



Fabricación y caracterización de nanoestructuras semiconductoras a partir de películas de Cu/Ti//Si para aplicaciones fotocatalíticas

María Camila Pérez Ortiz

Universidad del Valle
Departamento de Física
Facultad de Ciencias Naturales y Exactas
14 de agosto de 2024

Fabricación y caracterización de nanoestructuras semiconductoras a partir de películas de Cu/Ti//Si para aplicaciones fotocatalíticas

María Camila Pérez Ortiz
201925552-3146

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de:
Grado en Física

Dirigido por:
Dra. Lorena Marín
Dr. Luis A. Rodríguez

Grupo de Investigación:
Películas Delgadas

Universidad del Valle
Departamento de Física
Facultad de Ciencias Naturales y Exactas
14 de agosto de 2024

A mi hermana, por ser mi mayor apoyo y mi mejor amiga. A mis padres, por su amor y por enseñarme a nunca rendirme. Este logro es tanto mío como de ustedes.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi hermana, quien ha estado a mi lado en cada momento, brindándome apoyo y alentándome a ser mejor persona y profesional. A mis padres, les debo este y cada uno de mis méritos académicos y personales. Gracias por sus sacrificios, paciencia y amor incondicional, que han sido la base sobre la cual he construido este logro. A mi familia, por su comprensión y palabras de aliento, que me han dado la fortaleza necesaria para superar cada uno de los desafíos que se han presentado.

A mi pareja, por su amor, comprensión y apoyo, que han sido invaluableles, y que me han dado la fuerza para seguir adelante incluso en los momentos más desafiantes. A mis amigos y compañeros de carrera, quienes con su compañía, risas y palabras de aliento han contribuido a que todo este proceso haya sido una experiencia única.

Quiero también agradecer a mis directores, la Dra. Lorena Marín y el Dr. Luis A. Rodríguez, quienes con su dedicación, guía y conocimiento han tenido un gran impacto en mi desarrollo académico y personal. Cada uno de ellos ha dejado una marca significativa en mi formación, inspirándome a crecer como investigadora y a seguir trabajando en mis habilidades tanto profesionales como personales.

A mi grupo de investigación, mi más sincero agradecimiento por su colaboración, consejo y amistad. Su disposición para enseñar, compartir ideas, discutir resultados y ofrecerme un espacio de camaradería han sido significativas para mi formación. El compañerismo dentro del grupo ha sido una fuente constante de motivación y aprendizaje.

Por último, quiero agradecer al proyecto de convocatoria interna de la Universidad del Valle C.I. 71337, IMPENANO, cuya financiación hizo posible la realización de este trabajo. También, al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM, al Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) de la Universidad de Zaragoza y al Instituto de Investigación en Ciencias Ómicas (iÓmicas) de la Universidad Javeriana, por los servicios de medición prestados.

Resumen

Fabricación y caracterización de nanoestructuras semiconductoras a partir de películas de Cu/Ti//Si para aplicaciones fotocatalíticas

Los problemas ambientales han aumentado significativamente en los últimos años. En busca de soluciones sostenibles, la fotocatalisis ha emergido como una tecnología prometedora, para la cual es necesario estudiar alternativas que permitan mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos a bajo costo. Este estudio se centró en fabricar nanohilos de óxidos semiconductores de cobre y analizar su dependencia con el tiempo de recocido, utilizando métodos económicos y accesibles. Se depositaron películas de cobre de 400 nm sobre una capa de 5 nm de titanio en un sustrato de silicio, y se sometieron a tratamientos térmicos a 400 °C durante 5, 15 y 30 minutos en aire. Se estudiaron los efectos del tiempo de recocido en la morfología mediante microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido. La evolución de la transformación de cobre a óxidos se analizó con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía de rayos X de energía dispersiva, espectroscopía de absorción ultravioleta-visible y espectroscopía Raman. El estudio reveló una relación directamente proporcional entre el crecimiento de las nanoestructuras y el tiempo de recocido. Se detectó la coexistencia de fases, tales como la cuprita y la tenorita, siendo esta última la más predominante con el incremento de tiempo de recocido. Se encontró una pequeña concentración de óxido de titanio en la superficie. Adicionalmente, se observó que la respuesta óptica estaba directamente relacionada con la duración del tratamiento térmico, donde los anchos de banda encontrados estaban dentro de los rangos adecuados para óxidos semiconductores. En conclusión, los tratamientos térmicos empleados en este estudio demostraron ser efectivos para el crecimiento de nanohilos de óxidos de cobre con propiedades adecuadas para su aplicación en fotocatalisis.

