tiende a seguir una relación lineal; conforme la temperatura aumenta, la resistencia eléctrica también lo hace. Sin embargo, en semiconductores este comportamiento difiere. Con el aumento de la temperatura la resistencia eléctrica tiende a disminuir. Para comprender la naturaleza de este cambio, es necesario considerar una densidad de corriente  $\mathbf{j}$ , generada por un campo eléctrico externo  $\mathbf{E}$ . La relación de estos parámetros se expresa como:

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v}_d \quad (2.8)$$

Donde  $\mathbf{v}_d$  corresponde a la velocidad de deriva, la ecuación de movimiento de este sistema viene dado por:

$$\frac{d(m\mathbf{v}_d)}{dt} + m\frac{\mathbf{v}_d}{\langle\tau_m\rangle} = e\mathbf{E} \quad (2.9)$$

En el estado estable, el primer término desaparece provocando que la velocidad de deriva  $\mathbf{v}_d$  sea proporcional a la intensidad del campo eléctrico  $\mathbf{E}$ :

$$|\mathbf{v}_d| = \frac{|e|}{m} \langle\tau_m\rangle |\mathbf{E}| = \mu|\mathbf{E}| \quad (2.10)$$

Donde el factor de proporcionalidad  $\mu$  se conoce como movilidad. Si este término lo sustituimos en la Ecuación 2.8, la densidad de corriente viene dada por:

$$\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E} \quad (2.11)$$

Donde la conductividad  $\sigma$  viene dada por:

$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2}{m} \langle\tau_m\rangle \quad (2.12)$$

En el caso de los semiconductores, el transporte eléctrico se basa en la movilidad de portadores de cargas, que pueden ser electrones o huecos, dado que en general estos portadores no se influyen entre sí, las corrientes que van en direcciones opuestas se restan entre sí para obtener la corriente total. Debido a las cargas opuestas que los electrones y huecos tienen, las conductividades son

siempre cantidades positivas que suman a la conductividad total:

$$\sigma = |e|p\mu_p + |e|n\mu_n = |e|(p + nb)\mu_p \quad (2.13)$$

Donde  $\mu_p$  es la movilidad de los huecos,  $\mu_n$  la movilidad de los electrones y  $b$  la razón  $\mu_n/\mu_p$ . Para el rango de conducción intrínseca, es decir, que a medida que la temperatura aumenta, la conductividad también lo hace, se cumple que  $n = p = n_i$ , de este modo obtenemos:

$$\sigma = |e|n_i\mu_p(1 + b) \quad (2.14)$$

Tomando en consideración la ley termoiónica de los semiconductores, denotando las concentraciones de electrones de conducción y huecos como  $n$  y  $p$  respectivamente, obtenemos

$$np = CT^3 e^{-\frac{E_G}{K_b T}} \quad (2.15)$$

Para el caso de la conducción intrínseca, por cada electrón de conducción se produce un hueco, por lo que  $n = p = n_i$ , por lo tanto obtenemos:

$$n_i = C^{1/2} T^{3/2} e^{-\frac{E_G}{2K_b T}} \quad (2.16)$$

Reemplazando la Ecuación 2.16 en la Ecuación 2.14 obtenemos:

$$\sigma = |e|C^{1/2} T^{3/2} e^{-\frac{E_G}{2K_b T}} \mu_p (1 + b) \quad (2.17)$$

$$\sigma = AT^{3/2} e^{-\frac{E_G}{2K_b T}} \quad (2.18)$$

Donde el término  $A$  es un coeficiente que depende de las propiedades del material, como la densidad de estados, movilidad de portadores de carga, las dimensiones y estructura del material y el término  $E_g$  corresponde a la energía de activación, la cuál representa una barrera de energía que los portadores de carga deben superar para contribuir a la conductancia.

## 2.7. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis vibracional que permite identificar y caracterizar las moléculas de una muestra mediante la interacción de la luz con las vibraciones moleculares.

Al incidir un haz de luz monocromático sobre una muestra, una gran parte de la luz dispersada tendrá la misma longitud de onda que la luz incidente, este tipo de dispersión se le conoce como *Dispersión Rayleigh*, esto es, el choque elástico

entre un fotón incidente y las moléculas que componen el material. Sin embargo, existe una pequeña probabilidad de que los fotones dispersados presenten un corrimiento en su longitud de onda al ser reemitidos (Alrededor de un fotón entre  $1 \cdot 10^8$  [37]), esto se conoce como efecto Raman o dispersión Raman, esto es, una colisión de tipo inelástico. Si la longitud de onda del fotón dispersado es menor que la del haz monocromático, se le conoce como *Dispersión Stokes*, en el caso contrario, se le conoce como *Dispersión anti-Stokes* (Figura 2.12).

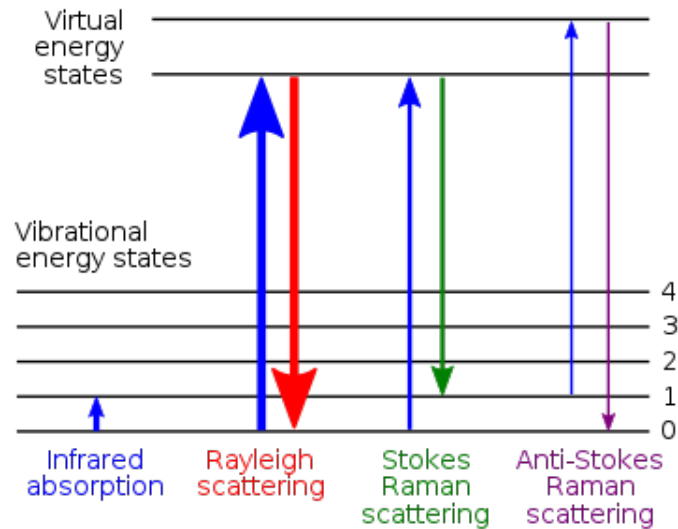


Figura 2.12: Diagrama de niveles de energía que muestra los estados involucrados en los espectros Raman

El fenómeno del corrimiento de la longitud de onda se produce cuando un fotón interactúa con la nube electrónica de una molécula de la muestra, provocando que algunos electrones se desplacen de un estado electrónico a un estado virtual, implicando así una transferencia de energía entre el fotón y la molécula. Este intercambio de energía provoca que el fotón obtenga una diferencia de longitud de onda independiente de su frecuencia original.

Como bien sabemos, la frecuencia  $\nu$ , longitud de onda  $\lambda$  y la rapidez de propagación de una onda electromagnética se relacionan del siguiente modo:

$$c = \lambda\nu \quad (2.19)$$

Además el concepto de número de onda, viene dado por:

$$\tilde{\omega} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2.20)$$

Dado que con la técnica de espectroscopía Raman funciona enviando una luz monocromática incidente ( $\tilde{\omega}$ ) a un material, eso da a lugar tanto dispersión de

Rayleigh como Raman. Un colector detecta fotones alterados en su cambio de frecuencia ( $\tilde{\omega}^*$ ). De este modo, se procede a estimar una variación del número de onda, también conocido como *Raman Shift*, la que queda expresada en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .

$$\Delta\tilde{\omega} = \tilde{\omega} - \tilde{\omega}^* = \left( \frac{1}{\lambda(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda^*(\text{nm})} \right) \cdot \frac{10^7(\text{nm})}{1(\text{cm})} \quad (2.21)$$

La magnitud del corrimiento de la longitud de onda depende de las características vibracionales de las moléculas presentes en la muestra, lo que nos permite utilizar la información obtenida para identificar los distintos compuestos que se pueden presentar en el material estudiado. En este trabajo se estudiará principalmente los óxidos de Cobre y de Cobalto, cuyos espectros Raman se muestran en la Figura 2.13.

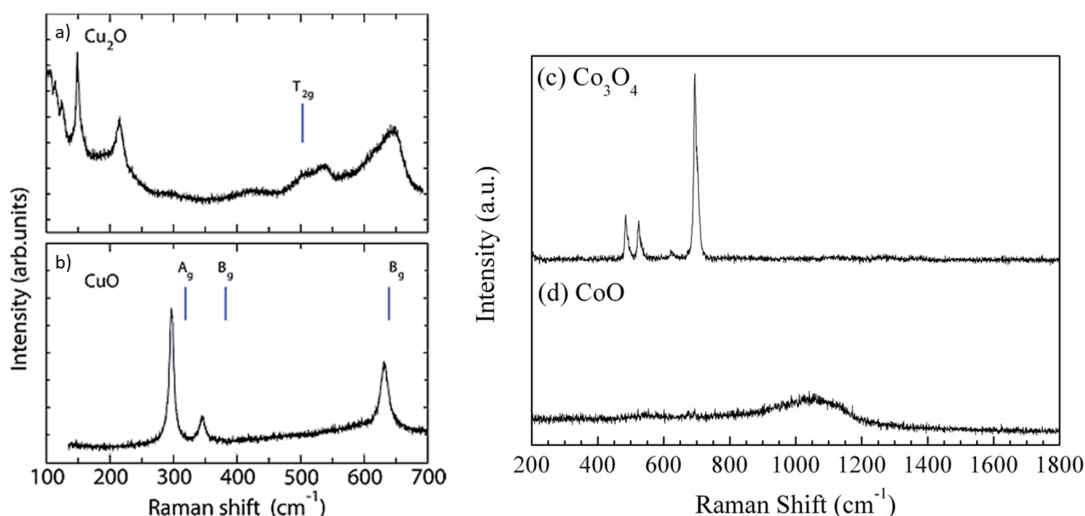


Figura 2.13: Espectros Raman de los óxidos referenciales a) Óxido Cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), b) Óxido Cúprico ( $\text{CuO}$ ), c) Óxido de Cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), d) Óxido de Cobaltoso ( $\text{CoO}$ ) [35, 38]

## 2.8. Elipsometría en películas delgadas

La elipsometría es una técnica de análisis óptico especular que, a través de un goniómetro, cuantifica la variación en el estado de polarización de un haz monocromático polarizado al ser reflejado por una superficie pulida.

Cuando la luz, inicialmente polarizada en una dirección lineal, incide oblicuamente sobre una superficie, la luz reflejada adquiere una polarización elíptica, como se ilustra en la Figura 2.14. La configuración y orientación de la elipse resultante se encuentran determinados por el ángulo de incidencia, la orientación de la polarización de la luz incidente y las características inherentes a la superficie estudiada. Mediante esta técnica, es posible realizar mediciones indi-

rectas de las constantes dieléctricas del material en cuestión, incluyendo tanto el índice de refracción como el coeficiente de extinción, además de evaluar el espesor de la muestra analizada.

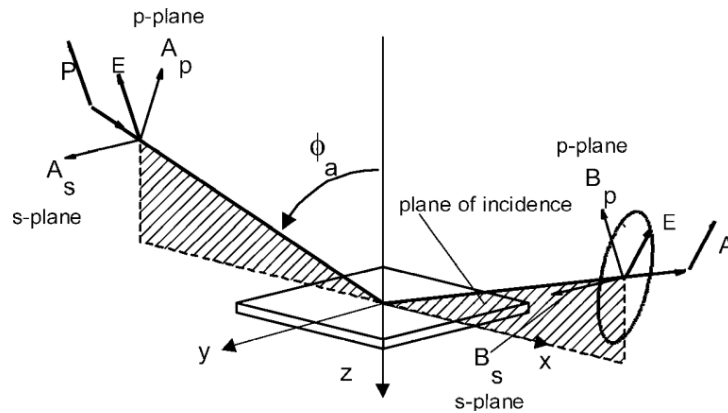


Figura 2.14: Diagrama del funcionamiento del elipsómetro [39]

El método empleado para la determinación del espesor de películas delgadas se encuentra representado en la Figura 2.15. Para llevar a cabo esta determinación de manera precisa, es crucial contar con información sobre el índice de refracción complejo del entorno circundante, así como de la película delgada y del sustrato,  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  respectivamente.

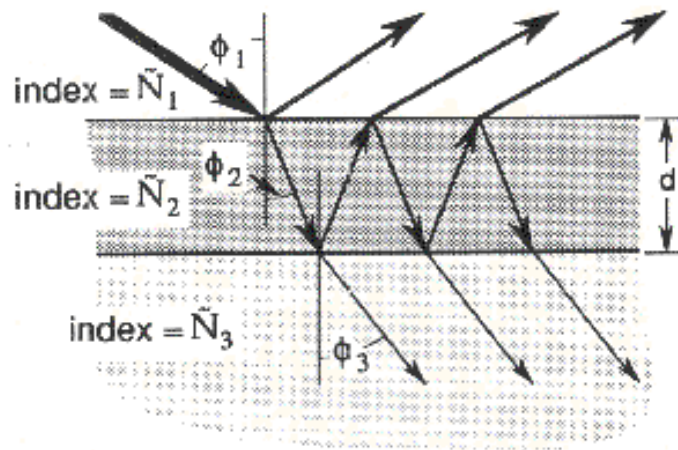


Figura 2.15: Diagrama de doble capa

A través de la ley de Snell podemos determinar los ángulos  $\phi_2$  y  $\phi_3$  a través de:

$$\cos(\phi_k) = \frac{\sqrt{N_k^2 - N_1 \sin^2(\phi_1)}}{N_k} \quad (2.22)$$

Donde  $k = 2; 3$ . Conociendo estos valor, podemos determinar los coeficientes de polarización  $r_{jk}^s$  y  $r_{jk}^p$ , con  $j = 1, 2$  y  $k = j + 1$ , correspondientes a la polarización del campo eléctrico normal al plano de incidencia y a la polarización del campo eléctrico en el plano de incidencia respectivamente, dadas por la ecuaciones 2.23.

$$r_{jk}^p = \frac{N_k \cos(\phi_j) - N_j \cos(\phi_k)}{N_k \cos(\phi_j) + N_j \cos(\phi_k)} \quad (2.23a)$$

$$r_{jk}^s = \frac{N_j \cos(\phi_j) - N_k \cos(\phi_k)}{N_j \cos(\phi_j) + N_k \cos(\phi_k)} \quad (2.23b)$$

Utilizando la teoría de elipsometría de doble capa, tal como se ilustra en la Figura 2.15, se puede desprender un término importante que representa el cambio de fase causado por la diferencia en la longitud del camino óptico de la luz reflejada sobre una película delgada, la cuál viene determinada como:

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} N_2 \cos(\phi_2) \quad (2.24)$$

Donde  $d$  es el espesor de la película delgada y  $\lambda$  la longitud de onda del haz de luz incidente. Para determinar el espesor de las películas delgadas, utilizamos los coeficientes de reflexión, los cuáles vienen dados por:

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-2i\beta}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-2i\beta}} \quad (2.25a)$$

$$R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{-2i\beta}}{1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{-2i\beta}} \quad (2.25b)$$

De los cuáles podemos obtener dos ángulos importantes,  $\Delta$  y  $\Psi$ , correspondientes a la diferencia de fase y la componente de amplitud respectivamente, descritas por:

$$\rho = \tan(\Psi) e^{i\Delta} = \frac{R^p}{R^s} \quad (2.26)$$

Donde  $\Delta$  y  $\Psi$  pueden ser obtenidos mediante:

$$\Delta = \text{Im} \left[ \ln \left( \frac{\rho}{\tan(\Psi)} \right) \right] \quad (2.27)$$

$$\Psi = \tan^{-1} \left( \frac{|R^p|}{|R^s|} \right) \quad (2.28)$$

La técnica de elipsometría consiste en encontrar la amplitud mínima del haz de luz. Para ello, se hace uso de dos polarizadores (conocidos como polarizador y analizador), tal como se muestra en la Figura 2.16. Con el fin de encontrar el primer mínimo de señal, se ajustan las posiciones de los ángulos de estos polarizadores, proporcionando el valor  $A_1$  para el analizador y  $P_1$  para el polarizador. Luego, se modifica la posición del polarizador a un ángulo  $P_2$  y se ajusta la posición del analizador hasta alcanzar la señal mínima en  $A_2$ . La relación entre estos ángulos de los polarizadores con respecto a  $\Psi$  y  $\Delta$  se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta = \frac{3\pi}{2} - 2P_1 = \frac{5\pi}{2} - 2P_2 = 2\pi - P_1 - P_2 \quad (2.29)$$

$$\Psi = A_1 = \pi - A_2 = \frac{A_1 - A_2 + \pi}{2} \quad (2.30)$$

En este trabajo se usó la técnica de elipsometría para calibrar la balanza de cuarzo presente en la cámara de vacío, en orden de monitorear la cantidad de material evaporado durante la fabricación.

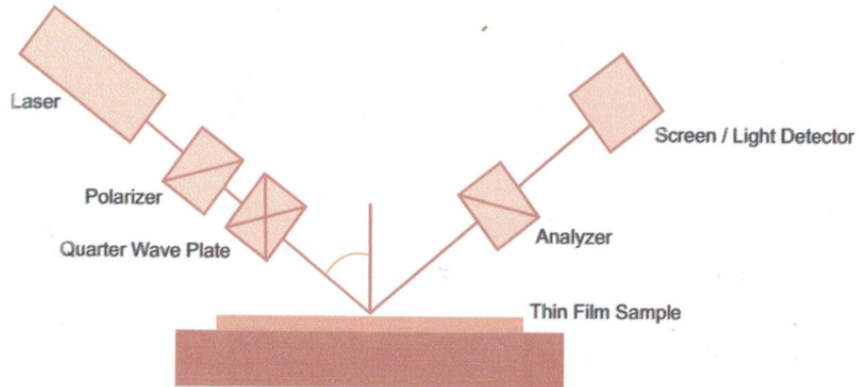


Figura 2.16: Estructura del elipsómetro

## 2.9. Ciclo de histéresis

La histéresis magnética es un fenómeno intrínseco a los materiales ferromagnéticos que se manifiesta como una discrepancia entre la magnetización del material y la intensidad del campo magnético aplicado. Se representa típicamente por medio de un ciclo de histéresis en un gráfico de la magnetización frente al campo magnético aplicado, tal como se muestra en la Figura 2.17.

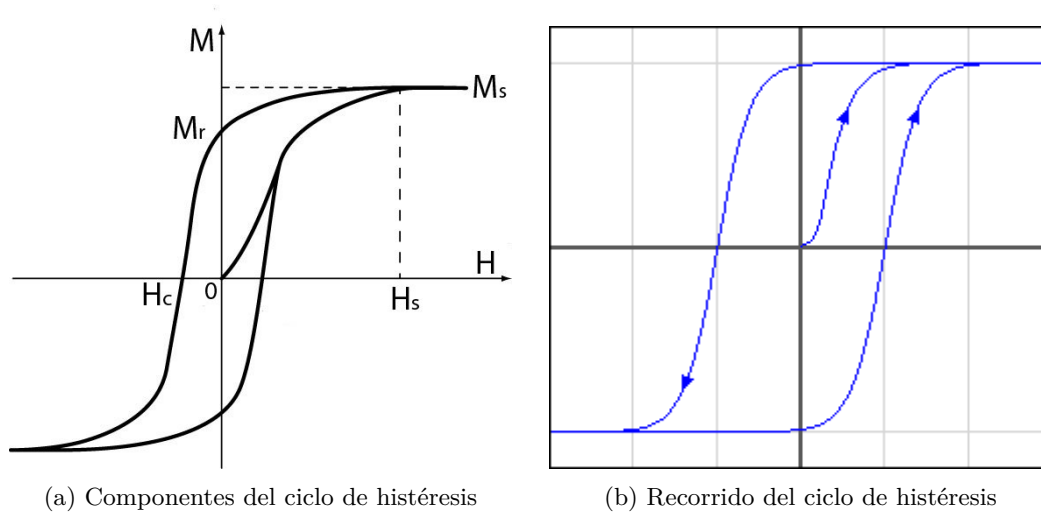


Figura 2.17: Ciclo de histéresis magnética

En el ciclo de histéresis magnética podemos destacar puntos muy importantes presentes en la Figura 2.17.a, tales como:

- $H_s$  : El campo magnético de saturación es el nivel máximo de intensidad de campo magnético que se necesita para magnetizar un material hasta su punto de saturación.
- $M_s$  : La magnetización de saturación corresponde al punto donde el material alcanza su máxima magnetización en una dirección particular bajo la influencia de un campo magnético aplicado. En este punto, el material ya no puede aumentar su magnetización, incluso si se incrementa el campo magnético externo.
- $M_r$  : La magnetización remanente es la magnetización residual que queda en un material magnético una vez que se ha desvanecido el campo magnético aplicado. En otras palabras, es la magnetización que permanece en el material cuando el campo magnético externo se reduce a cero después de haber sido previamente magnetizado hasta la saturación.
- $H_c$  : La coercitividad es la medida de la resistencia de un material magnético a perder su magnetización una vez que ha sido magnetizado hasta

la saturación y el campo magnético aplicado se reduce a cero. En términos simples, es la fuerza del campo magnético necesario para desmagnetizar por completo un material magnético después de haber sido saturado.

# Capítulo 3

## Metodología Experimental

El desarrollo experimental se llevó a cabo en distintas instalaciones pertenecientes a la Universidad Técnica Federico Santa María, así como en las instalaciones del laboratorio de microscopía electrónica de barrido (SEM) perteneciente a la Universidad de Valparaíso. El procedimiento se dividió en dos fases. La primera fase se centró en la fabricación de películas ultradelgadas y caracterización exhaustiva de los compuestos del óxido de cobalto, la segunda fase se enfocó en la fabricación y mejoramiento de sensores de gases basados en óxidos de cobre, incorporando nanoestructuras de óxido de cobalto.