Palabras clave: Nanoestructuras de óxidos; CuO; Cu₂O; óxidos semiconductores.

Abstract

Fabrication and Characterization of Semiconductor Nanostructures from Cu/Ti//Si Films for Photocatalytic Applications

Environmental issues have significantly increased in recent years. In the search for sustainable solutions, photocatalysis has emerged as a promising technology, for which it is necessary to explore alternatives to improve the efficiency of photocatalytic processes at a low cost. This study focused on fabricating copper oxide semiconductor nanowires and analyzing their dependence on annealing time using economical and accessible methods. Copper films of 400 nm were deposited on a 5 nm titanium layer on a silicon substrate and subjected to thermal treatments at 400 °C for 5, 15, and 30 minutes in air. The effects of annealing time on the morphology were studied using atomic force microscopy and scanning electron microscopy. The evolution of the transformation from copper to oxides was analyzed using X-ray photoelectron spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, ultraviolet-visible absorption spectroscopy, and Raman spectroscopy. The study revealed a direct relationship between nanostructure growth and annealing time. The coexistence of phases such as cuprite and tenorite was detected, with the latter being predominant as annealing time increased. A small concentration of titanium oxide was found on the surface. Additionally, it was observed that the optical response was directly related to the duration of the thermal treatment, with the detected band gaps falling within the appropriate ranges for semiconductor oxides. In conclusion, the thermal treatments employed in this study proved effective for the growth of copper oxide nanowires with properties suitable for photocatalytic applications.

Keywords: Oxides nanostructures; CuO; Cu₂O; semiconductor oxides.

Contenido

	Pág.
Agradecimientos	IV
Resumen.....	V
Lista de figuras.....	IX
Lista de tablas.....	XI
1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes y Justificación.....	1
1.2 Óxidos semiconductores de cobre	2
1.3 Oxidación térmica	3
1.4 Acerca del trabajo	4
2. Detalles experimentales	6
2.1 Preparación de las muestras	6
2.1.1 Técnicas de evaporación.....	7
2.1.2 Tratamientos térmicos	9
2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	10
2.3 Microscopía de Fuerza Atómica.....	12
2.4 Microscopía Electrónica de Barrido	13
2.5 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva	15
2.6 Espectroscopía de Absorción Ultravioleta-Visible.....	16
2.7 Espectroscopía Raman.....	17
3. Resultados y discusión.....	19
3.1 Análisis morfológico y composicional.....	19
3.1.1 Caracterización por XPS.....	19
3.1.2 Caracterización estructural por AFM y SEM.....	24
3.1.3 Caracterización composicional por EDS	27
3.2 Análisis óptico y vibracional.....	32

3.2.1	Caracterización de propiedades ópticas por UV-Vis.....	32
3.2.2	Caracterización de fases y modos vibracionales por Raman	34
4.	Conclusiones y perspectivas	37
4.1	Conclusiones.....	37
4.2	Perspectivas.....	39
	Referencias	40

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Estructura cristalina cúbica y monoclinica de los compuestos de óxido de cobre (a) Cu_2O y (b) CuO . Naranja: átomos de cobre, azul: átomos de oxígeno. Adaptado de: https://www.crystallography.net/cod/index.php	3
Figura 2-1. Esquema de la estructura multicapa de la película metálica.	6
Figura 2-2. Esquema del sistema de deposición de una película por (a) evaporación por haz de electrones y (b) evaporación térmica. Adaptado de [23].	8
Figura 2-3. Equipo de limpieza ultrasónica modelo BRANSON 1800.	8
Figura 2-4. Esquema del proceso de limpieza de las muestras: uso de (a) acetona y (b) alcohol isopropílico por 5 min; (c) secado con nitrógeno; (d) exposición a luz UV por 30 min.	9
Figura 2-5. (a) Equipo de horno tubular MTI GSL 1500X y (b) Esquema del choque térmico de los tratamientos térmicos implementados.	10
Figura 2-6. Esquema del proceso fotoelectrónico. Adaptado de [26].	11
Figura 2-7. Equipo de análisis XPS Kratos AXIS Supra.	12
Figura 2-8. Esquema del sistema de microscopio AFM. Adaptada de [25].	13
Figura 2-9. Microscopio de fuerza atómica de ASYLUM RESEARCH.	13
Figura 2-10. Esquema de un microscopio SEM. Adaptada de [26].	14
Figura 2-11. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Tescan Clara (FE-SEM).	15
Figura 2-12. Esquema del sistema de operación de una esfera integradora utilizada para realizar mediciones de reflexión difusa. Adaptado de [32].	16
Figura 2-13. Espectrofotómetro UV-Vis JASCOS V 770.	17
Figura 2-14. Esquema de dispersión con sus respectivos cambios en los niveles de energía originados por la polarización electrónica causada por la luz ultravioleta, visible y cercana al infrarrojo (IR). Adaptado de [27].	18
Figura 2-15. Espectrofotómetro micro-Raman JASCO NRS-4500.	18

Figura 3-1. Espectros XPS del barrido general de la superficie de las muestras con y sin tratamiento térmico.	20
Figura 3-2. Espectros XPS en la región de alta resolución Cu 2p: (a) Análisis comparativo de las muestras con y sin tratamiento térmico; y deconvolución de la línea principal relacionada a las fases CuO y Cu ₂ O, y estructura satélite para las muestras (b) STT, (c) TT-5, (d) TT-15 y (e) TT-30.	21
Figura 3-3. Espectros XPS en la región de alta resolución Ti 2p: (a) Análisis comparativo de las muestras que mostraron respuesta en la región; y deconvolución de los picos relacionados a la fase TiO ₂ para las muestras (b) TT-15 y (c) TT-30.....	21
Figura 3-4. Variación de las concentración relativas de los óxidos identificados en función del tiempo de recocido.....	24
Figura 3-5. Micrografía AFM de la superficie de la película depositada de cobre metálico con espesor de 400 nm en un área de 10×10 μm ²	25
Figura 3-6. Histograma de distribución de la rugosidad de la superficie de la película depositada de cobre metálico con espesor de 400 nm para un área de 10×10 μm ²	25
Figura 3-7. Micrografías SEM de las superficies para las películas (a) STT, (b) TT-5, (c) TT-15 y (d) TT-30.....	26
Figura 3-8. Espectro tomado a partir de un mapeo EDS sobre la muestra STT.	28
Figura 3-9. Zonas evaluadas por EDS de nanohilos en las películas (a) TT-15 y (b) TT-30: (I Punta, II Parte Media, III Base).	30
Figura 3-10. Ilustración esquemática de las etapas de oxidación de las películas de cobre. a) Esquema de la composición de las películas. (b) Moléculas de oxígeno en fase gaseosa y superficie de cobre metálica. (c) Reacción inicial que da lugar a la difusión interfacial del oxígeno. (d) Tras la difusión del oxígeno y la interdifusión del titanio, la superficie del cobre se reconstruye. (e) Se da la aparición de nanoestructuras, el sistema alcanza un equilibrio con una distribución no uniforme del oxígeno.....	31
Figura 3-11. Espectro de absorción de las muestras sometidas a oxidación térmica.	32
Figura 3-12. Extrapolación de la función Kubelka Munk para: (a) Banda característica de los óxidos de cobre; y (b) Banda característica del óxido de titanio. Los recuadros muestran la evolución de la energía del ancho de banda óptico con respecto al tiempo de recocido.	33
Figura 3-13. (a) Análisis comparativo de los espectros Raman de las muestras con tratamiento térmico; y deconvolución del corrimiento Raman para las muestras (b)TT-5, (c) TT-15 y (d) TT-30, incluyendo sus modos vibracionales, las frecuencias asociadas y el tipo de óxido formado.	35

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 3-1. Valores de concentración relativa de las fases de óxidos identificadas.	23
Tabla 3-2. Porcentaje en peso (wt %), medido por EDS, de Cu y O presentes en las muestras.	28
Tabla 3-3. Distribución de porcentaje atómico en un nanohilo de las películas TT-15 y TT-30: Análisis por Zonas (I Punta, II Parte Media, III Base), de acuerdo con la distribución que se muestra en la Figura 3-10	30
Tabla 3-4. Valores de ancho de banda prohibida para las muestras tratadas térmicamente.	34

1. Introducción

1.1 Antecedentes y Justificación

Los problemas ambientales han experimentado un notable aumento en los últimos años, impulsados por el acelerado desarrollo industrial, el crecimiento demográfico, el cambio climático, entre otros factores [1]. Estos problemas tienen repercusiones significativas en diversas áreas, las cuales incluyen el consumo humano, la agricultura y la industria [2].