Para ambas fases la fabricación se realizó mediante el método de depósito físico de vapor, llevada a cabo dentro de una cámara de vacío. Una vez fuera de este entorno, se procedió con los procesos de oxidación, tanto ambiental como inducida, posteriormente se realizó tanto la caracterización magnética a través de un magnetómetro, como la caracterización eléctrica a través de la medición de la resistencia eléctrica en función de la temperatura, usando tanto nitrógeno líquido para llegar a bajas temperaturas como una fuente de voltaje para alcanzar altas temperaturas. Además, se registraron mediciones de la resistencia eléctrica bajo distintas presiones de diversos gases.

Se llevaron a cabo también caracterizaciones elementales mediante técnicas como la espectroscopía Raman, el espectrofotómetro UV-VIS y el análisis morfológico a través de un microscopio de fuerza atómica (AFM).

### 3.1. Fabricación de las muestras

Evaporamos películas de los materiales involucrados en este estudio, cobalto (99.995 % de pureza, *AJA international inc.*) y cobre (99.999 % de pureza, *mateck*), sobre un sustrato de mica moscovita a través del método de depósito físico de vapor a presiones cercanas a  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ , en específico la evaporación se realizó a través de calentamiento resistivo. Este método consiste calentar el metal a evaporar a través de un filamento, que se enrolla en un perfil cónico que

sirve de canastillo para colocar el material, durante este estudio se utilizaron dos tipos de canastillos distintos, para evaporar cobre se utilizó un canastillo de tungsteno, mientras que para evaporar cobalto, se utilizó un canastillo de tungsteno recubierto de alúmina, esto para proteger el canastillo debido a que el cobalto posee un punto de evaporación mayor que el del cobre. Estos canastillos se presentan en la Figura 3.1.

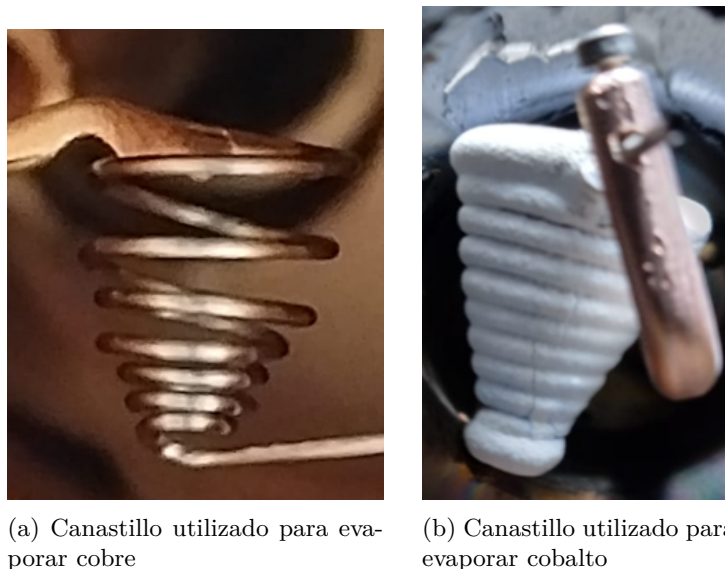


Figura 3.1: Canastillos utilizados para evaporar los distintos materiales

Se determinó la tasa de evaporación del cobalto mediante el uso de una microbalanza de cuarzo. Este método consiste en medir el cambio en la frecuencia de resonancia de cuarzo (material piezoeléctrico) debido al cambio de masa causado por el material depositado. Todas las muestras fabricadas en este estudio mostraron una tasa de evaporación constante de  $0,01\text{nm/s}$ . Esta información es fundamental para comprender y, sobre todo, controlar el proceso de deposición de ambas películas, y a su vez, esto contribuye a la caracterización y comprensión de las propiedades de las muestras obtenidas.

Tanto el evaporador y otros equipos utilizados durante este estudio, requieren de vacío para su correcto funcionamiento. Para conseguir dichas condiciones necesarias de presión, utilizamos una bomba mecánica para generar un vacío parcial, y posteriormente, una bomba turbomolecular para alcanzar alto vacío, el orden de funcionamiento de estas bombas es importante, debido a que esta última no puede ser operada desde la presión ambiente.

La fabricación de las muestras se llevó a cabo mediante tres procesos distintos: el primer proceso implicó la evaporación de películas delgadas de cobalto de diferentes espesores con el fin de analizar sus propiedades ópticas y magnéticas utilizando una máscara cuadrada de  $10 \times 10\text{mm}^2$ . En los procesos subsiguientes, se utilizó una máscara similar a la representada en la Figura 3.2.a. Durante el

segundo proceso, se evaporaron películas delgadas de cobalto, mientras que en el tercero se evaporó una película de cobre con un espesor de  $20nm$  [40], seguido de un proceso de oxidación a  $300^{\circ}C$  durante tres horas [29] tras extraerla de la cámara de vacío. Posteriormente, se re introdujeron las muestras en la cámara de vacío para evaporar películas de cobalto de diferentes espesores en su superficie. Estos últimos procedimientos culminaron en la obtención de una muestra similar a la representada en la Figura 3.2.b.

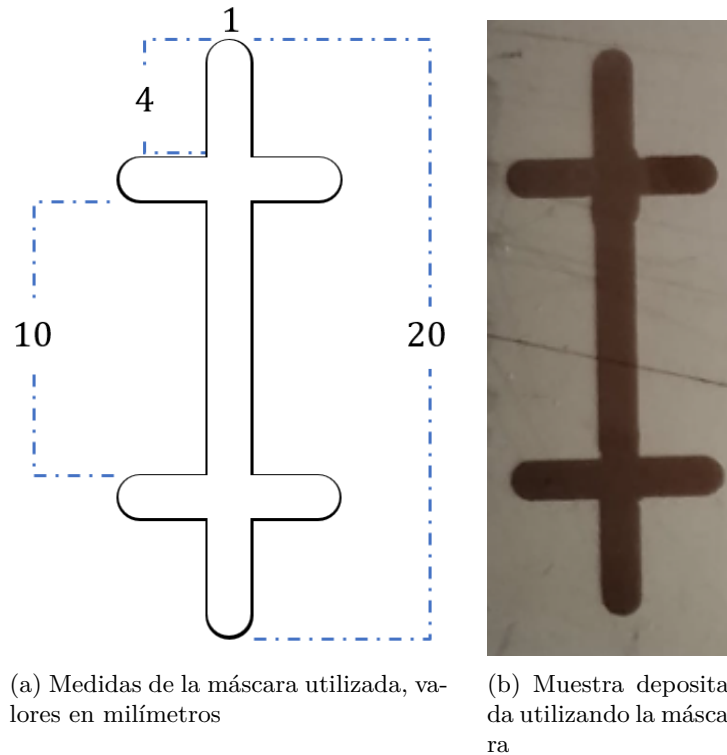


Figura 3.2: Forma de las muestras utilizadas para las mediciones eléctricas

El área efectiva de las muestras corresponde a un rectángulo de dimensiones  $12 \times 1mm^2$ .

### 3.1.1. Oxidación

Una vez crecidas las películas delgadas, las muestras fueron sometidas a un proceso de oxidación controlada, Dicho proceso fue llevado a cabo en una placa calefactora por tiempos entre 1 y 3 horas [41] a distintas temperaturas ( $RT$ ,  $100^{\circ}C$ ,  $200^{\circ}C$  y  $300^{\circ}C$ )[29, 35]. El tiempo de horneado se estima desde el momento en que la placa alcanza la temperatura deseada y se coloca la muestra encima, este proceso se efectuó en condiciones ambientales a presión atmosférica.

Para el caso de las muestras del tercer proceso que consistieron en películas de cobre sometidas a oxidación y posteriormente decoradas con nanopartículas

de cobalto, se optó por oxidar el cobre primero, debido a que las nanopartículas de cobalto evitaban una oxidación correcta del cobre.

## 3.2. Caracterización magnética

Para llevar a cabo la caracterización magnética de las muestras de cobalto, estas fueron cortadas en cuadrados de aproximadamente  $25mm^2$  y adheridos con pegamento a un portamuestras similar al mostrado en la Figura 3.3, fabricado con un material no magnético. Posteriormente, las muestras fueron insertadas en el magnetómetro presente en la Figura 3.4 para determinar el ciclo de histéresis de cada una.

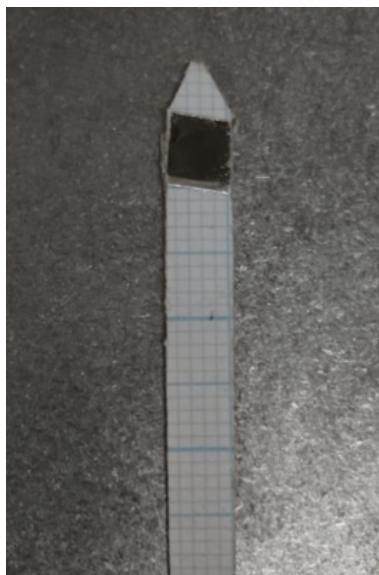
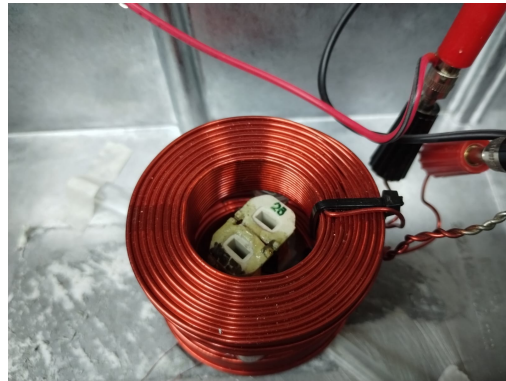


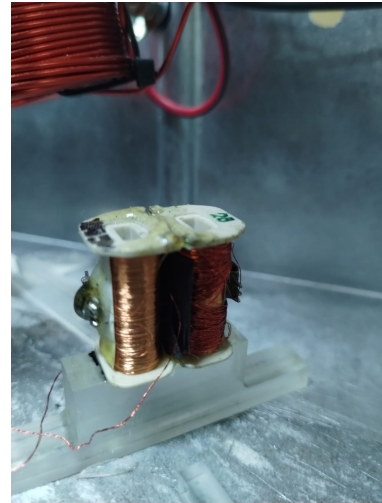
Figura 3.3: Muestra utilizada en el magnetómetro.

Se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM por sus siglas en inglés), el cual mide las propiedades magnéticas mediante el principio de inducción electromagnética. Este magnetómetro utiliza una bobina de Helmholtz, ilustrada en la Figura 3.4.c. Dicha bobina genera una región de campo magnético uniforme en su centro, asegurando que el flujo magnético en las bobinas de compensación y captadora (pick-up) sean iguales.

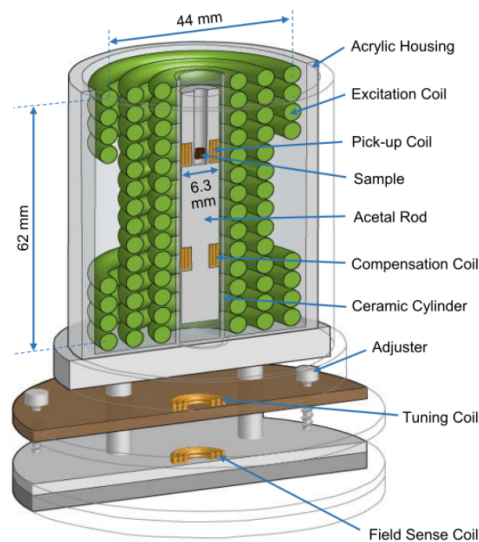
Estas bobinas se encuentran en serie, de tal manera que el voltaje de salida neto creado por el cambio del campo magnético en ausencia de una muestra es cero, en presencia de una muestra se detecta un voltaje, el cual es la diferencia que producen las bobinas entre el pick-up y la bobina de compensación, este voltaje es proporcional a la derivada temporal de la magnetización, con este valor podemos obtener un voltaje por efecto Faraday de inducción que es proporcional a la magnetización.



(a) Conjunto de Bobinas



(b) Bobina interior donde se inserta el portamuestras



(c) Esquema de la sección transversal del conjunto de bobinas diseñado para el *Hysteresis Loop Tracer* [42]

Figura 3.4: Magnetómetro VMS

### 3.3. Caracterización eléctrica

#### 3.3.1. Medición de la resistencia

En esta investigación, se implementaron dos enfoques para medir la resistencia eléctrica: el método de dos contactos y el método de cuatro contactos. Para obtener una mayor precisión en las mediciones se alternó constantemente la polaridad de la corriente continua aplicada al sistema [43–45]. En el contexto de este estudio, se alteró la polaridad cada 5 segundos y se configuró el programa *LabVIEW* para registrar la resistencia eléctrica a intervalos regulares de 0.5

segundos, proporcionando el promedio de las mediciones recolectadas durante ese periodo de tiempo.

Las conexiones eléctricas se hicieron con cables de Cobre con esmaltado fino, soldándolos directamente en la muestra y utilizando soldadura de indio, en algunas muestras, primero se tuvo que utilizar un contacto de oro de  $100nm$  a través del método de Sputtering debido a que el indio no lograba soldarse sobre la muestra, un diagrama de lo mencionado se puede observar en la Figura 3.5. Las conexiones utilizadas para el método de dos puntas fueron los contactos 1 y 2, mientras que para el método de Kelvin, se utilizaron los contactos 1-4.

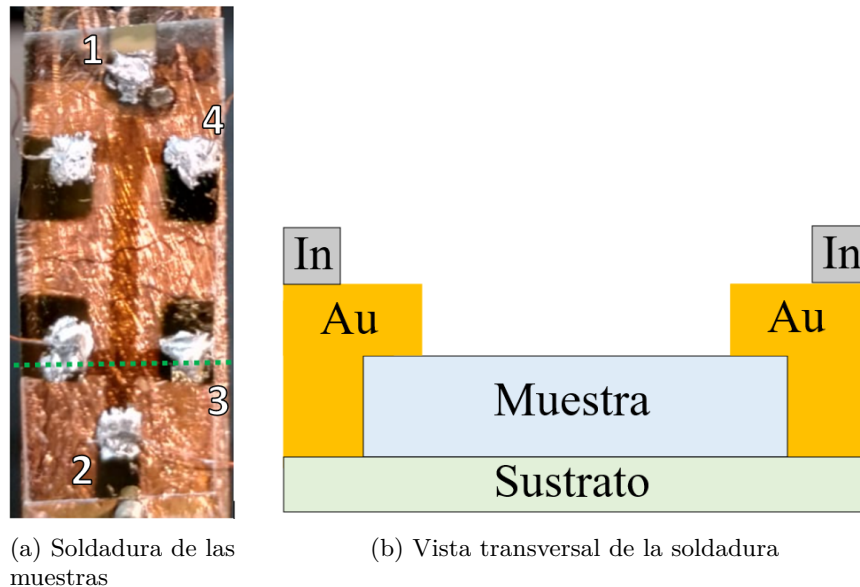


Figura 3.5: Conexiones eléctricas

Las conexiones de las muestras fueron extendidas a un cableado dentro de una cámara de vacío, cuyos extremos se dirigían a terminales de los sensores: *LIA (model SR830 DSP Locker Amplifier)* y a un picoamperímetro (*KEITHLEY 6487 Picoamperimeter/Voltmeter*). Estos aparatos a su vez se encuentran conectados por interfaz hacia un computador donde se realiza la toma de datos de las distintas lecturas de los múltiples instrumentos. La recopilación de los datos fueron realizadas a través del programa *LabVIEW*. Una vez asegurándose que las conexiones de las muestras estén correctas, se cerró la cámara y se realizó vacío en su interior. Las presiones alcanzadas en el interior de la cámara fueron alrededor de los  $10^{-6}mbar$ . Se realizaron estudios de comportamiento eléctrico midiendo la resistencia de las muestras mientras se alteraban algunos parámetros como: la temperatura o la presión de gas, contando con asistencia de una termocupla y un sensor de presión respectivamente.

### 3.3.2. Resistencia en función de la temperatura

Las pruebas eléctricas que implicaron variaciones de temperatura en las muestras, se realizaron utilizando una fuente de poder conectada a pasantes, estos se encontraban conectados a cables de pelillo de cobre que, a su vez, estaban unidos a los extremos de un soporte metálico que sostenía la muestra. Se utilizó una termocupla colocada en la parte inferior del soporte metálico, el cuál se empleó para medir con precisión la temperatura. La Figura 3.6 muestra un diagrama que ilustra esta posición.

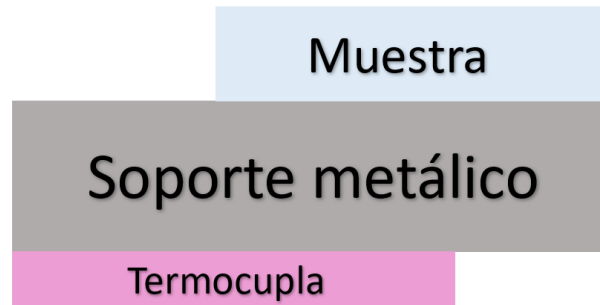


Figura 3.6: Diagrama lateral de la posición de la termocupla

Tras alcanzar condiciones de vacío apropiadas, la fuente de poder se ajustó a  $5V$  para que, mediante el efecto Joule, aumente gradualmente la temperatura, hasta alcanzar un rango entre  $119^{\circ}C$  y  $130^{\circ}C$ , proceso que se extendió por un lapso de aproximadamente 2 o 3 horas. Estos valores se seleccionaron cuidadosamente para evitar daños en las soldaduras de indio.

Una vez alcanzado el límite térmico deseado, la fuente de poder se desconectó para iniciar el descenso de la temperatura. Por su contraparte, para alcanzar bajas temperaturas, en el mismo equipo, se utilizó nitrógeno líquido para alcanzar temperaturas cercanas a  $-150^{\circ}C$  para luego termalizar a temperatura ambiente.

### 3.3.3. Resistencia eléctrica en función de la presión

La cámara de vacío empleada para las mediciones de resistencia eléctrica estaba equipada con dos válvulas que permitían regular la presión interna, una de estas válvulas correspondía a una válvula de aguja, la cual permitía la introducción regulada de un gas deseado, mientras que la otra se encontraba conectada a la bomba turbomolecular y mecánica, permitiendo así la extracción del gas.

Cuando se alcanzaba presión interna deseada, en este caso una presión de  $10^{-6}mbar$ , ambas válvulas se manipulaban con el propósito de variar la presión dentro de la cámara, aumentando la magnitud en un orden de magnitud ( $10^{-5}mbar$ ,  $10^{-4}mbar$ ...) hasta alcanzar la presión ambiental. Cada cambio de

presión se mantenía durante unos minutos mientras se registraba la resistencia eléctrica del material. Estas mediciones se replicaron mediante la introducción de aire y etanol.

## 3.4. Caracterización morfológica

### 3.4.1. Microscopio de fuerza atómica (AFM)

Se analizó la morfología de distintas muestras utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés). Este dispositivo emplea una sonda extremadamente fina, llamada punta, montada sobre un dispositivo conocido como cantilever, esta punta realiza un barrido por la superficie de la muestra, sufriendo deformaciones debido a las fuerzas interatómicas. Se hace reflejar un haz de láser sobre el cantilever, el cual se desvía en respuesta de estas interacciones, alterando la dirección del haz reflejado. El haz modificado llega a un fotodetector de cuatro secciones, tal como se muestra en la Figura 3.7. La diferencia de señal entre las secciones superior e inferior muestra los cambios de altura de la muestra, generando un perfil topográfico, mientras que la diferencia entre las secciones izquierda y derecha proporcionan información sobre la torsión del cantilever. [46]

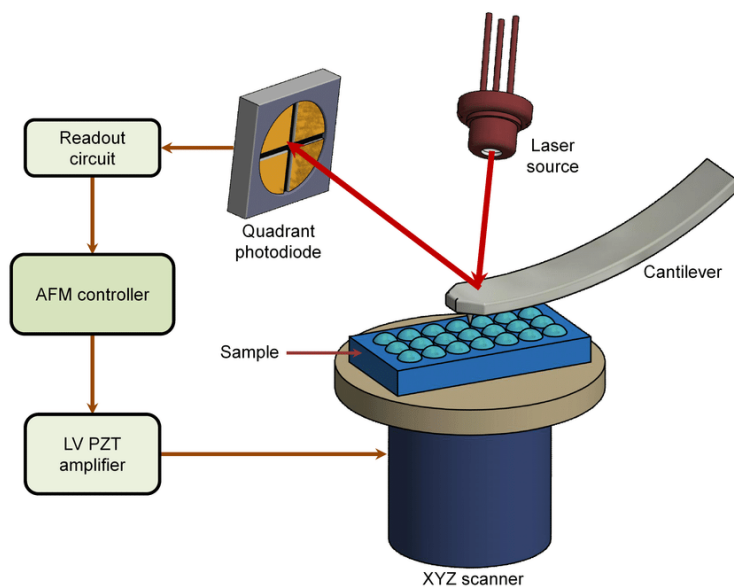


Figura 3.7: Esquema del principio del AFM [47]

### 3.4.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es un tipo específico de microscopio que emplea haces de electrones en lugar de luz, como

ocurre en los microscopios ópticos. Esta tecnología permite obtener imágenes de alta resolución de superficies, gracias a la interacción entre los electrones y la muestra.