En la búsqueda de generar alternativas sostenibles, eficientes e innovadoras en respuesta a estos desafíos, las aplicaciones fotocatalíticas han emergido como una tecnología prometedora. La fotocatalisis ocurre cuando un material semiconductor se ilumina con fotones cuya energía es igual o mayor que su energía de banda prohibida, provocando la excitación de electrones y la creación de pares electrón-hueco. Estos pares se disocian en electrones libres en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia, generando así especies reactivas capaces de descomponer contaminantes [3]. Este proceso convierte a los materiales con respuesta fotocatalítica en herramientas funcionales para la degradación de contaminantes orgánicos en la remediación de agua [4], la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en el aire y la desinfección de superficies [5].

En este contexto, el uso de nanomateriales semiconductores con actividad fotocatalítica emerge como una alternativa prometedora en estas aplicaciones, debido a sus propiedades intrínsecas que permiten la absorción de luz y la generación de especies reactivas [6], haciéndolos catalizadores competentes por su baja dimensionalidad la cual permite una mayor área superficial específica, y por el aumento de la reactividad debida a la excitación por ciertas longitudes de onda [1]. Estas características hacen que los nanomateriales sean especialmente adecuados para mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos.

En particular, dentro de los nanomateriales semiconductores, las nanoestructuras de óxidos de cobre se destacan como un campo de estudio prometedor. Estos materiales

exhiben propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y magnéticas [4-5], que los hacen especialmente eficaces en los procesos de fotocatálisis, debido a su alta actividad y selectividad en reacciones de oxidación y reducción [5]. Además, cuentan con abundancia natural del material de partida para síntesis y requieren de un procesamiento de producción de bajo costo [7], lo que añade un valor práctico significativo en su implementación.

1.2 Óxidos semiconductores de cobre

Los óxidos de cobre son materiales semiconductores tipo p, que no generan un impacto ambiental importante, y que poseen un ancho de banda óptico bajo [8]. Se encuentran principalmente en dos formas, CuO y Cu₂O, fases que se caracterizan por poseer propiedades físicas que varían de acuerdo con las condiciones y métodos de nanoestructuración y obtención de dichas fases [9-12].

Para la obtención del CuO y Cu₂O, se han desarrollado y optimizado diversas técnicas de síntesis. Entre los métodos más destacados se encuentran la oxidación térmica [13], la síntesis hidrotermal [14], el método sol-gel [15], la deposición química en fase vapor y líquida [16]. Cada uno de estos métodos permite controlar la morfología y propiedades de estos óxidos, influyendo directamente en su eficiencia y funcionalidad.

Específicamente, durante el proceso de oxidación térmica, cuando el cobre interactúa con el oxígeno circundante, la termodinámica de la oxidación favorece en primera instancia la aparición de la fase del óxido cuproso, Cu₂O. Una vez dicha fase empieza a interactuar con el oxígeno dará lugar a la fase del óxido cúprico, CuO [17]. El óxido cuproso, presenta una estructura cristalina cúbica, mientras que el óxido cúprico reporta una estructura cristalina monoclinica [13], como se muestra en **Figura 1-1**. A partir de la estructura cristalina, se identifican dos tipos de iones de cobre: (i) el Cu⁺, que está coordinado por dos átomos de oxígeno como vecinos más cercanos, formando enlaces colineales, similares a los enlaces en la cuprita (Cu₂O) y; (ii) el Cu²⁺, que se encuentra rodeado por cuatro átomos de oxígeno, con longitudes de enlace y ángulos muy parecidos a los de la tenorita (CuO) [4].