Su funcionamiento se asemeja al de una fotocopiadora: los haces de electrones se emiten desde la parte superior del microscopio hacia la muestra. Durante este proceso, los electrones interactúan con la materia, formando una estructura que se asemeja a una “gota”, representada en la Figura 3.8. Esta “gota” ilustra el recorrido seguido por los electrones al interactuar con la muestra. [48]

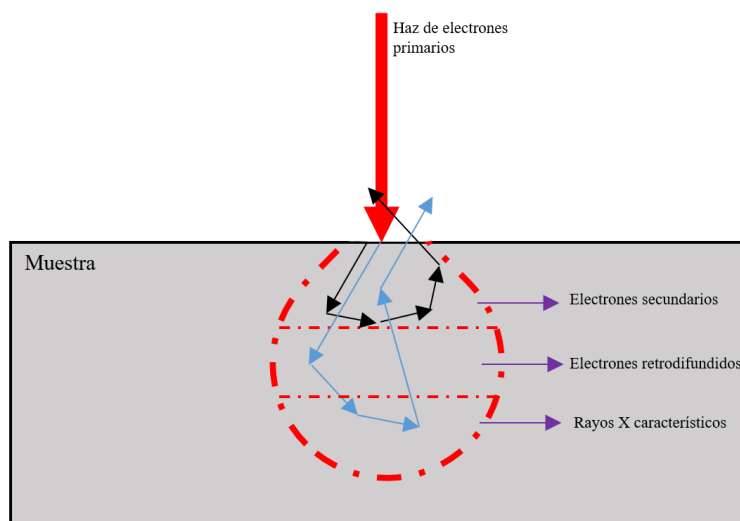


Figura 3.8: Recorrido del haz de electrones

En el primer sector del microscopio electrónico de barrido, se generan electrones secundarios, es decir, electrones arrancados de la superficie de un sólido. Estos electrones son recogidos por un detector especializado, compuesto por una jaula de Faraday, un centellador (un material que muestra luminiscencia cuando es atravesado por radiación ionizante como electrones, positrones o iones más pesados), un tubo de luz y un fotomultiplicador.

El detector opera generalmente en dos modos, siendo el más común el uso de una polarización (BIAS) de alrededor de 500V aplicada a la jaula de Faraday. Esta polarización permite desviar la trayectoria de los electrones secundarios emitidos por la muestra hacia el detector. El efecto de este BIAS se representa en la Figura. 3.9

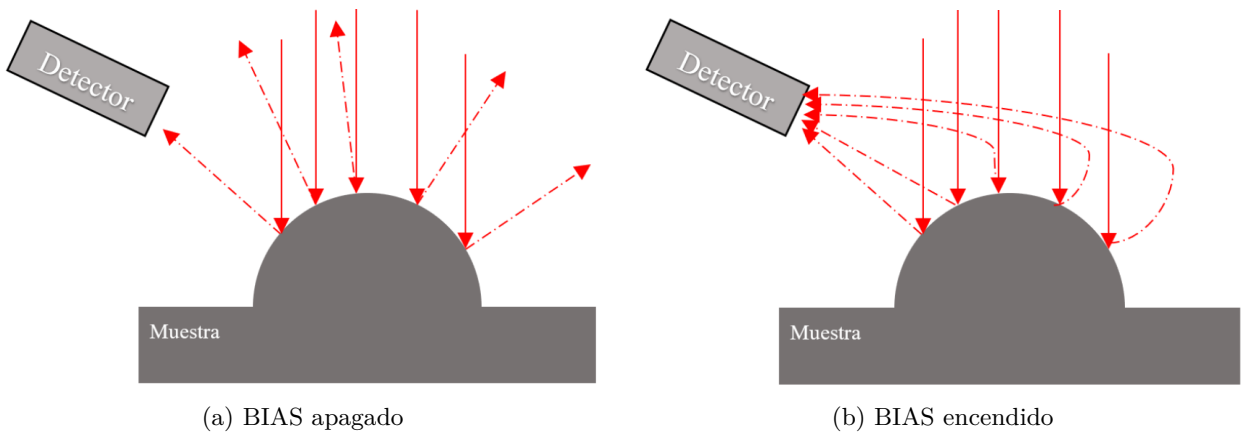


Figura 3.9: Trayectoria de los electrones secundarios

# Capítulo 4

## Resultados y análisis

En esta sección se exponen y analizan los resultados derivados del desarrollo de esta investigación. Se estructura en tres segmentos primordiales: La Sección 4.1 aborda un estudio minucioso de películas delgadas de cobalto y sus correspondientes óxidos. En la Sección 4.2, se procede a investigar la influencia del recubrimiento de nanopartículas de cobalto en los óxidos de cobre y su correlación con la resistencia eléctrica en relación a la temperatura. Por último, en la Sección 4.2.3 se presentan los hallazgos relativos a los sensores de gas fundamentados en los óxidos de cobre.

### 4.1. Películas delgadas de cobalto

Se fabricaron películas delgadas metálicas de cobalto de un espesor de  $10nm$  mediante el método de depósito físico de vapor, el cual se calibró mediante elipsometría. Estas películas fueron crecidas sobre mica moscovita a presiones cercanas a los  $5 \cdot 10^{-6}mbar$ . Tras la extracción de las muestras del sistema de evaporación, se sometieron a un proceso de oxidación y se llevaron a cabo las caracterizaciones elementales, empleando espectroscopía Raman y la espectroscopía Uv-Vis, y las caracterizaciones magnéticas y de transporte eléctrico para comprender las propiedades de estas películas delgadas.

El proceso de oxidación de estas películas se realizó en condiciones ambientales y con variadas temperaturas de horneado, específicamente seleccionando cuatro niveles de temperatura: oxidación a temperatura ambiente (RT),  $100^{\circ}C$ ,  $200^{\circ}C$ , y  $300^{\circ}C$ . Este proceso se llevó a cabo sobre un plato caliente durante un periodo de tiempo de 1 hora. El propósito central de esta sección es identificar y distinguir los tipos de óxido generados en el cobalto a diferentes temperaturas de oxidación.

### 4.1.1. Espectroscopía Raman del óxido de cobalto

Se realizó un estudio exhaustivo sobre la presencia de especies de óxido de cobalto sobre mica utilizando la técnica de espectroscopía Raman. Se fabricaron cuatro muestras de cobalto de  $10nm$  de espesor, las cuales fueron calentadas a las temperaturas de oxidación mencionadas anteriormente. En la Figura 4.1, se ilustra el nombre asignado a cada muestra como “F *Temperatura de oxidación* \_n”, donde “n” representa el número correspondiente a la medición del análisis elemental en diferentes secciones dentro de una misma muestra.

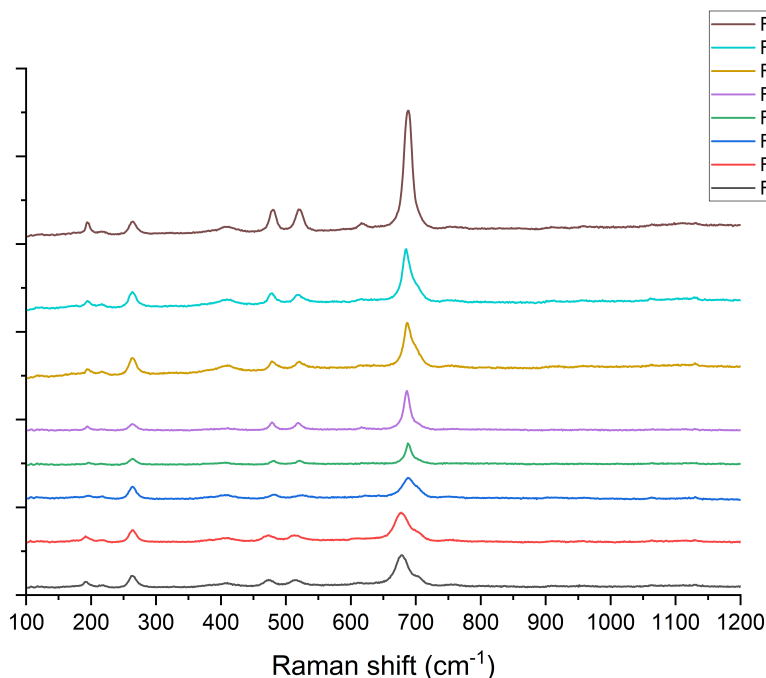


Figura 4.1: Espectro Raman de distintos óxidos de cobalto

El análisis revela la presencia del óxido de cobalto  $Co_3O_4$  en todas las muestras y en distintas áreas dentro de cada una. Cabe destacar que las mediciones *FRT\_01* y *FRT\_02* se llevaron a cabo poco después de la fabricación, a diferencia de la muestra *FRT\_03*, analizada semanas más tarde, lo cual explica el desplazamiento de  $12cm^{-1}$  hacia la derecha en esta última. Peck, T. [49] postula que este cambio es el resultado del aumento del tamaño del grano del óxido de cobalto.

En la Figura 4.2, se observa con mayor claridad las disparidades en los tamaños de los picos característicos del óxido  $Co_3O_4$ . Se aprecia que la muestra tratada a  $300^{\circ}C$  exhibe una presencia notablemente más marcada de este tipo de óxido, además, se aprecia un pequeño pico correspondiente al óxido cobaltoso  $CoO$ .

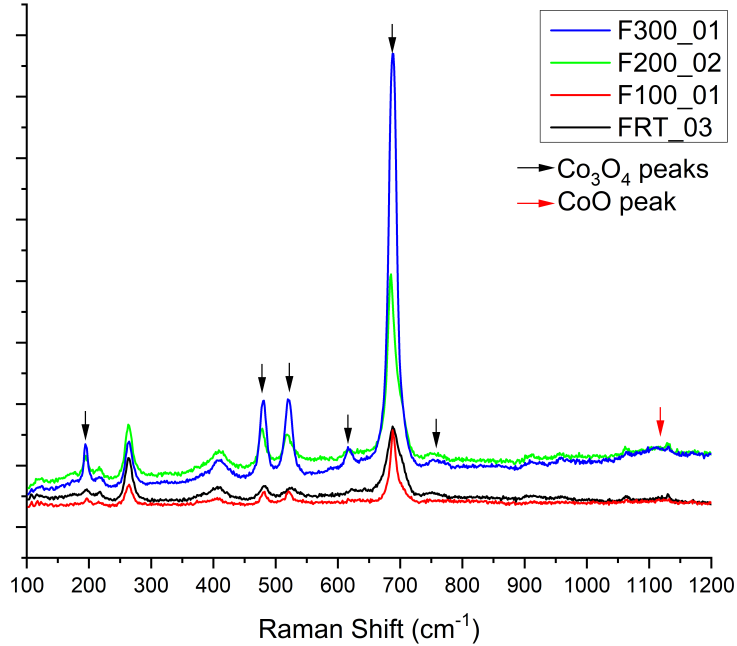
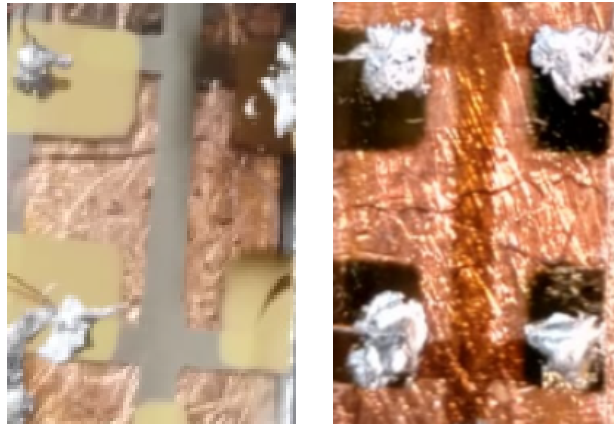


Figura 4.2: Espectro Raman de distintos óxidos de cobalto

#### 4.1.2. Espectrofotometría Uv-Vis

Con las mismas muestras empleadas en la espectroscopía Raman, de los óxidos de Cobalto sobre mica, se realizó un análisis espectrofotométrico enfocado específicamente en la absorbancia. Este método permite cuantificar la forma en que la película delgada absorbe la luz.

Una de las observaciones visuales realizadas fue el cambio de color en las muestras a medida que se incrementaba la temperatura de horneado. Este cambio se manifestaba en una transición de la muestra hacia una mayor opacidad y transparencia, es decir, la muestra oxidada a temperatura ambiente presentaba un color gris metálico, mientras que la muestra horneada a  $300^{\circ}\text{C}$  presentaba un color rojizo traslúcido. Los óxidos de cobalto tienen un color negro/grisáceo, por lo que el color rojizo es debido a que en películas delgadas el color del óxido puede variar según el grosor [50].



(a) Cobalto oxidado a temperatura ambiente (b) Cobalto horneado a 300 °C

Figura 4.3: Muestras de Cobalto oxidadas a distintas temperaturas, presentando un cambio de color en ellas

La Figura 4.4 muestra los espectros de absorbancia correspondientes a las muestras oxidadas a distintas temperaturas. Se destaca que la curva obtenida de la muestra horneada a  $300^{\circ}\text{C}$ , en contraste con las demás que muestra una estructura más uniforme, presenta una caída curvilínea. Al comparar los picos obtenidos de esta muestra, presentes en la Figura 4.5, con aquellos descritos en la literatura [51], se obtiene una diferencia inferior al 1 %, tal como se detalla en la Tabla 4.1.

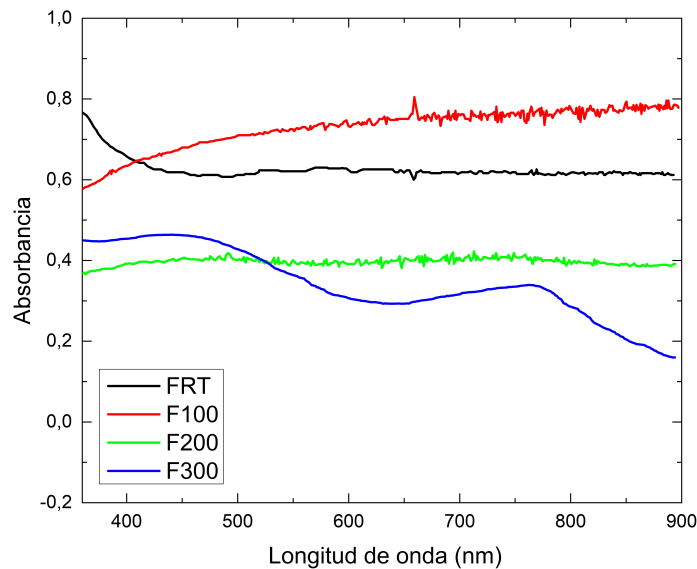


Figura 4.4: Espectros de absorbancia de las muestras horneadas a distintas temperaturas

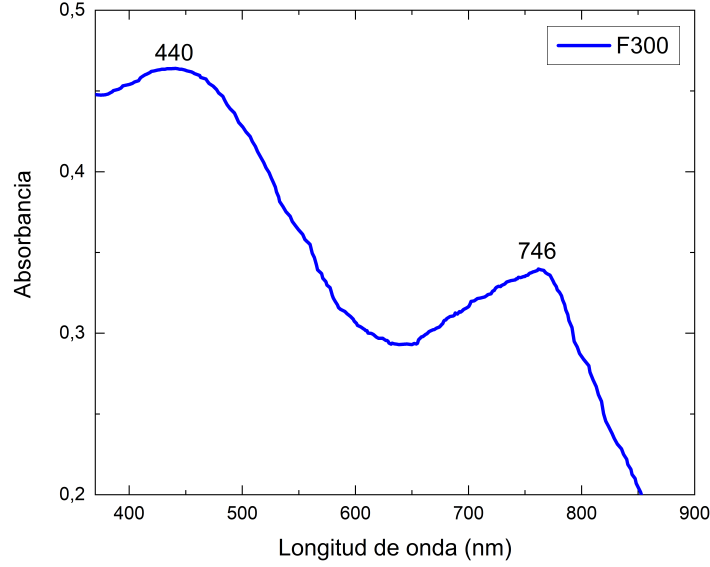


Figura 4.5: Espectro de absorción de la muestra horneada a 300 [°C]

Tabla 4.1: Peaks de las 2 regiones para  $Co_3O_4$

	F300 [nm]	$Co_3O_4$ [nm]	Diferencia
Peak 1	440	435	0.57 %
Peak 2	746	748	0.14 %

Ambos picos identificados corresponden a los procesos de transferencia al  $Co(II)$  y al  $Co(III)$  con oxígeno [51, 52]. Este hallazgo es un indicio significativo de la presencia del óxido de cobalto  $Co_3O_4$  en la muestra F300, respaldando la premisa previa de que el cobalto encontrado es un híbrido entre los óxidos  $Co(II)$  y  $Co(III)$ . Es bien sabido que este tipo de óxido es un material semiconductor, en específico del tipo p. La aplicación de esta técnica espectrofotométrica nos proporcionará información crucial para calcular la energía *bandgap*.

Para determinar los anchos de banda de estos dos procesos de transferencia se aplicó el método Tauc. Según lo reportado en la literatura [52–54], la primera región energética (representada por  $E_g$ ) se atribuye a la transición de carga entre los estados ( $O^{2-}$  y  $Co^{2+}$ ), mientras que la segunda región energética (la sub-banda), descrita por la energía  $E_{sub}$ , corresponde a la transición de carga entre los estados ( $O^{2-}$  y  $Co^{3+}$ ).

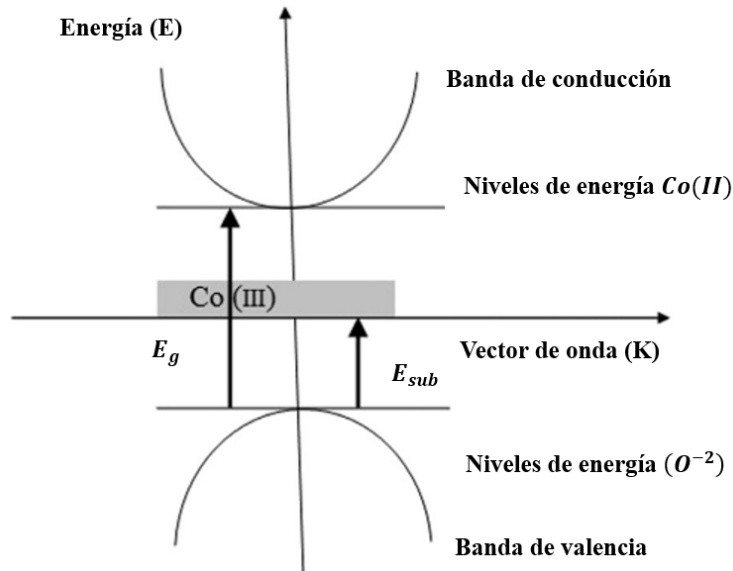


Figura 4.6: Representación esquemática de la estructura de banda del  $Co_3O_4$  [55]

La energía  $E_g$  se asocia con la energía de la banda prohibida, mientras que la energía  $E_{sub}$ , está vinculada a la existencia de una sub-banda dentro de la banda prohibida debido a la presencia de centros de  $Co^{3+}$ . La existencia de estas dos energías de banda puede explicarse por la estructura de banda ilustrada en la Figura 4.6. [55]

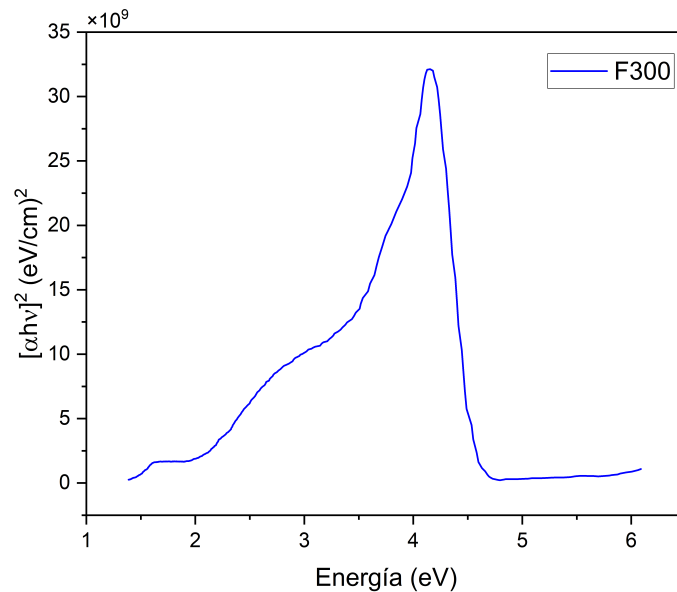


Figura 4.7: Método Tauc aplicado a la muestra F300

La Figura 4.7 presenta la gráfica obtenida al aplicar el método Tauc a la

curva de absorbancia de la muestra horneada a  $300^{\circ}C$ . Si nos enfocamos en el rango de energía entre  $1.4 - 3.0eV$  (tal como se puede apreciar en las Figura 4.8), obtenemos energías de banda  $E_{sub} \approx 1.45eV$  y  $E_g \approx 1.94eV$ , lo cual si es comparado con algunos valores presentes en la literatura [51, 53] de la Tabla 4.2, obtenemos una diferencia menor al 2%. Por otra parte, la energía de ancho de banda en la literatura nos muestra que la fase más estable del óxido de cobalto  $Co_3O_4$  se presenta en un rango entre  $1.48 - 2.19eV$ . [56, 57]

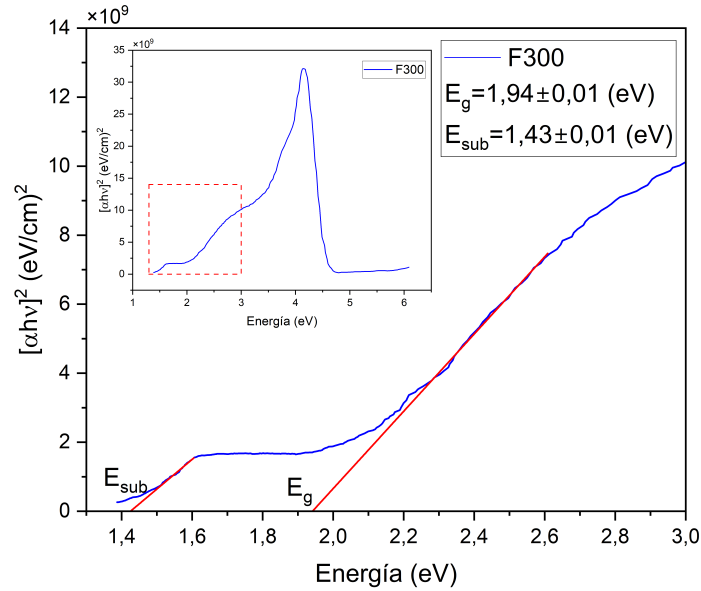


Figura 4.8: Magnificación de la zona encerrada en rojo, junto a las rectas para calcular el ancho de banda de cada una de las regiones energéticas

Tabla 4.2: Energías de ancho de banda para nanopartículas de  $Co_3O_4$

	$E_{sub}(eV)$	$E_g(eV)$
F300	1.43	1.94
$Co_3O_4$ [53]	1.48	1.98
Diferencia	1.74 %	1.02 %

### 4.1.3. Respuesta magnética de películas delgadas de óxido de cobalto

Los estudios de la respuesta magnética de las películas delgadas de óxido de cobalto, particularmente el análisis del ciclo de histéresis, se presentan a continuación. Los resultados correspondientes se presentan en la Figura 4.9 y

en la Tabla 4.3.

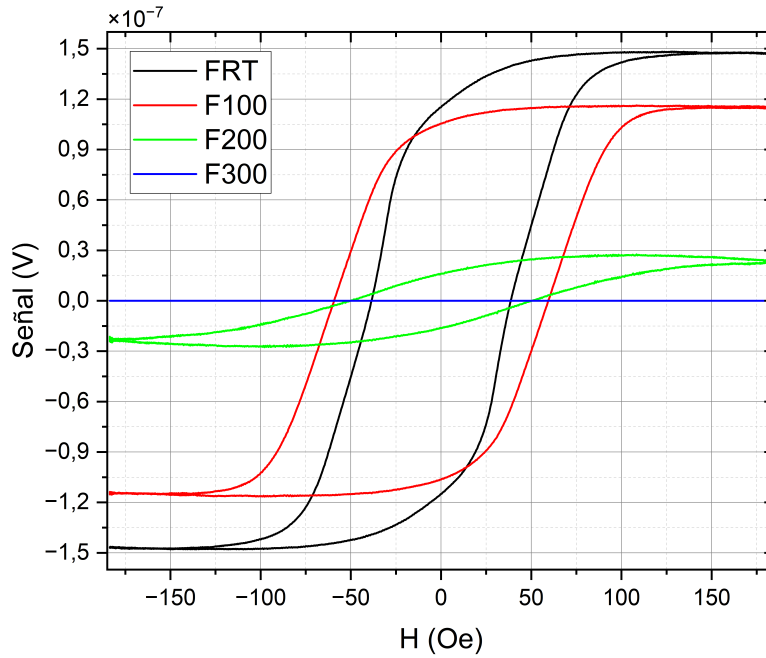


Figura 4.9: Ciclo de histéresis del conjunto de muestras

Tabla 4.3: Puntos críticos ciclo de histéresis

	$H_s [Oe]$	$M_s (\times 10^{-7})$	$M_r (\times 10^{-7})$	$H_c [Oe]$
FRT	138.46	1.47	1.15	-38.52
F100	134.78	1.15	1.05	-59.29
F200	182.64	2.54	0.16	-50.38
F300	-	-	-	-

Se observa que a medida que la temperatura de horneado aumenta, el valor de la magnetización disminuye progresivamente, llegando a ser indetectable por nuestro equipo, considerando un valor nulo de magnetización para el caso de la muestra tratada a  $300^\circ C$ . La observación del ciclo de histéresis de las distintas muestras se alinea con la naturaleza magnética del cobalto metálico, en contraste con su óxido  $Co_3O_4$ , el cual se corresponde con un material paramagnético [58]. Los resultados obtenidos en este estudio están en consonancia con lo establecido en la literatura [59], a medida que la concentración de  $Co_3O_4$  aumenta, la magnetización de saturación tiende a disminuir.

#### 4.1.4. Transporte eléctrico

Para las pruebas de transporte eléctrico, se procedió al crecimiento de películas delgadas sobre mica utilizando la máscara previamente descrita en la Figura 3.2.a. Se llevó a cabo pruebas con muestras oxidadas: una a temperatura ambiente y otra tratada a  $300^{\circ}\text{C}$ . Se decidió proceder únicamente con estas temperaturas de horneado debido a que a  $300^{\circ}\text{C}$  se obtiene favorablemente el óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , y así poder contrastarlo con la parte de metálica de la muestra oxidada a temperatura ambiente.

Las Figuras 4.10.a y 4.10.b exhiben los resultados de la resistencia eléctrica en relación con el potencial aplicado en cada muestra. Se aprecia que la resistencia no experimenta variaciones en función del voltaje aplicado. La Tabla 4.4 presenta los resultados de la resistencia eléctrica y la resistividad obtenida.

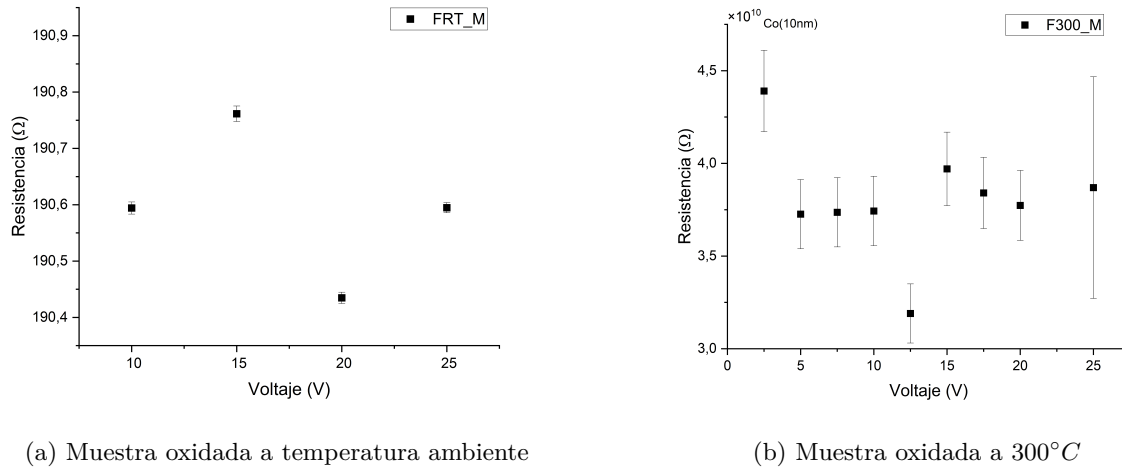


Figura 4.10: Resistencia eléctrica en función del potencial aplicado

Tabla 4.4: Resistencia y resistividad de las muestras de cobalto

	Resistencia ( $\Omega$ )	Resistividad $\rho$
FRT_M	$190.62 \pm 0.15$	$(15.83 \pm 0.01) \cdot 10^{-8}$
F300_M	$(3.8 \pm 0.52) \cdot 10^{10}$	$31.67 \pm 4.33$

#### 4.1.5. Magnetorresistencia: Resistencia eléctrica en función del campo magnético

Mientras se realizaban las mediciones de resistencia eléctrica de las muestras anteriormente mencionadas, se aplicó un campo magnético perpendicular a la superficie. Este campo se incrementó de manera gradual hasta alcanzar el límite máximo que el equipo podía generar sin dañarse, y luego se redujo abruptamente

hasta llegar a un valor nulo.

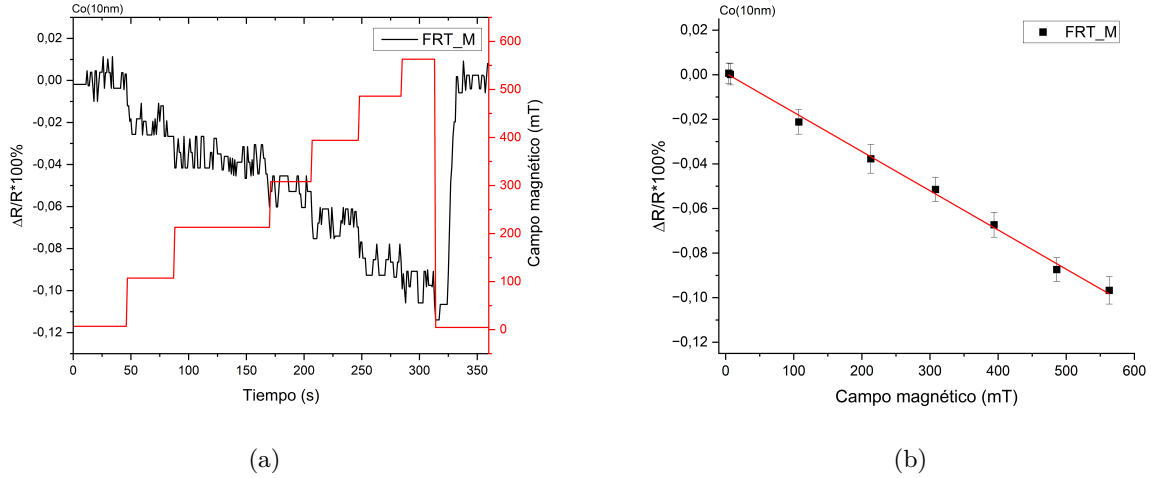


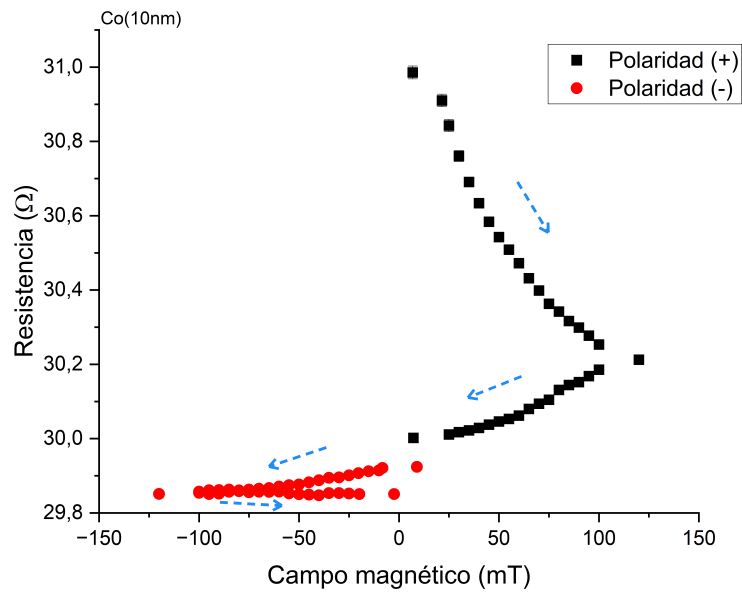
Figura 4.11: Cambio relativo en la resistencia eléctrica en función del campo magnético de la muestra de Co(10nm) oxidada a temperatura ambiental

La medición de la magnetorresistencia en la muestra oxidada a temperatura ambiente se presenta en la Figura 4.11.a. Se observa que a medida que el campo magnético aumenta, la resistencia eléctrica disminuye, lo que resulta en una magnetorresistencia negativa, comportamiento respaldado por un trabajo publicado en 1995 [60]. Para analizar dicha conducta, se llevó a cabo una regresión lineal con una alta precisión de ajuste de  $R^2 = 99.76\%$ , obteniendo la siguiente razón de cambio:

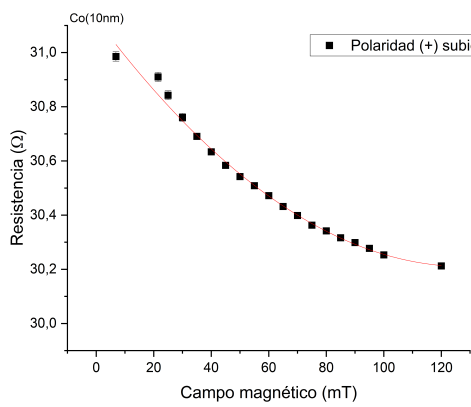
$$\frac{\Delta R(B) - \Delta R(0)}{\Delta R(0)} \cdot 100\% = [(-1.76 \pm 0.03)B + 7.08] \cdot 10^{-4}\% \quad (4.1)$$

Se presentaron inconvenientes con los contactos de la muestra  $FRT\_M$ , lo que requirió realizar la soldadura de uno de los cables, generando así una nueva medición de la resistencia de la muestra, que mostró un cambio significativo con un valor obtenido de  $R = (30.99 \pm 0.17)\Omega$ .

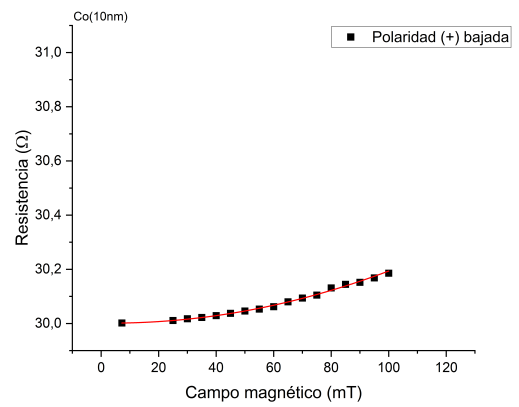
Con el nuevo valor de la resistencia eléctrica, se llevó a cabo un experimento similar al anterior mencionado, pero con variaciones en la forma de aplicar el campo magnético. Se incrementó gradualmente hasta alcanzar un campo magnético de  $120mT$ , y luego se redujo gradualmente a cero. Posteriormente, se invirtió la polaridad de los electroimanes, aumentando el valor del campo a  $-120mT$  y luego reduciéndolo nuevamente a cero. Estos resultados se presentan en la Figura 4.12.a.



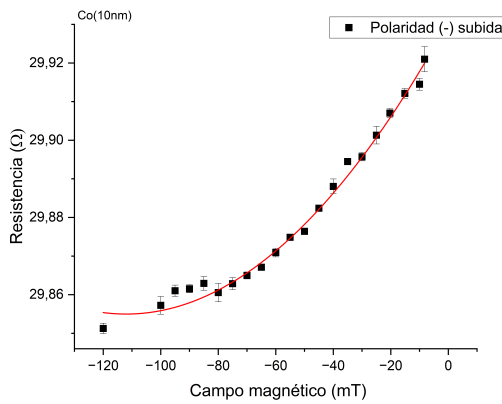
(a) Recorrido completo



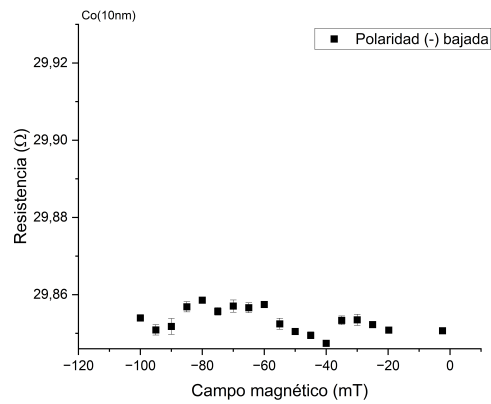
(b) Polaridad positiva subida



(c) Polaridad positiva bajada



(d) Polaridad negativa subida



(e) Polaridad negativa bajada

Figura 4.12: Resistencia eléctrica en función del campo magnético para la muestra Co(10nm) oxidada a temperatura ambiente

Se llevó a cabo una separación entre las secciones de subida y bajada del campo magnético para realizar un análisis detallado, como se muestra en la Figura 4.12. Se evidenció una relación cuadrática entre el campo magnético y la resistencia eléctrica, los cuales se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: Función de la resistencia en función del campo magnético

	Resistencia	Regresión $R^2$
$R_{+s}$	$5.53 \cdot 10^{-11} B^2 - 0.01 \cdot 10^{-3} B + 31.13 \pm 0.02$	99.65 %
$R_{+b}$	$(2.06 \pm 0.01) \cdot 10^{-11} B^2 - (1.39 \pm 0.91) \cdot 10^{-10} B + 30.00$	99.56 %
$R_{-s}$	$(6.03 \pm 0.57) \cdot 10^{-12} B^2 + (1.35 \pm 0.07) \cdot 10^{-9} B + 29.93$	98.23 %
$R_{-b}$	-	-

Los datos obtenidos de la medición de la magnetorresistencia en la muestra tratada a  $300^\circ C$ , llevando al equipo que generaba campo magnético al límite sin dañarse, se presenta en la Figura 4.13. Se observa que no hay una relación clara entre el campo magnético aplicado y la resistencia eléctrica de la muestra. Este hallazgo se sustenta en la naturaleza paramagnética del óxido de cobalto  $Co_3O_4$  en comparación con su contraparte metálica, donde la respuesta ante el campo magnético difiere notablemente. Esto puede respaldarse también con los hallazgos obtenidos del ciclo de histéresis de la Sección 4.1.3.

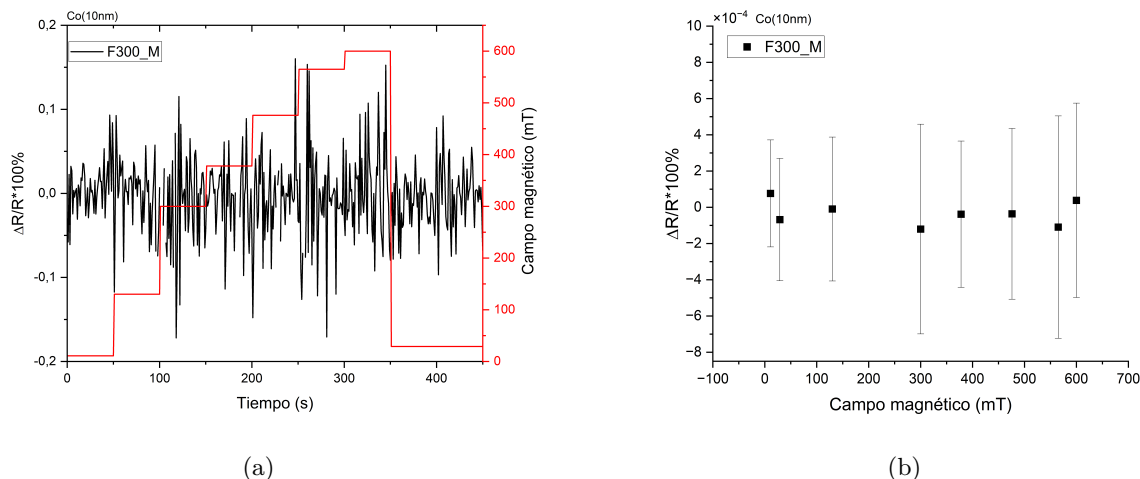


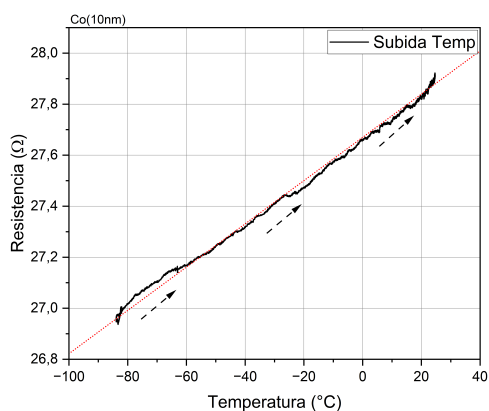
Figura 4.13: Cambio relativo de la resistencia eléctrica en función del campo magnético para la muestra Co(10nm) oxidada a 300degreeC, F300\_M

#### 4.1.6. Resistencia eléctrica en función de la temperatura

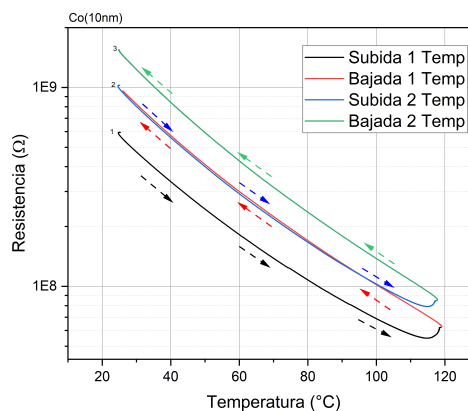
Es conocido que la dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura muestra comportamientos distintos en metales conductores y semiconductores.

En los materiales conductores, el aumento de la temperatura provoca que aumente la probabilidad de colisión entre los electrones y los iones, resultando un incremento de la resistencia eléctrica. Por otro lado, en los materiales semiconductores, un incremento en la temperatura aumenta la cantidad de portadores de cargas libres, lo que se refleja en la disminución de la resistencia eléctrica.

Considerando lo anterior, la muestra oxidada a temperatura ambiente se sometió, bajo presiones de vacío de  $10^{-5} \text{ mbar}$ , a un calentamiento gradual desde  $-82^\circ\text{C}$ , hasta temperatura ambiente durante una noche, debido a que presenta una mayor concentración de cobalto metálico. Los resultados se exhiben en la Figura 4.14.a. En este caso, se observa un incremento lineal de la resistencia eléctrica en función de la temperatura. Al realizarse una regresión lineal, se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2 = 99.70\%$ .



(a) Muestra oxidada a temperatura ambiente



(b) Muestra oxidada a  $300^\circ\text{C}$

Figura 4.14: Resistencia eléctrica en función de la temperatura Co(10nm)

Por el contrario, en la muestra con mayor porcentaje de óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se llevó a cabo el experimento llevando la muestra a temperaturas cercanas a los  $125^\circ\text{C}$ . Se escogió este límite ya que si la temperatura se aumenta demasiado, podría afectar las conexiones de indio del sistema, debido a que su punto de fusión se encuentra a los  $156^\circ\text{C}$ . En la curva de resistencia eléctrica en función de la temperatura, presente en la Figura 4.14.b, se identifica una curva leve en el aumento de la resistencia alrededor de los  $120^\circ\text{C}$ .

El incremento de la resistencia eléctrica al repetir el proceso de temperatura puede atribuirse a diversas causas, principalmente relacionadas al estrés de tensión generado en el cobalto durante dicho proceso [61]. Es importante destacar que, en el contexto de las películas delgadas de cobalto, el tramo de descenso de temperatura de un proceso coincide con el tramo de ascenso del siguiente proceso.

Se realizó el ajuste de curva discutido en la Sección 4.2.2, separando las curvas de subida y de bajada, obtenemos las curvas de la Figura 4.15. Obteniéndose

para cada una de las curvas una precisión superior al 99.95 %, lo que implica que la película delgada corresponde a un semiconductor.

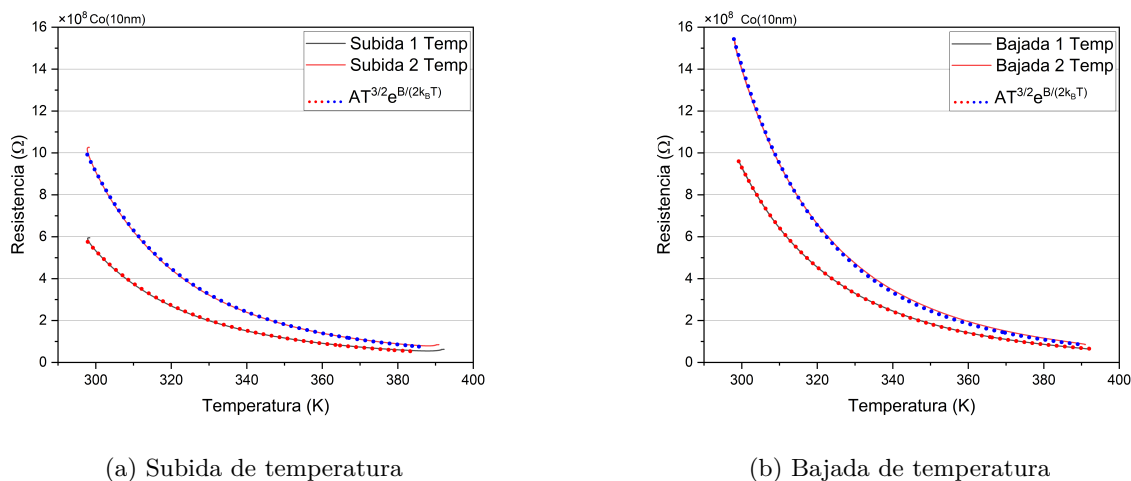


Figura 4.15: Ajuste de la resistencia eléctrica en función de la temperatura Co(10nm) oxidado a 300°C

Como podemos observar de la Tabla 4.6, el parámetro  $A$  disminuye entre el proceso de subida y el de bajada de temperatura. Esto puede deberse a los cambios morfológicos de la muestra provocados por la tensión de estrés y la difusión de los materiales en las conexiones. Por otro lado, el parámetro  $B$ , correspondiente al doble de la energía de activación, aumenta en dichos procesos. Este incremento en la energía de activación no se comprende completamente por los científicos. Una de las teorías discutidas es que durante el proceso de aumento de temperatura, al suministrar energía térmica, se reduce la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción, lo que permite a los portadores de carga requerir menos energía para saltar de una banda a otra.

Tabla 4.6: Parámetros del ajuste del semiconductor para Co(10nm) oxidada a 300°C

	Co(10nm) ( $Co_3O_4$ )		
	$A$	$B[eV]$	$R^2$
S1	0.49	0.63	99.97 %
B1	0.41	0.67	99.998 %
S2	0.44	0.67	99.97 %
B2	0.26	0.72	99.95 %

## 4.2. Películas de cobre decorados con nanopartículas de Cobalto

En esta sección se realiza el estudio de películas delgadas de óxido de cobre con un espesor de  $20\text{nm}$ , la cuál fue fabricada oxidando una película delgada de Cobre sobre mica a  $300^\circ\text{C}$  por un periodo de tres horas, a las cuales se le depositó películas delgadas de cobalto de  $2\text{nm}$ ,  $1\text{nm}$  y  $0.5\text{nm}$ , que fueron posteriormente oxidadas a la misma temperatura por el mismo periodo de tiempo.

La decisión de oxidar la película de cobre antes de evaporar las películas de cobalto se tomó debido a la observación de que la presencia del cobalto (particularmente en capas de  $2\text{nm}$ ) impedía la esperada oxidación del cobre. Esta capa de Cobalto actuaba como una barrera que limitaba la reacción completa del oxígeno con el cobre.

### 4.2.1. Morfología

Se llevó a cabo la caracterización morfológica de las muestras mediante el empleo del microscopio de fuerza atómica (AFM) de cobre decorado con nanopartículas de cobalto, las cuáles se presentan en las Figuras 4.16 a 4.18. Estas imágenes fueron tomadas después de las mediciones de resistencia en función de la temperatura y de la medición de la resistencia en función de la presión de gas.

Es relevante señalar que en todas las muestras el cobalto se depositó en la configuración de islas, siguiendo el modo de crecimiento Volmer-Weber con dimensiones uniformes a lo largo de toda la superficie. Se observa que las distancias entre las islas disminuyen a medida que aumenta el espesor de la película de cobalto depositada. En particular, se logra una película delgada al depositar  $2\text{nm}$ ; islas notoriamente separadas al depositar  $0.5\text{nm}$ ; y un punto intermedio al depositar  $1\text{nm}$ .

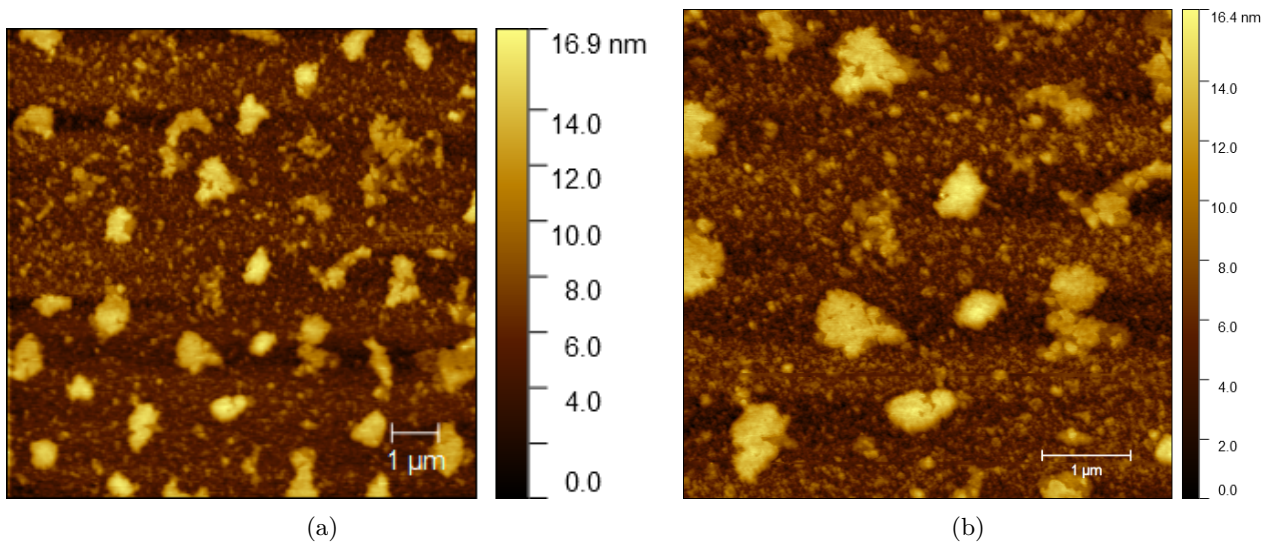


Figura 4.16: Imágenes AFM de la muestra Cu(20nm)/Co(0.5nm)

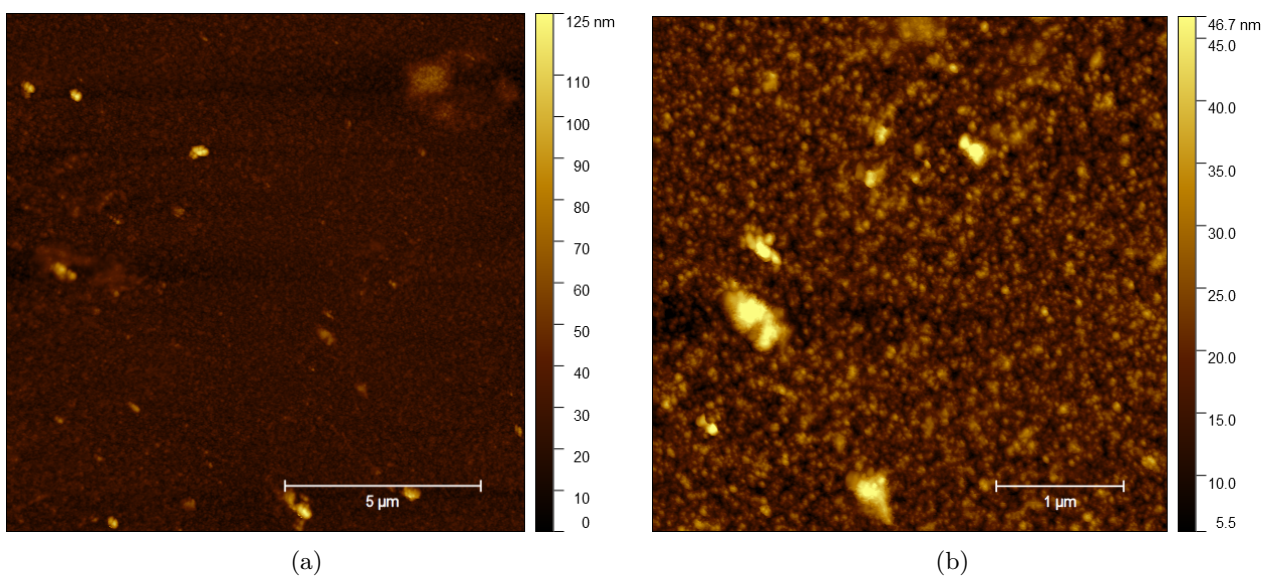


Figura 4.17: Imágenes AFM de la muestra Cu(20nm)/Co(1nm)

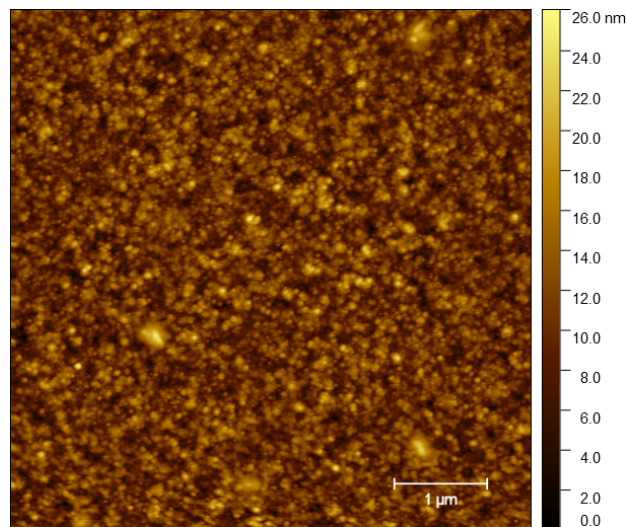


Figura 4.18: Imagen AFM de la muestra Cu(20nm)/Co(2nm)

## 4.2.2. Resistencia eléctrica en función de la temperatura

La prueba de la resistencia eléctrica en función de la temperatura se llevó a cabo considerando que tanto el óxido de cobre ( $CuO$ ) como el óxido de cobalto ( $Co_3O_4$ ) actúan como semiconductores. El experimento consistió en incrementar gradualmente la temperatura, alcanzando un máximo de  $120^{\circ}C$ .

La literatura describe un proceso irreversible que ocurre en bicapas de cobre-cobalto [62], lo que resulta en un incremento de la resistencia después de un ciclo de calentamiento de las muestras. Este fenómeno se debe al estrés de tensión generado entre ambas capas durante este proceso, lo que provoca la difusión entre estos materiales. Por consiguiente, se esperaba observar un cambio en la resistencia entre los diferentes procesos de temperatura.

### 4.2.2.1. Cu(20nm)/Co(2nm)

La primera muestra en fabricarse y en realizar la prueba con respecto a la temperatura fue la que contenía  $2nm$  de cobalto. Se realizaron 3 procesos de aumento y disminución de temperatura de manera consecutiva, tal como se muestra en la Figura 4.19. Al igual que en la Figura 4.14.b, existe un aumento en la resistencia eléctrica después de cada proceso de temperatura.

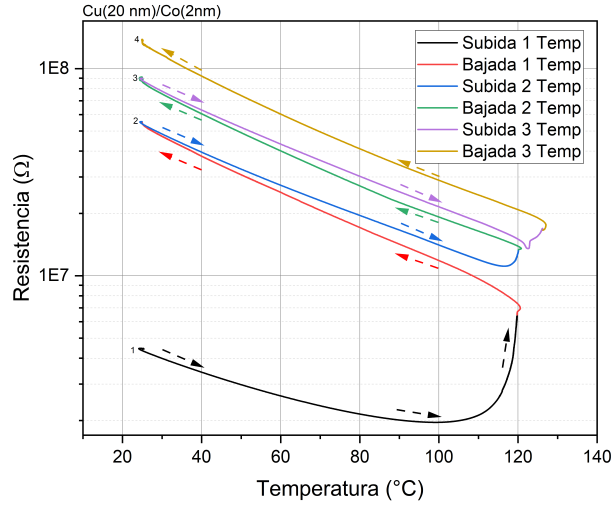


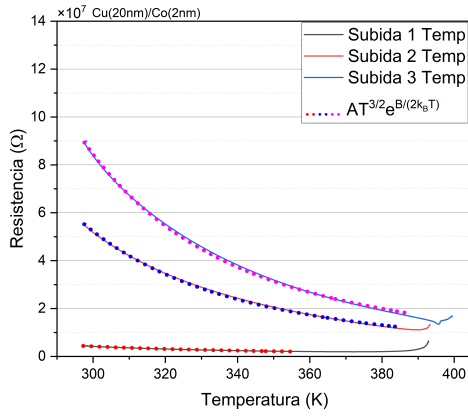
Figura 4.19: Resistencia eléctrica en función de la temperatura Cu(20nm)/Co(2nm)

La razón de la resistencia eléctrica entre cada uno de los procesos a temperatura ambiente se presenta en la Tabla 4.7, a medida que realizamos los procesos esta razón disminuye, por lo que si realizamos este proceso varias veces alcanzará una resistencia límite, lo que su confirmación queda para trabajo futuro para complementar esta investigación.

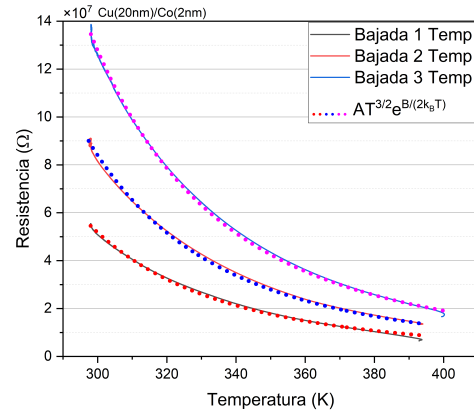
Tabla 4.7: Razón entre las resistencias previas y posteriores a cada uno de los procesos de temperatura

Procesos	$R_{previa}(\Omega)$	$R_{posterior}(\Omega)$	$R_{previa}/R_{posterior}$
1 $\rightarrow$ 2	$4.46 \cdot 10^6$	$5.47 \cdot 10^7$	12.26
2 $\rightarrow$ 3	$5.47 \cdot 10^7$	$8.91 \cdot 10^7$	1.63
3 $\rightarrow$ 4	$8.91 \cdot 10^7$	$1.35 \cdot 10^8$	1.51

Las curvas de resistencia en función de la temperatura presenta el comportamiento del ajuste del semiconductor, los cuales se encuentran en presentes en la Figura 4.20 y los parámetros se encuentran presentes en la Tabla 4.8. Al igual que la muestra de Co(10nm) oxidada a  $300^{\circ}C$ , el parámetro  $A$  disminuye entre cada uno de los procesos mientras que la energía de activación ( $B/2$ ) aumenta.



(a) Subida de temperatura



(b) Bajada de temperatura

Figura 4.20: Resistencia eléctrica en función de la temperatura Cu(20nm)/Co(2nm)

El parámetro  $A$  es una constante intrínseca de la muestra, que depende de la concentración de portadores de carga, su movilidad y la estructura cristalina del material. Al aumentar la temperatura, se producen cambios estructurales debido a la tensión de estrés en el cobalto y la difusión entre los materiales presentes en la muestra, incluyendo el indio y el oro utilizados para las conexiones, por lo que provoca este cambio en el valor de esta constante.

En cuanto a la energía de activación, el suministro de energía térmica al sistema reduce la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción, lo que disminuye la energía de activación necesaria durante el aumento de temperatura. En contraste, al reducir la temperatura le estamos quitando energía térmica al sistema, por lo que se requiere una mayor energía de activación para superar el umbral debido a la ampliación de esta brecha.

Este razonamiento es similar para las muestras que presenten 1 y 0.5 nanómetros de cobalto, por lo que en las Secciones 4.2.2.2 y 4.2.2.3 se presentarán los resultados de dichas investigaciones.

Tabla 4.8: Parámetros del ajuste del semiconductor para Cu(20nm)/Co(2nm)

Cu(20nm)/Co(2nm)			
	A	B[eV]	R <sup>2</sup>
S1	1.62	0.32	99.88 %
B1	1.06	0.47	99.73 %
S2	2.60	0.43	99.92 %
B2	1.43	0.48	98.83 %
S3	3.20	0.44	99.92 %
B3	2.19	0.48	99.70 %

#### 4.2.2.2. Cu(20nm)/Co(1nm)

La Figura 4.21 muestra la resistencia eléctrica en función de la temperatura. La razón de cambio de la resistencia eléctrica previa y posterior al proceso de calentamiento es de  $R_{previa}/R_{posterior} = 27.59$ . Al igual que la muestra que presentaba 2nm de cobalto, el cambio de la resistencia es superior a un orden de magnitud.

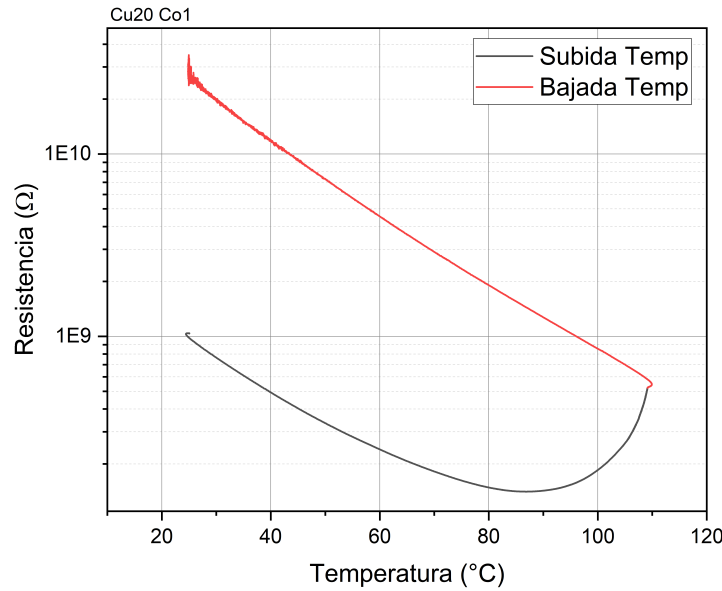
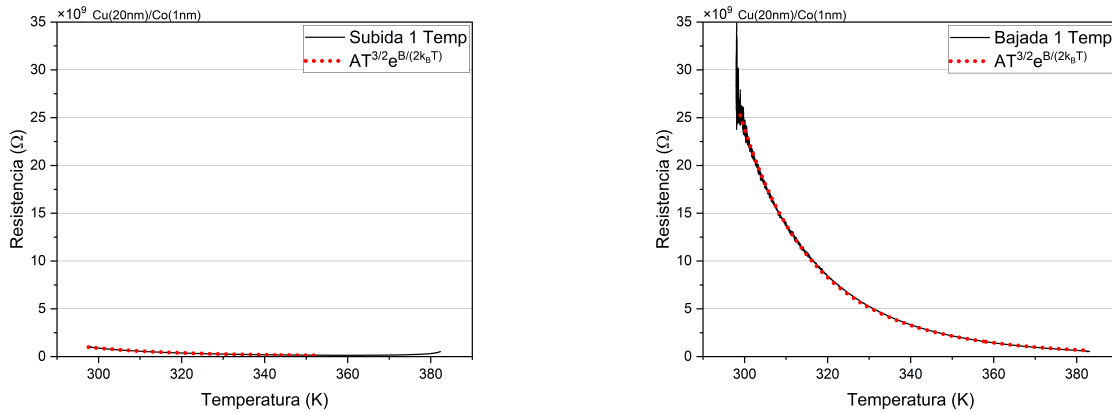


Figura 4.21: Resistencia eléctrica en función de la temperatura- Cu(20nm)/Co(1nm)

La Figura 4.22 presenta los ajustes de curva para los procesos de subida y bajada de temperatura, en la Tabla 4.9 se presentan los parámetros de estos ajustes. Al comparar estos resultados con la muestra de 2nm de cobalto, pode-

mos notar que la constante  $A$  disminuye, mientras que la energía de activación aumenta aproximadamente al doble.



(a) Cu(20nm)/Co(1nm) Subida

(b) Cu(20nm)/Co(1nm) Bajada

Figura 4.22: Resistencia eléctrica en función de la Temperatura

Tabla 4.9: Parámetros del ajuste del semiconductor para Cu(20nm)/Co(1nm)

Cu(20nm)/Co(1nm)			
	$A$	$B[eV]$	$R^2$
S1	0.06	0.77	99.75 %
B1	0.04	0.95	99.97 %

#### 4.2.2.3. Cu(20nm)/Co(0.5nm)

Con la muestra que poseía  $0.5nm$  de cobalto se realizó la misma prueba, en donde podemos notar que, a diferencia de las anteriores, la resistencia en este caso no varió demasiado. La Figura 4.23 presenta la gráfica de resistencia eléctrica en función de la temperatura, donde, en efecto, es posible observar que existe demasiado ruido a temperatura ambiente y a medida que va aumentando. Esto debido a que el equipo no lograba detectar corrientes por debajo de los  $2pA$ , pero, a medida que aumentaba la temperatura, se logró detectar la resistencia con mayor precisión.

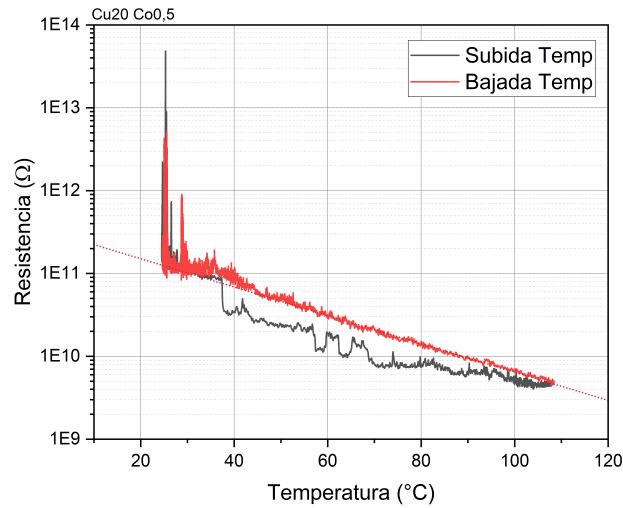


Figura 4.23: Resistencia eléctrica en función de la Temperatura Cu(20nm)/Co(0.5nm)

En este caso, el valor de la energía de activación es similar a la energía de activación de una película de 20 nanómetros de cobre, obtenida por el trabajo de Vergara L. [63]. El valor de ambas muestras es de  $E_a \approx 0.51eV$ . Por lo tanto, el transporte eléctrico se realiza principalmente a través de la película de CuO. Esto coincide con la morfología superficial de la muestra, presentada en la Figura 4.16, donde se aprecia que las islas de cobalto se encuentran distantes entre sí.

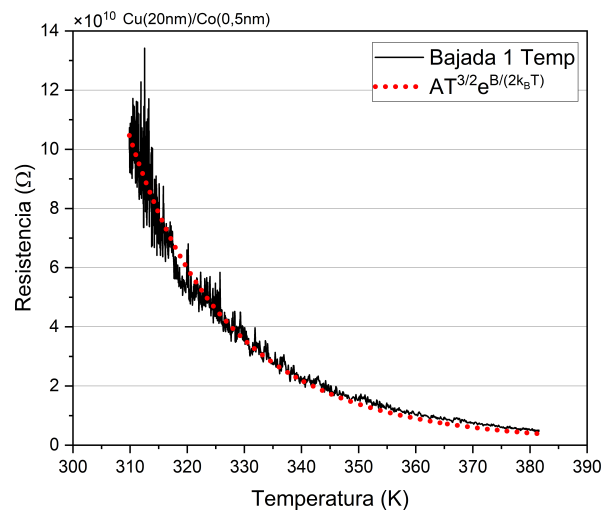


Figura 4.24: Ajuste de curva de la Resistencia eléctrica en función de la Temperatura en el proceso de bajada Cu(20nm)/Co(0.5nm)

Tabla 4.10: Parámetros del ajuste del semiconductor para Cu(20nm)/Co(0.5nm) y Cu(20nm)[63]

	Cu(20nm)/Co(0.5nm)			Cu(20nm)		
	A	B[eV]	R <sup>2</sup>	A	B[eV]	R <sup>2</sup>
S1	–	–	–	0.17	0.89	99.97 %
B1	0.09	1.03	97.43 %	0.02	1.03	99.78 %

### 4.2.3. Resistencia eléctrica en función de presión de gases (Sensor de gases)

A continuación, se presentan los resultados de la investigación realizada sobre sensores de gases: en esta sección se muestran las pruebas efectuadas en las muestras de cobre decoradas con nanopartículas de cobalto, cambiando la presión y el tipo de atmósfera a las que son sometidas, manteniendo constante la temperatura ambiente al interior de la cámara de pruebas. Para realizar la variación porcentual se utilizó como punto de referencia el promedio de las resistencias medidas en el mínimo de presión alcanzado, la variación porcentual viene dada por:

$$\frac{R - R(P = \min)}{R(P = \min)} * 100 \%$$

#### 4.2.3.1. Cu(20nm)/Co(2nm)

Las muestras fueron sometidas a alto vacío mediante un sistema de pre-vacío y una bomba turbomolecular, alcanzando un rango de alto vacío de  $10^{-5} - 10^{-6} \text{ mbar}$ . Se utilizó una válvula de aguja para inyectar aire gradualmente, variando la presión del gas en un orden de magnitud cada 3 minutos aproximadamente, tal como se muestra en la Figura 4.25. Esta prueba se realizó antes de realizar el proceso de aumento de temperatura.

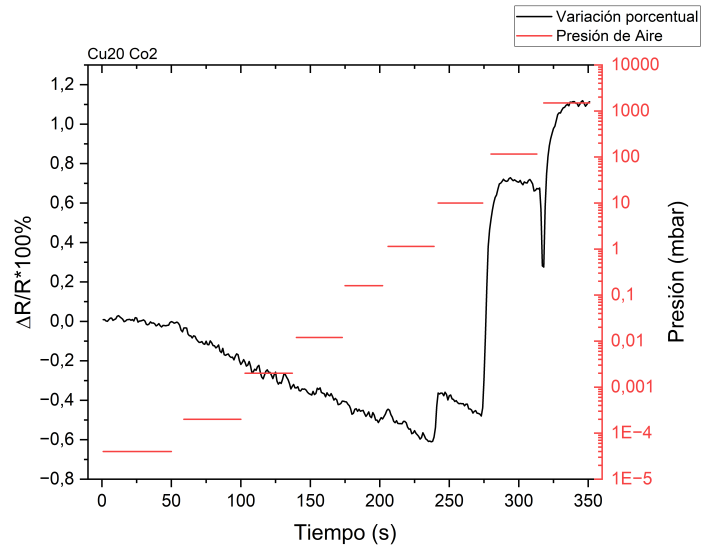


Figura 4.25: Variación porcentual de la resistencia eléctrica en función de la presión de aire de la muestra Cu(20nm)/Co(2nm)

Se puede apreciar que a medida que se ingresa aire al sistema, la resistencia eléctrica disminuye. Esto ocurre hasta alcanzar presiones del orden de  $10^1 \text{ mbar}$ , valor umbral donde comenzó a aumentar la resistencia eléctrica. A medida que la presión se acrecentaba de forma escalonada, la resistencia lo hacía de la misma manera; se puede observar una variación máxima negativa del  $-0.61\%$  alcanzado a una presión de  $10^0 \text{ mbar}$  y una variación máxima positiva del  $1.11\%$  alcanzada a presión ambiental.

Debido a su comportamiento escalonado, este sistema funciona bien como un sensor de presión de pre-vacío (Presión ambiental a  $1 \text{ mbar}$ ). Posteriormente, se realizó la prueba de temperaturas presentadas en la Sección 4.2.2, por lo que se realizó nuevamente la prueba de sensor de gases con aire, cuyo comportamiento, a diferencia de la prueba previa al proceso de temperatura, muestra que no existe un cambio escalonado a medida que aumentamos la presión. Por lo que este tipo de sistemas es un detector de aire en vez de un sensor de presión de aire.

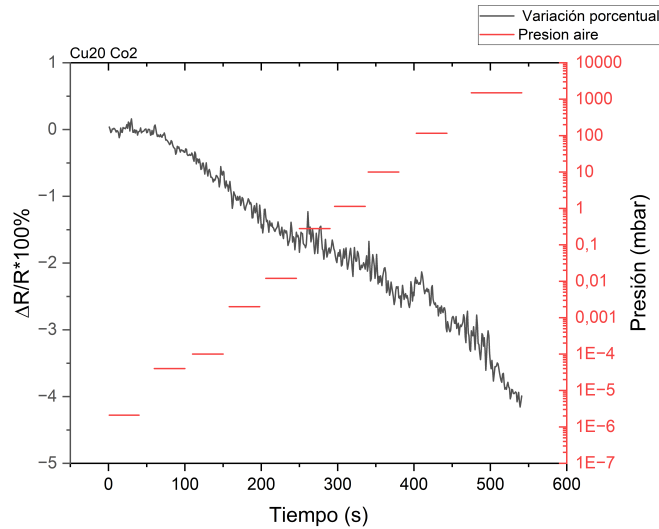


Figura 4.26: Variación porcentual de la resistencia en función de la presión de aire de la muestra Cu(20nm)/Co(2nm), posterior al proceso de temperatura

Luego, se realizó la prueba de resistencia eléctrica en función de la presión de etanol: se conectó una ampolla de vidrio al sistema con etanol líquido en su interior y se fue abriendo la válvula de aguja para ingresar el gas paulatinamente, como se puede apreciar en la Figura 4.27; en la línea roja se abre completamente la ampolla de etanol, generando una presión del orden de  $10^1 \text{ mbar}$ . A diferencia de la prueba de presión de aire posterior al proceso de calentado, sí hay una diferencia en la pendiente de la curva de presión ante la presencia del gas de etanol.

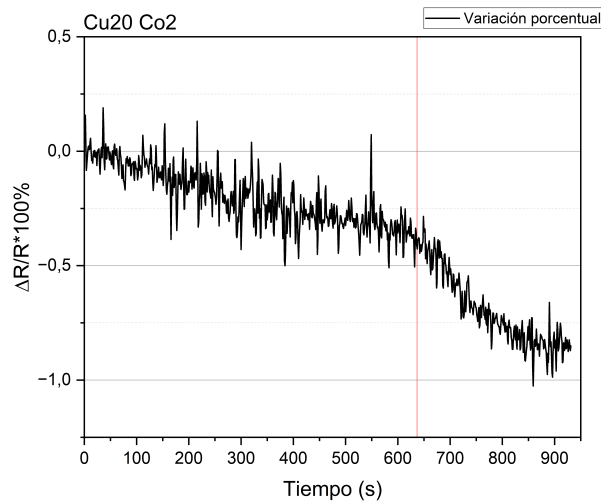


Figura 4.27: Variación porcentual de resistencia ante la presencia del gas de etanol de la muestra Cu(20nm)/Co(2nm)

#### 4.2.3.2. Cu(20nm)/Co(1nm)

Realizando el mismo procedimiento, se realizó la prueba aumentando gradualmente la presión de aire en la cámara, presente en la Figura 4.28: a medida que la presión de aire aumenta, la resistencia disminuye hasta llegar a una presión del orden de  $10^{-1}mbar$  en la que notamos un aumento escalonado a medida que la presión crece. Debido a lo anterior es que esta muestra es un sensor de presión de aire de pre-vacío. Se puede observar una variación máxima negativa del  $-1.37\%$  y una variación máxima positiva del  $3.93\%$ .

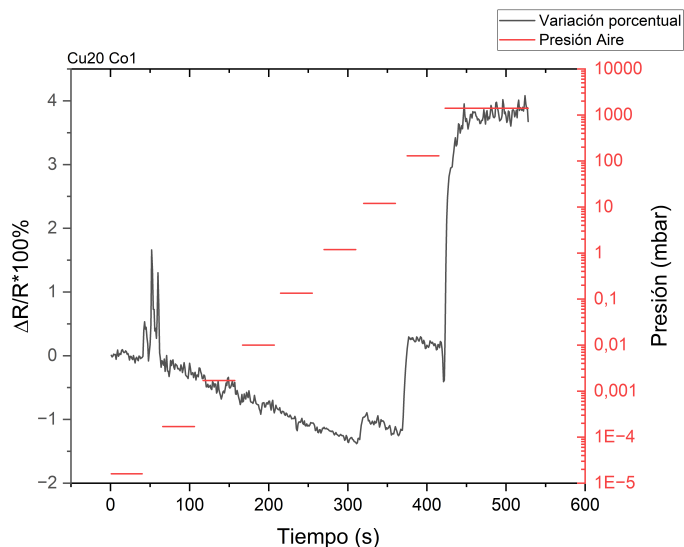


Figura 4.28: Variación de la resistencia eléctrica en función de la presión de aire Cu(20nm)/Co(1nm)

Posterior a esta muestra se realizó la prueba de resistencia eléctrica en función de la temperatura, presentados en la Sección 4.2.2. Se realizó nuevamente la prueba de presión de aire, presentes en la Figura 4.21, se obtiene un comportamiento similar al obtenido en la muestra que presentaba  $2nm$  de cobalto presentado en la Figura 4.26. Este comportamiento es un claro indicio de que el proceso de calentar las muestras que presentan bicapas cobre-cobalto afecta en gran medida la eficacia del sensor de aire, todo esto debido a la difusión y estrés de tensión producido por este proceso.

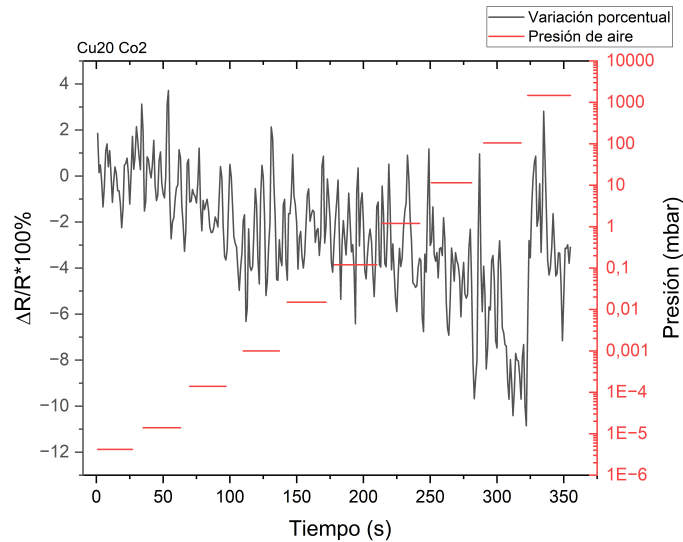
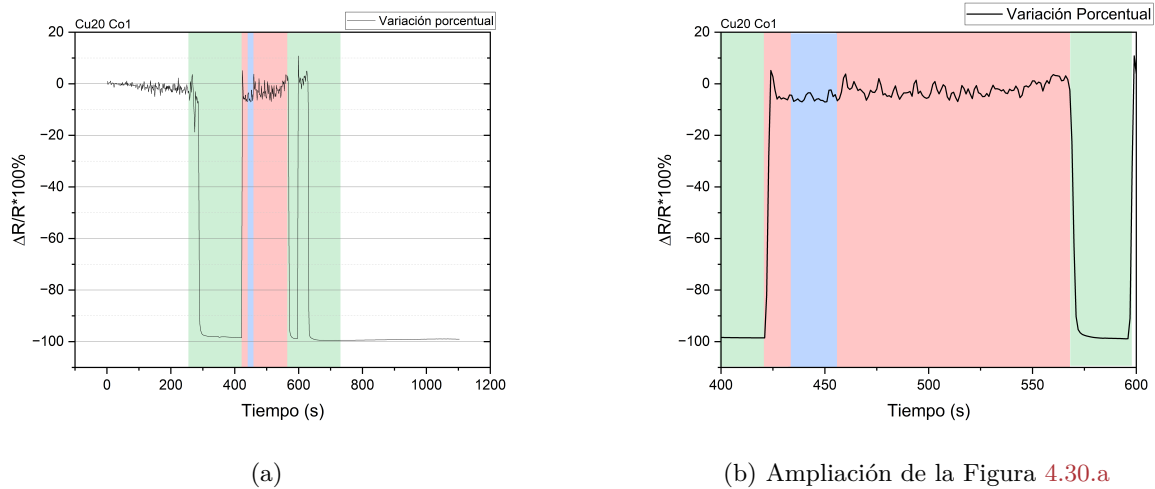


Figura 4.29: Resistencia eléctrica en función de la Presión de Aire de la muestra de 1[nm] posterior a la prueba de temperatura

Luego se realizó la prueba con el gas de etanol, presentes en la Figura 4.30. Se procedió a abrir completamente la válvula de aguja para hacer ingresar el etanol, alcanzándose así una presión del orden de  $10^1 \text{ mbar}$ , por lo que se procedió a calentar la ampolla para forzar la evaporación del etanol. La presión del gas por el barómetro previa y posterior al calentamiento de la ampolla resultó ser la misma.



(a)

(b) Ampliación de la Figura 4.30.a

Figura 4.30: Cambio relativo de la Resistencia eléctrica en función de la presión de etanol de la muestra Cu(20nm)/Co(1nm). Verde: Evaporación de etanol forzada, Rojo: Se genera vacío, Azul: Se ingresa aire

Una de las complicaciones que se presentó durante este proceso fue que al momento de forzar la evaporación de etanol, se generó un pequeño aumento en la temperatura de la muestra. Esto provocó una pequeña disminución en

la resistencia eléctrica, ante esta situación, al detectar presencia de etanol en el tercer intento de la prueba, se esperó que la temperatura se estabilizara, logrando este equilibrio aproximadamente alrededor del segundo 1000.

Al analizar la gráfica obtenida, se obtuvo una tasa de cambio correspondiente del  $-98.98\%$ . En comparación a trabajos anteriores, específicamente la Tesis de Magíster Vergara, L. [63], que obtuvo una variación porcentual de  $-40.6\%$ , se puede determinar que la presencia de las nanopartículas de cobalto sobre la película de cobre de  $20nm$  mejora en gran medida la sensibilidad de detección de etanol.

#### 4.2.3.3. Cu(20nm)/Co(0.5nm)

La Figura 4.31 nos enseña el cambio de la resistencia eléctrica en función de la presión, en donde podemos concluir que, al igual que las muestras que contenían 1 y 2 nanómetros de este elemento, la muestra en cuestión también se comporta como un sensor de presión de aire en el rango de pre-vacío, no obstante, a diferencia de las muestras anteriores, a medida que la presión aumentaba de manera escalonada, la resistencia eléctrica disminuye de la misma manera y al momento de alcanzar la presión ambiental, existe un aumento en la resistencia; comportamiento que se corresponde con los resultados obtenidos en trabajos anteriores. [63]

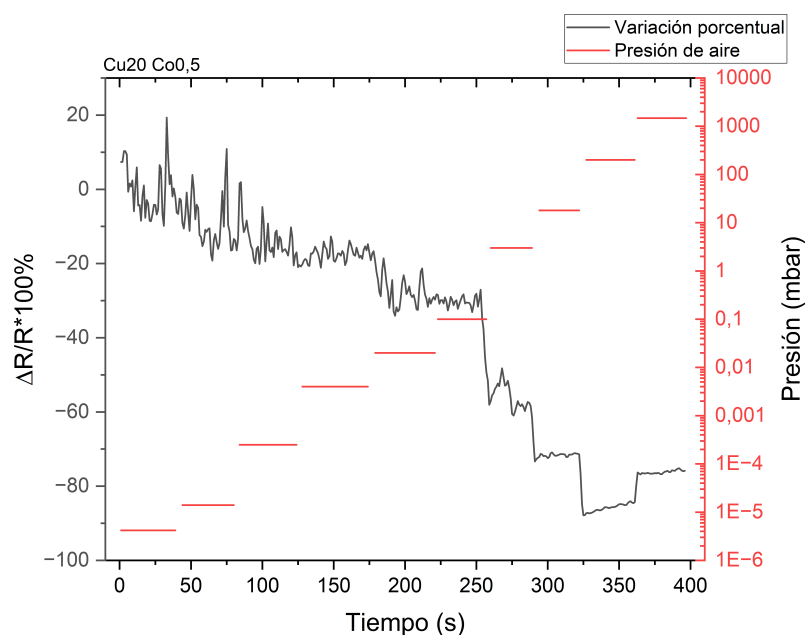


Figura 4.31: Cambio relativo de la Resistencia eléctrica en función de la Presión de aire

Al comparar estos resultados con los obtenidos por el Vergara, L. [63] (cuyos resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.32), podemos observar que la

variación escalonada comienza a ocurrir a una presión de  $10^{-5}mbar$ , obteniéndose el máximo cambio porcentual negativo de 45.7% en presiones entre  $10^{-3}$  y  $10^{-2}mbar$ ; mientras que en la muestra que contiene 0.5nm de cobalto comienza a notarse un a presiones del orden de  $10^{-2}mbar$ . Para presiones del orden de  $10^2mbar$  se obtuvo una variación porcentual máxima negativa del  $-85.71\%$ .

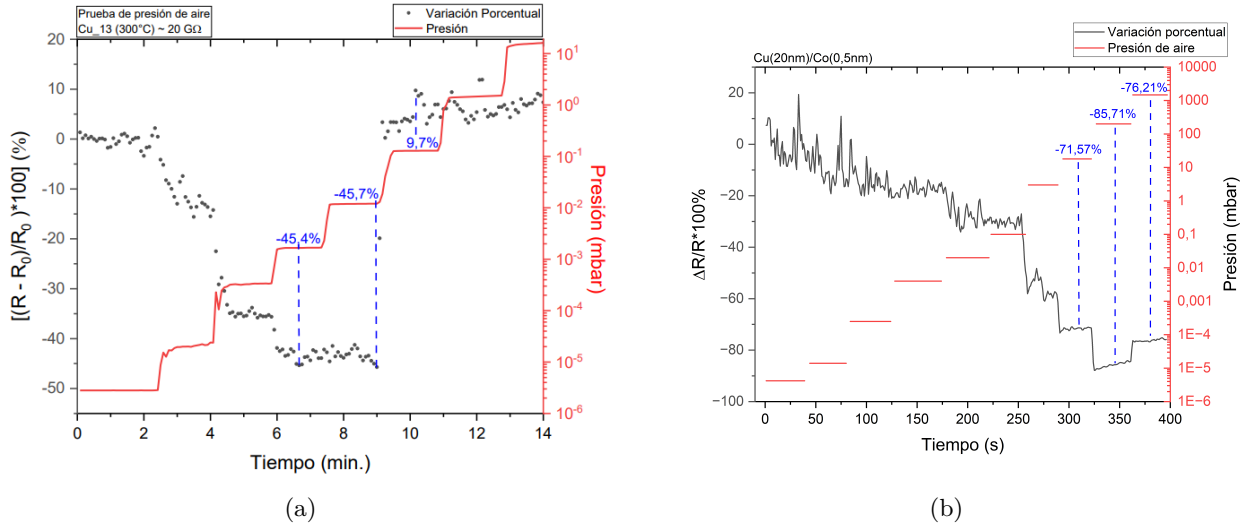


Figura 4.32: Valores máximos de variación porcentual en la resistencia eléctrica para: a) Cu(20nm)/Mica [63], b) Cu(20nm)/Co(0.5nm)

Posteriormente, se realizó la prueba con gas de etanol, abriendo la válvula de aguja paulatinamente hasta que quede completamente abierta, para luego forzar la evaporación aplicando calor a la ampolla (tal como se puede apreciar en la Figura 4.33). A diferencia de los casos anteriores, se presentan 2 secciones marcadas: en amarillo, correspondiente al momento en el que la válvula se encontraba completamente abierta; y en verde, la etapa en la que se aplicó calor, forzando la evaporación de etanol. Para ambas secciones, la presión de etanol fue la misma, la cual es del orden de  $10^1mbar$ .

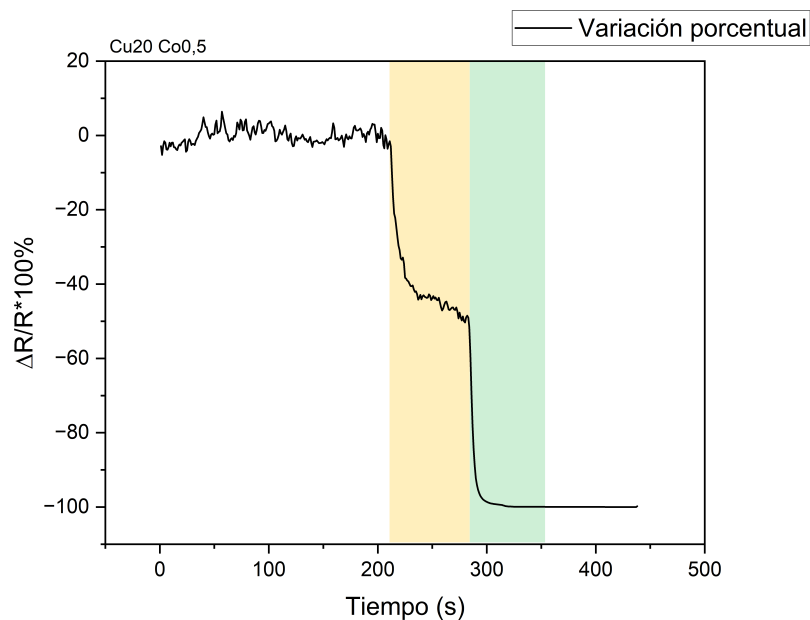


Figura 4.33: Cambio relativo de la Resistencia eléctrica en función de la Presión de etanol de la muestra Cu(20nm)/Co(0.5nm), respecto a presión en vacío. Amarillo: válvula de aguja completamente abierta, Verde: Evaporación de etanol forzada

Al comparar estos valores con los obtenidos por Vergara, podemos percatarnos de que las muestras que no presentan cobalto detectan presiones entre  $10^{-3}$  y  $10^{-1}mbar$ , mientras que las muestras que presentan cobalto detectan la presencia del gas en presiones de  $10^1mbar$ . Para el caso de la película de *CuO* se generó un cambio relativo máximo a presiones de  $10^{-3}mbar$  del  $-40.6\%$ , en tanto que, para la muestra que presenta cobalto, se generó un cambio relativo promedio del  $-46.84\%$ .

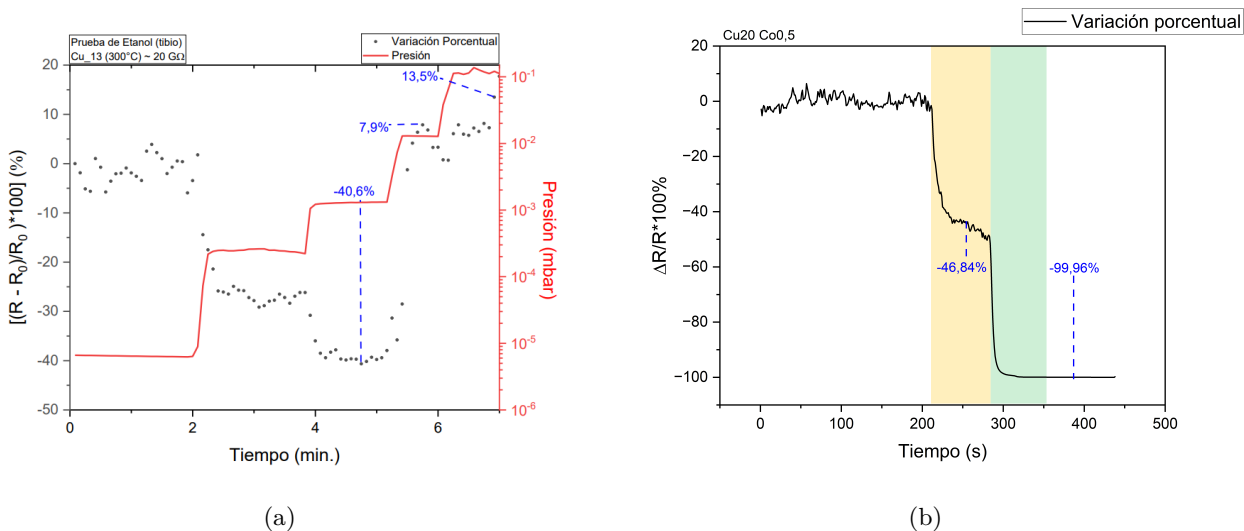


Figura 4.34: Valores máximos de variación porcentual en la resistencia eléctrica para: a) Cu(20nm)/Mica [63], b) Cu(20nm)/Co(0.5nm)

A modo resumen, se presenta la Tabla 4.11, donde es posible apreciar que en la muestra de cobre que contiene 0.5nm de cobalto, el cambio relativo máximo negativo para el caso de ambos gases es alcanzado a presiones de mayores órdenes de magnitud en comparación a la muestra que contiene únicamente cobre. Dado esto, es posible inferir que para una mejoría en la eficacia de los sensores es necesario crear sistemas con cobre y cobre con cobalto, ya que, de este modo, el rango de detección de etanol es ampliado.

Tabla 4.11: Cambios relativos máximos negativos de cada una de las muestras dependiendo del gas y la presión

Muestra	Aire	P[mbar]	Etanol válvula	P[mbar]
<i>Cu(20nm)/Co(2nm)</i>	-0.61 %	10 <sup>0</sup>	-0.83 %	-
<i>Cu(20nm)/Co(1nm)</i>	-1.37 %	10 <sup>0</sup>	-	-
<i>Cu(20nm)/Co(0.5nm)</i>	-85.71 %	10 <sup>2</sup>	-46.84 %	10 <sup>0</sup>
<i>Cu</i> [63]	-45.5 %	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup>	-40.6 %	10 <sup>-3</sup>

Muestra	Etanol forzado	P[mbar]
<i>Cu(20nm)/Co(2nm)</i>	-	10 <sup>0</sup>
<i>Cu(20nm)/Co(1nm)</i>	-98.98 %	10 <sup>0</sup>
<i>Cu(20nm)/Co(0.5nm)</i>	-99.96 %	10 <sup>0</sup>
<i>Cu</i>	-	-

Como se detalla en el anexo, se identifican dos enfoques para mejorar la sensibilidad de un sensor de gas. uno de estos métodos implica modificar la morfología de la muestra. En efecto la morfología superficial de las películas

delgadas de  $CuO$ , mostrada en la Figura 4.35, presenta hendiduras que permiten que las nanoestructuras de cobalto depositadas se acumulen en ellas, tal como se ilustra en la Figura 4.36. Este proceso resulta en un incremento del área superficial efectiva, lo cual facilita la adsorción de etanol sobre las muestras, promoviendo una mayor interacción entre el gas y los óxidos involucrados, lo cual, a su vez, se traduce en un aumento en la sensibilidad del sensor.

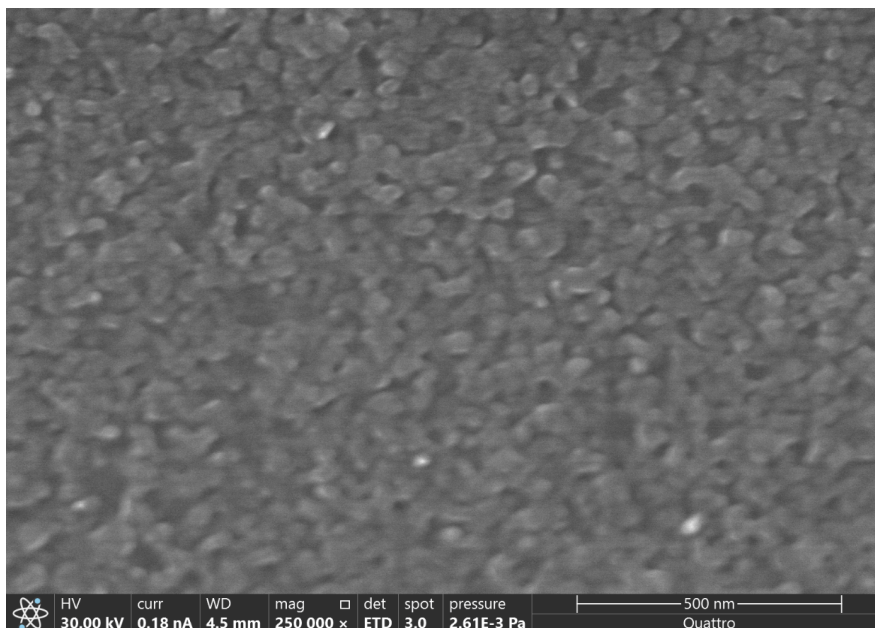


Figura 4.35: Imagen SEM de una muestra de  $CuO$

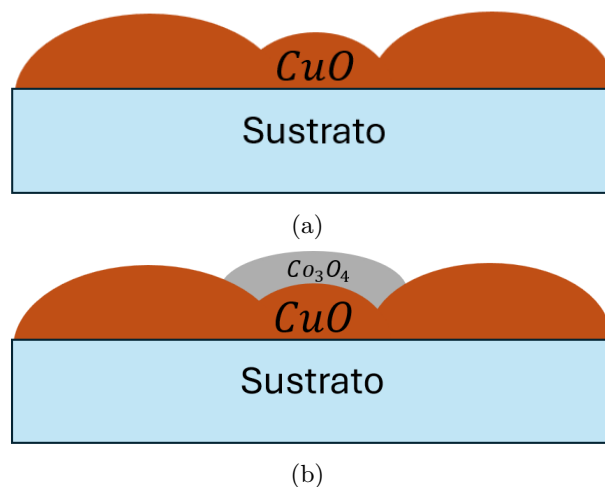


Figura 4.36: Diagrama transversal de las películas delgadas de a)  $CuO$  y b)  $CuO$  con nanoestructuras de  $Co_3O_4$

# Capítulo 5

## Conclusiones

En esta tesis se buscó mejorar la sensibilidad a la detección de gases de películas delgadas de  $CuO$  mediante la decoración con nanoestructuras de óxidos de cobalto.

Para esto, primero se estudió la fabricación de películas delgadas de de óxido de cobalto, obtenidas mediante la oxidación de películas de cobalto de  $10\text{nm}$  de espesor a distintas temperaturas:  $RT$ ,  $100^\circ C$ ,  $200^\circ C$  y  $300^\circ C$ . La caracterización se realizó mediante espectroscopía Raman, espectroscopía Uv-Vis, magnetometría, magnetorresistencia y resistividad eléctrica en función de la temperatura. Los resultados evidencian una transición en la composición de la muestra de  $Co$  a  $Co_3O_4$  conforme se incrementa la temperatura de oxidación, obteniéndose completamente el óxido a los  $300^\circ C$ .

Posteriormente, se fabricaron películas delgadas de  $CuO$  que fueron decoradas con  $Co_3O_4$ . Para ello, se depositaron tres espesores de cobalto:  $0.5\text{ nm}$ ,  $1\text{ nm}$  y  $2\text{ nm}$ , sobre películas de  $CuO$  de  $20\text{ nm}$  de espesor. A continuación, el sistema se calentó a  $300^\circ C$  durante tres horas para obtener  $Co_3O_4$  sobre la superficie de  $CuO$ . Se estudió el comportamiento de la resistencia eléctrica en función de la temperatura y la respuesta a diferentes presiones de gases, obteniéndose una mejor respuesta para las muestras con  $5\text{ nm}$  de  $Co$ , con una variación de la resistencia eléctrica del  $-46.84\%$ , en comparación con los resultados previos de películas delgadas exclusivamente de  $CuO$ , que presentaron una variación del  $-40.6\%$ .

La implementación de nanoestructuras de cobalto generó un cambio significativo en las presiones de etanol que los sensores de  $CuO$  podían detectar, pasando del orden de  $10^{-3}\text{ mbar}$  al orden de  $10^0\text{ mbar}$ . Por ello, se propone un sistema que combine ambos tipos de sensores:  $CuO$  y  $CuO$  con  $Co_3O_4$ , para ampliar el rango de detección del gas de etanol.

Se propone que este fenómeno se origina debido a la disposición de las nanoestructuras de  $Co_3O_4$  en la superficie de  $CuO$ , lo que conlleva a un incremento del área superficial efectiva, facilitando el proceso de adsorción de gases.

## Trabajos futuros

- Estudiar el comportamiento de muestras de óxido cúprico al calentar la ampolla de etanol, para luego compararlo con los resultados obtenidos en este trabajo.
- Repetir los métodos de fabricación y caracterización eléctrica de la resistencia en función de la presión del gas, utilizando un barómetro conectado a una interfaz para obtener mediciones precisas de la presión.
- Con el objetivo de reducir los costos energéticos, optimizar el proceso de oxidación de las muestras para oxidar los metales de cobre y cobalto simultáneamente.
- Llevar a cabo todo el estudio ya realizado, pero, utilizando diferentes espesores de cobalto en un rango de valores entre 0 y 1 nanómetros, además de estudiar la sensibilidad y selectividad de las muestras al implementar estos espesores.

# Bibliografía

- [1] Barry, C. S. y Giovannoni, J. J., “Ethylene and fruit ripening”, *Journal of Plant Growth Regulation*, vol. 26, 2007, doi:10.1007/s00344-007-9002-y.
- [2] Kamble, V. B. y Umarji, A. M., “Gas sensing response analysis of p-type porous chromium oxide thin films”, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 48, p. 8167, 2013, doi:10.1039/c3tc31830c.
- [3] Balaguera-López, H. E., Salamanca-Gutiérrez, F. A., García, J. C., y Herrera-Árevalo, A., “Etileno y retardantes de la maduración en la poscosecha de productos agrícolas. una revisión”, *Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas*, vol. 8, p. 302–313, 2015, doi:10.17584/rcch.2014v8i2.3222.
- [4] Yaqoob, U. y Younis, M. I., “Chemical gas sensors: Recent developments, challenges, and the potential of machine learning—a review”, *Sensors*, vol. 21, p. 2877, 2021, doi:10.3390/s21082877.
- [5] Ge, L., Mu, X., Tian, G., Huang, Q., Ahmed, J., y Hu, Z., “Current applications of gas sensor based on 2-d nanomaterial: A mini review”, *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, 2019, doi:10.3389/fchem.2019.00839.
- [6] Luo, Y., Ly, A., Lahem, D., Martin, J. D., Romain, A.-C., Zhang, C., y Debliquy, M., “Role of cobalt in co-zno nanoflower gas sensors for the detection of low concentration of vocs”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 360, p. 131674, 2022, doi:10.1016/j.snb.2022.131674.
- [7] Kulkarni, S. y Ghosh, R., “A simple approach for sensing and accurate prediction of multiple organic vapors by sensors based on cuo nanowires”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 335, p. 129701, 2021, doi:10.1016/j.snb.2021.129701.
- [8] PubChem, “Hydrogen — pubchem.ncbi.nlm.nih.gov”. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydrogen>.
- [9] Umar, A., Ibrahim, A. A., Nakate, U. T., Albargi, H., Alsaiari, M. A., Ahmed, F., Alharthi, F. A., Ali Alghamdi, A., y Al-Zaqri, N., “Fabrication and characterization of cuo nanoplates based sensor device for ethanol gas sensing application”, *Chemical Physics Letters*, vol. 763, p. 138204, 2021, doi:10.1016/j.cplett.2020.138204.

- [10] Paul, J. y Philip, J., “Inter-digital capacitive ethanol sensor coated with cobalt ferrite nano composite as gas sensing material”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 25, p. 148–150, 2020, [doi:10.1016/j.matpr.2019.12.247](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.247).
- [11] Kim, K., Kang, Y., Bae, K., y Kim, J., “Ethanol-sensing properties of cobalt porphyrin-functionalized titanium dioxide nanoparticles as chemiresistive materials that are integrated into a low power microheater”, *Micro and Nano Systems Letters*, vol. 10, 2022, [doi:10.1186/s40486-022-00146-7](https://doi.org/10.1186/s40486-022-00146-7).
- [12] Marín, F., Gray, G., Gonzalez-Fuentes, C., del Campo, V., Häberle, P., y Henríquez, R., “Electrical transport during growth, aging and oxidation of copper ultrathin films before percolation”, *Results in Physics*, vol. 19, p. 103691, 2020, [doi:https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103691](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103691).
- [13] Bahamondes, Donoso, S., Henríquez, S., Kremer, R., Muñoz, G., Flores, R., y Marcos, “Estudio topográfico de películas delgadas de oro sobre mica mediante evaporación por método físico”, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2012, <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627686008>.
- [14] Jiang, J., Cheng, R., Feng, W., Yin, L., Yao, W., Wang, Y., Cai, Y., Liu, Y., Wang, H., Zhai, B., Liu, C., He, J., y Wang, Z., “Van der waals epitaxy growth of 2d single-element room-temperature ferromagnet”, *Advanced Materials*, 2023, [doi:10.1002/adma.202211701](https://doi.org/10.1002/adma.202211701).
- [15] British-Standard-Institution, *Vacuum technology — Vocabulary — Part 1: General terms*. Vernier, Geneva, Switzerland: BSI Standards Limited 2019, ISO 3529-1:2019(E) ed., 2019, <https://www.iso.org/standard/73312.html>.
- [16] Chondrakis, N. y Topalis, F., “Evaluation of heat transfer coefficient of tungsten filaments at low pressures and high temperatures”, *Applied Thermal Engineering*, vol. 31, no. 2, pp. 258–267, 2011, [doi:https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.09.005](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.09.005).
- [17] Kirkpatrick, S., “Percolation and conduction”, *Reviews of Modern Physics*, vol. 45, p. 574–588, 1973, [doi:10.1103/revmodphys.45.574](https://doi.org/10.1103/revmodphys.45.574).
- [18] “IEC 60050 - International Electrotechnical Vocabulary - Details for IEC number 523-05-02: thin film technology — electropedia.org”. <https://www.electropedia.org/iev/iev.nsf/display?openform&ievref=523-05-02>.
- [19] Taubert, F., Fischer, R., Groeneveld, J., Lehmann, S., Müller, M. S., Rödiger, E., Wiegand, T., y Huth, A., “Global patterns of tropical forest fragmentation”, *Nature*, vol. 554, p. 519–522, 2018, [doi:10.1038/nature25508](https://doi.org/10.1038/nature25508).
- [20] Andersson, T. y Norrman, S., “2.24 structural and electrical properties of discontinuous gold films on glass”, *Vacuum*, vol. 27, p. 329–333, 1977, [doi:10.1016/0042-207x\(77\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0042-207x(77)90018-5).

- [21] Henriquez, R., Bravo, S., Roco, R., Del Campo, V., Kroeger, D., y Häberle, P., “Electrical percolation and aging of gold films”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 50, p. 493–503, 2018, [doi:10.1007/s11661-018-4979-3](https://doi.org/10.1007/s11661-018-4979-3).
- [22] Balberg, I., “Tunnelling and percolation in lattices and the continuum”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 064003, 2009, [doi:10.1088/0022-3727/42/6/064003](https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/6/064003).
- [23] Balzk, M., Bulut, V., y Erdogan, I. Y., “Optical, structural and phase transition properties of cu<sub>2</sub>o, cuo and cu<sub>2</sub>o/cuo: Their photoelectrochemical sensor applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, p. 18744–18755, 2019, [doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.159](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.159).
- [24] Welegergs, G., Akoba, R., Sacky, J., y Nuru, Z., “Structural and optical properties of copper oxide (cuo) nanocoatings as selective solar absorber”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 36, p. 509–513, 2021, [doi:10.1016/j.matpr.2020.05.298](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.298).
- [25] Sawant, S. S., Bhagwat, A. D., y Mahajan, C. M., “Synthesis of cuprous oxide (cu<sub>2</sub>o) nanoparticles – a review”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 8, no. 1, pp. 01035–1–01035–5, 2016, [doi:10.21272/jnep.8\(1\).01035](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01035).
- [26] Haq, S., Abbasi, F., Ben Ali, M., Hedfi, A., Mezni, A., Rehman, W., Wa-seem, M., Khan, A. R., y Shaheen, H., “Green synthesis of cobalt oxide nanoparticles and the effect of annealing temperature on their physiochemical and biological properties”, *Materials Research Express*, vol. 8, p. 075009, 2021, [doi:10.1088/2053-1591/ac1187](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac1187).
- [27] Letsholathebe, D., Thema, F., Mphale, K., Mohamed, H., Holonga, K., Ketlhwaaftse, R., y Chimidza, S., “Optical and structural stability of co<sub>3</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles for photocatalytic applications”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 36, p. 499–503, 2021, [doi:10.1016/j.matpr.2020.05.205](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.205).
- [28] Bhargava, R., Khan, S., Ahmad, N., y Ansari, M. M. N., “Investigation of structural, optical and electrical properties of co<sub>3</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles”, en *AIP Conference Proceedings*, Author(s), 2018, [doi:10.1063/1.5032369](https://doi.org/10.1063/1.5032369).
- [29] Maack, B. y Nilus, N., “Oxidation of polycrystalline copper films – pressure and temperature dependence”, *Thin Solid Films*, vol. 651, p. 24–30, 2018, [doi:10.1016/j.tsf.2018.02.007](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.02.007).
- [30] Platzman, I., Brener, R., Haick, H., y Tannenbaum, R., “Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, p. 1101–1108, 2008, [doi:10.1021/jp076981k](https://doi.org/10.1021/jp076981k).

- [31] Cabrera, N. y Mott, N. F., “Theory of the oxidation of metals”, Reports on Progress in Physics, vol. 12, p. 163–184, 1949, [doi:10.1088/0034-4885/12/1/308](https://doi.org/10.1088/0034-4885/12/1/308).
- [32] Unutulmazsoy, Y., Cancellieri, C., Chiodi, M., Siol, S., Lin, L., y Jeurgens, L. P. H., “In situ oxidation studies of cu thin films: Growth kinetics and oxide phase evolution”, Journal of Applied Physics, vol. 127, 2020, [doi:10.1063/1.5131516](https://doi.org/10.1063/1.5131516).
- [33] Greenwood, Chemistry of the elements. Pergamon, 1996.
- [34] Shanbhag, P. N., Biswas, R. K., Pati, S. K., Sundaresan, A., y Rao, C. N. R., “Elusive co<sub>2</sub>o<sub>3</sub>: A combined experimental and theoretical study”, ACS Omega, vol. 5, p. 29009–29016, 2020, [doi:10.1021/acsomega.0c03397](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03397).
- [35] Żyła, M., Smoła, G., Knapik, A., Rysz, J., Sitarz, M., y Grzesik, Z., “The formation of the co<sub>3</sub>o<sub>4</sub> cobalt oxide within coo substrate”, Corrosion Science, vol. 112, pp. 536–541, 2016, [doi:https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.08.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.08.016).
- [36] Xu, L., Liang, H.-W., Yang, Y., y Yu, S.-H., “Stability and reactivity: Positive and negative aspects for nanoparticle processing”, Chemical Reviews, vol. 118, p. 3209–3250, 2018, [doi:10.1021/acs.chemrev.7b00208](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00208).
- [37] Gardiner, D., Graves, P., y Bowley, H., “Practical raman spectroscopy. 1989”.
- [38] Zoolfakar, A. S., Rani, R. A., Morfa, A. J., O’Mullane, A. P., y Kalantarzadeh, K., “Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications”, J. Mater. Chem. C, vol. 2, pp. 5247–5270, 2014, [doi:10.1039/C4TC00345D](https://doi.org/10.1039/C4TC00345D).
- [39] Tompkins, H. G., A user’s guide to ellipsometry. San Diego, CA: Academic Press, 2012.
- [40] Unutulmazsoy, Y., Cancellieri, C., Chiodi, M., Siol, S., Lin, L., y Jeurgens, L. P. H., “In situ oxidation studies of cu thin films: Growth kinetics and oxide phase evolution”, Journal of Applied Physics, vol. 127, 2020, [doi:10.1063/1.5131516](https://doi.org/10.1063/1.5131516).
- [41] Aromaa, J., Kekkonen, M., Mousapour, M., Jokilaakso, A., y Lundsström, M., “The oxidation of copper in air at temperatures up to 100 °c”, Corrosion and Materials Degradation, vol. 2, no. 4, pp. 625–640, 2021, [doi:10.3390/cmd2040033](https://doi.org/10.3390/cmd2040033).
- [42] Lenox, P., Plummer, L. K., Paul, P., Hutchison, J. E., Jander, A., y Dhagat, P., “High-frequency and high-field hysteresis loop tracer for magnetic nanoparticle characterization”, IEEE Magnetics Letters, vol. 9, p. 1–5, 2018,

[doi:10.1109/lmag.2017.2768521](https://doi.org/10.1109/lmag.2017.2768521).

- [43] Hattori, Y., Taniguchi, T., Watanabe, K., y Nagashio, K., “Anisotropic dielectric breakdown strength of single crystal hexagonal boron nitride”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, p. 27877–27884, 2016, [doi:10.1021/acsami.6b06425](https://doi.org/10.1021/acsami.6b06425).
- [44] Watanabe, M., Takizawa, Y., y Shinohara, I., “Anisotropic electrical conductivity of drawn elastomeric ionene–tcnq salts”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 21, p. 2397–2404, 1983, [doi: 10.1002/pol.1983.170210823](https://doi.org/10.1002/pol.1983.170210823).
- [45] Geim, A. K. y Novoselov, K. S., “The rise of graphene”, *Nature Materials*, vol. 6, p. 183–191, 2007, [doi:10.1038/nmat1849](https://doi.org/10.1038/nmat1849).
- [46] Bowen, W. R. y Hilal, N., *Atomic force microscopy in process engineering*. Butterworth-Heinemann/ICChemE series, Oxford, England: Butterworth-Heinemann, 2009.
- [47] Alunda, B. y Lee, Y., “Review: Cantilever-based sensors for high speed atomic force microscopy”, *Sensors*, vol. 20, p. 4784, 2020, [doi:10.3390/s20174784](https://doi.org/10.3390/s20174784).
- [48] Sharga, B., Pylypiv, D., y Feketa, V., *MEDICAL BIOLOGY PRACTICALS. CYTOLOGY. Practical 2. Electron microscopy.*, pp. 18–34. Uzhhorod National University, 2021.
- [49] Peck, T. C., Roberts, C. A., y Reddy, G. K., “Contrasting effects of potassium addition on m3o4 (m = co, fe, and mn) oxides during direct no decomposition catalysis”, *Catalysts*, vol. 10, p. 561, 2020, [doi: 10.3390/catal10050561](https://doi.org/10.3390/catal10050561).
- [50] Gavisiddayya Mathad, D. P.
- [51] Bhargava, R., Khan, S., Ahmad, N., y Ansari, M. M. N., “Investigation of structural, optical and electrical properties of co3o4 nanoparticles”, en *AIP Conference Proceedings*, Author(s), 2018, [doi:10.1063/1.5032369](https://doi.org/10.1063/1.5032369).
- [52] He, T., Chen, D., Jiao, X., Wang, Y., y Duan, Y., “Solubility-controlled synthesis of high-quality co3o4 nanocrystals”, *Chemistry of Materials*, vol. 17, p. 4023–4030, 2005, [doi:10.1021/cm050727s](https://doi.org/10.1021/cm050727s).
- [53] Kucukarslan, A., Kus, E., Sarica, E., Akyuz, I., Bilgin, V., y Demirsalcuk, B., “Improvement of structural, optical and magnetic properties of cobalt oxide thin films by doping with iron”, *Applied Physics A*, vol. 127, 2021, [doi:10.1007/s00339-021-04672-w](https://doi.org/10.1007/s00339-021-04672-w).
- [54] Agilandeswari, K. y Rubankumar, A., “Synthesis, characterization, optical, and magnetic properties of co3o4 nanoparticles by quick precipitation”,

- Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, vol. 46, p. 502–506, 2015, [doi:10.1080/15533174.2014.988807](https://doi.org/10.1080/15533174.2014.988807).
- [55] Makhlouf, S. A., Bakr, Z. H., Aly, K. I., y Moustafa, M., “Structural, electrical and optical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles”, Superlattices and Microstructures, vol. 64, p. 107–117, 2013, [doi:10.1016/j.spmi.2013.09.023](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.09.023).
- [56] Slessarev, E. W. y Schimel, J. P., “Partitioning sources of  $\text{CO}_2$  emission after soil wetting using high-resolution observations and minimal models”, Soil Biology and Biochemistry, vol. 143, p. 107753, 2020, [doi:10.1016/j.soilbio.2020.107753](https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2020.107753).
- [57] Mulik, B. B., Munde, A. V., Dighole, R. P., y Sathe, B. R., “Electrochemical determination of semicarbazide on cobalt oxide nanoparticles: Implication towards environmental monitoring”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 93, p. 259–266, 2021, [doi:10.1016/j.jiec.2020.10.002](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.10.002).
- [58] Roth, W., “The magnetic structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 25, p. 1–10, 1964, [doi:10.1016/0022-3697\(64\)90156-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90156-8).
- [59] Lozhkomoev, A. S., Pervikov, A. V., Kazantsev, S. O., Suliz, K. V., Veselovskiy, R. V., Miller, A. A., y Lerner, M. I., “Controlled oxidation of cobalt nanoparticles to obtain  $\text{Co}/\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  composites with different  $\text{Co}$  content”, Nanomaterials, vol. 12, p. 2523, 2022, [doi:10.3390/nano12152523](https://doi.org/10.3390/nano12152523).
- [60] Viret, M., Auneau, I., y Coey, J., “Anisotropic magnetotransport properties of cobalt thin films”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 140–144, p. 683–684, 1995, [doi:10.1016/0304-8853\(94\)01564-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)01564-3).
- [61] Dubos, P.-A., Fajoui, J., Iskounen, N., Coret, M., Kabra, S., Kelleher, J., Girault, B., y Gloaguen, D., “Temperature effect on strain-induced phase transformation of cobalt”, Materials Letters, 2020, <https://hal.science/hal-03408440>.
- [62] Paunovic, M., Clevenger, L. A., Gupta, J., Cabral, C., y Harper, J. M. E., “Electrical resistance and stress of bilayer  $\text{Co}(\text{p})/\text{Cu}$  and  $\text{Ni}(\text{p})/\text{Cu}$  thin films”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 140, p. 2690–2694, 1993, [doi:10.1149/1.2220888](https://doi.org/10.1149/1.2220888).
- [63] Vergara, L., Óxidos de cromo y cobre: Transporte eléctrico y su comportamiento como sensores de gas etanol. Departamento de Física. Universidad Técnica Federico Santa María, 2023, <https://hdl.handle.net/11673/56411>.
- [64] Barsan, N., Simion, C., Heine, T., Pokhrel, S., y Weimar, U., “Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors”, Journal of Electroceramics, vol. 25, no. 1, p. 11–19, 2009,

[doi:10.1007/s10832-009-9583-x](https://doi.org/10.1007/s10832-009-9583-x).

# Anexo 1

## Resistencia eléctrica en función de la presión de gas

El modelo que describe el fenómeno de detección de un gas reductor, tal como el etanol, en un semiconductor tipo p, se fundamenta en la teoría propuesta por Barsan *et al* [64]. En la Figura 1.1 se presentan las bandas de energía de un semiconductor de tipo p, donde la proximidad entre la energía de Fermi y la energía de la banda de valencia lleva a un proceso de conducción eléctrica impulsado principalmente por agujeros. La adsorción de oxígeno en el ambiente, dependiendo del tipo específico de óxido de metal y dentro de un cierto rango de temperatura, conlleva a la captura de electrones del semiconductor. Esta captura de electrones de valencia en las trampas superficiales induce un aumento en la concentración de huecos cerca de la superficie, generando una capa de acumulación y una banda de flexión ascendente, tal como se ilustra en la Figura 1.1.b. En este escenario, los estados de la superficie están parcialmente ocupados. Al comparar ambas representaciones, se evidencia que la presencia de un mayor número de portadores de carga en la capa de acumulación superficial resulta en una menor resistencia eléctrica en comparación con la que representa el bulbo. Desde la perspectiva del sensor, su resistencia eléctrica disminuye en presencia de oxígeno en comparación con el vacío.

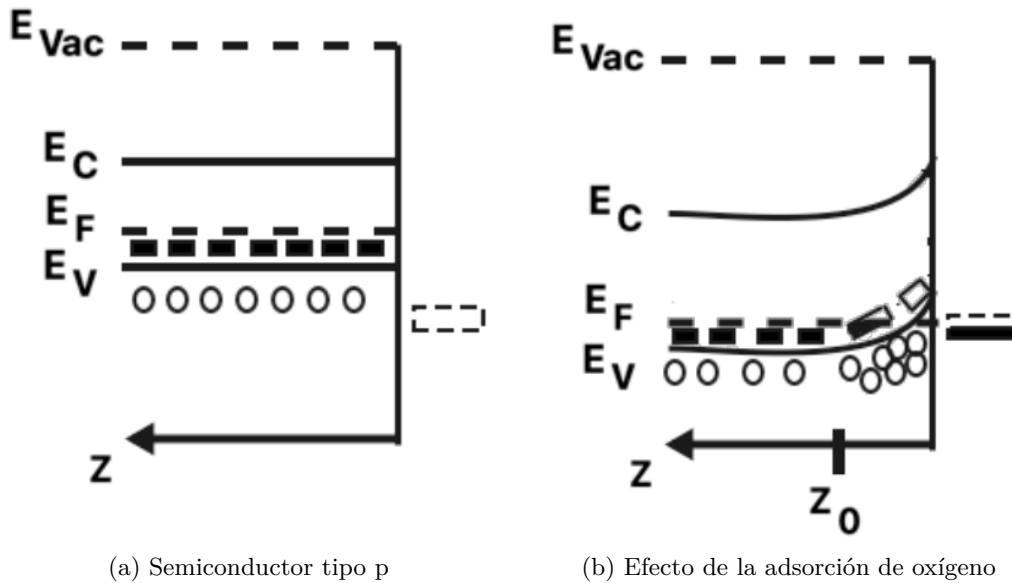


Figura 1.1: Diagrama de banda de energía.

De acuerdo con el modelo previamente expuesto, la presencia de un gas reductor en el aire ocasiona una reducción en la flexión ascendente de la banda de energía, lo que a su vez conlleva a un incremento en la resistencia del sensor.

El mecanismo de detección de un sensor de gas, basado en un semiconductor tipo p de óxido metálico, está primordialmente regido por los procesos que tienen lugar en la capa de acumulación. Por consiguiente, resulta crucial comprender cómo la resistencia eléctrica de esta región contribuye a la resistencia total del sensor.

La mayoría de los sensores de gas basados en óxido metálico semiconductor tipo p se fabrican a partir de materiales nanoestructurados. Por lo tanto, un modelo apropiado se compone de una serie de estructuras individuales interconectadas. En este sentido, la resistencia del sensor se puede separar en tres contribuciones principales debidas a: los contactos electrodos-semiconductor, grano-grano y el mecanismo de resistencia intra-grano. Este modelo está representado en la Figura 1.2

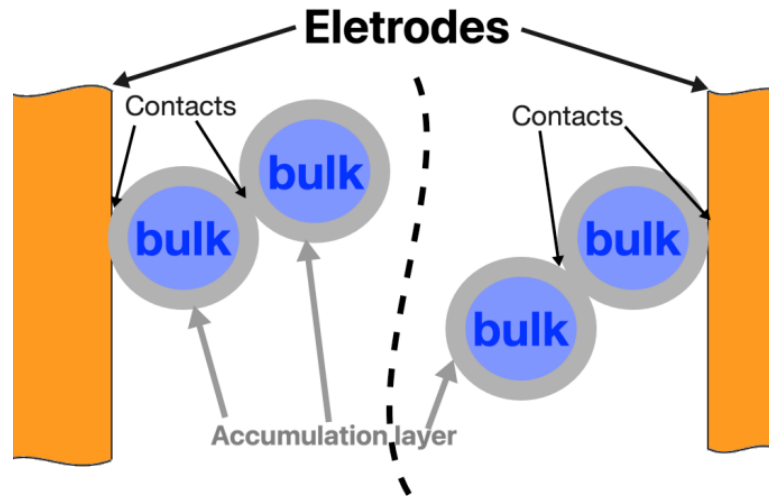


Figura 1.2: Modelo para las contribuciones principales para la resistencia del sensor.

Mientras que la resistencia debida a los contactos electrodo-semiconductor se puede disminuir con electrodos interdigitados, las contribuciones generadas en los contacto grano-grano y en la zona intra-grano son los más relevantes para determinar el comportamiento resistivo del sensor. El modelo más simple de entender estas dos últimas contribuciones se muestra en la Figura 1.3. En este circuito equivalente,  $R_c$  representa la contribución debido a los contactos grano a grano,  $R_B$  la resistencia del bulto del semiconductor, y  $R_{AL}$ , la entrada generada en la capa de acumulación

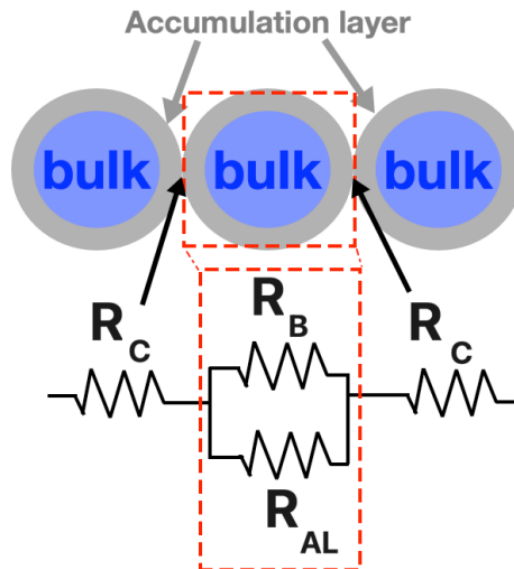


Figura 1.3: Circuito equivalente para las contribuciones de resistencia generada en los contactos grano-grano y en la zona intra-grano

Considerando granos cúbicos de borde  $D$ , espesor de la capa  $t$ , y considerando  $D \gg t$ , entonces, la resistencia aparente del bulto  $R_B$  se puede calcular a partir de:

$$R_b \sim \frac{1}{q\mu h} \cdot \frac{1}{D} \quad (1.1)$$

Donde  $q, \mu, h$  son la carga, la movilidad y la densidad de los agujeros en la masa, respectivamente.

Del mismo modo,  $R_{AL}$  se puede obtener considerando los lados de la superficie cuadrada del cubo, y  $R_c$ , aquellos lados en contacto entre los granos, entonces:

$$R_{AL} \sim \frac{1}{q\mu h_{AL}} \cdot \frac{1}{4t} \quad (1.2)$$

$$R_{AL} \sim \frac{1}{q\mu h_{AL}} \cdot \frac{1}{D^2} \quad (1.3)$$

Donde  $h_{AL}$  representa la concentración de huecos en la capa de acumulación. Resolviendo el circuito equivalente, la resistencia  $R$  determinada por este modelos es:

$$R = 2R_c + \frac{R_{AL}R_B}{R_{AL} + R_B} \quad (1.4)$$

$$R = R_B \left( \frac{t}{D_c} \frac{h}{h_{AL}} + \frac{1}{1 + \frac{t}{D_c} \frac{h_{AL}}{h}} \right) \quad (1.5)$$

A partir de este modelo, la contribución de la resistencia del sensor se puede separar en dos términos. La primera de ellas  $\frac{t}{D_c} \frac{h}{h_{AL}}$  presenta una influencia baja en el resultado, debido a que ambos cocientes son pequeños. Entonces, el segundo término controla la respuesta del sensor. Por lo tanto, en base a este modelo, para mejorar la sensibilidad del sensor, se pueden considerar dos direcciones: incrementar  $\frac{t}{D_c}$  y  $\frac{h_{AL}}{h}$ . Mientras que la primera relación se puede modificar cambiando la morfología de la muestra (por ejemplo, el tamaño de grano), el segundo está relacionado con la acumulación en la capa, es decir, principalmente, con la banda doblada. La mejora de la respuesta del sensor aumentando la concentración del portador de carga se conoce como sensibilización electrónica.