Por otro lado, los anchos de banda óptica reportados para el Cu₂O y el CuO, con transición directa (o indirecta), están reportados en intervalos de 2.1-2.6 eV y 1.3-1.9 eV, respectivamente [18]. Los cambios en la composición, el tamaño de grano y la constante de red durante un proceso de oxidación pueden alterar las propiedades

ópticas, haciendo que el ancho de banda se vea afectado por las dimensiones del cristalito [4]. Sin embargo, los óxidos semiconductores de cobre son materiales con una excelente estabilidad química y fotoquímica, que se caracterizan por tener actividad óptica debido a sus estrechos anchos de banda, por esto son de interés en aplicaciones de fotocatalisis.

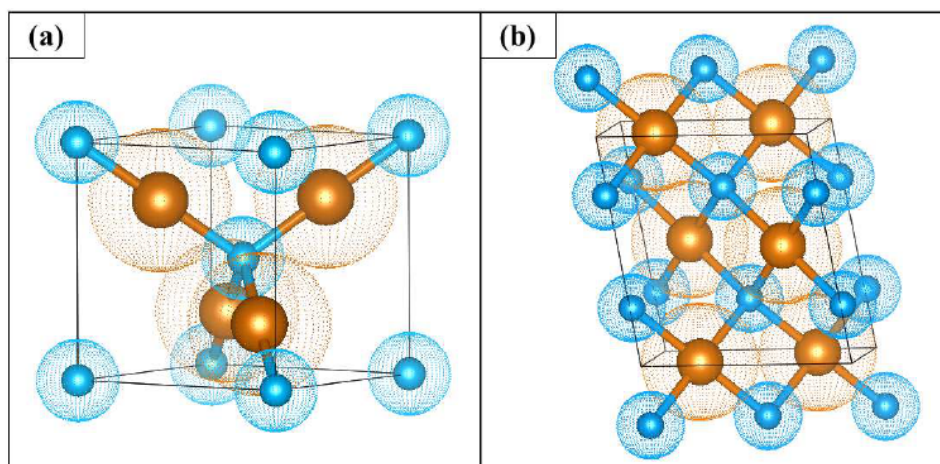


Figura 1-1. Estructura cristalina cúbica y monoclinica de los compuestos de óxido de cobre (a) Cu_2O y (b) CuO . Naranja: átomos de cobre, azul: átomos de oxígeno. Adaptado de: <https://www.crystallography.net/cod/index.php>

Adicionalmente, es importante considerar que los óxidos de cobre nanoestructurados y los sustratos presentan una adhesión mecánica muy débil, lo que provoca la delaminación y fisuración de las películas de óxidos durante los procesos de oxidación térmica. Dado que esto afecta gravemente las propiedades y aplicaciones prácticas de los óxidos nanoestructurados, se han reportado en la literatura varios métodos para reducir el estrés térmico durante el proceso de oxidación y, como resultado, eliminar los problemas de agrietamiento y delaminación. Un ejemplo de estos métodos es la pre-deposición de una capa de materiales como el ZnO o el TiO_2 [4].

1.3 Oxidación térmica

Las propiedades de los óxidos varían significativamente según las condiciones y métodos de nanoestructuración aplicados [9-10]. Entre los métodos destacados se encuentran la oxidación térmica, la electrodeposición, litografía óptica y electrónica. En este trabajo, nos centraremos en la fabricación de nanoestructuras de óxidos semiconductores de cobre empleando la técnica de oxidación térmica, que se distingue por su asequibilidad económica, simplicidad y adaptabilidad en términos

de procedimientos de producción [13]. Este método, consiste en exponer el cobre a temperaturas y atmósferas específicas, para inducir un proceso de oxidación y reestructuración superficial [4].

No obstante, aunque el cobre tiene una tendencia natural a oxidarse, es necesario establecer condiciones óptimas de oxidación en los montajes experimentales para asegurar la formación de las fases deseadas de óxidos de cobre, las cuales aparecen en rangos de temperatura entre 170 y 800 °C [17]. Factores críticos como la temperatura y la cinética de la reacción ejercen un impacto significativo en el desarrollo de la estructura policristalina de los óxidos [19]. Sin embargo, con los parámetros adecuados, se promueve la aparición de estructuras alargadas [11, 17-18], que incrementan la relación área-volumen ocasionando un aumento en la disponibilidad del material y el área superficial [20].

En este contexto, estas condiciones requieren tiempos de recocido específicos, adaptados a cada montaje experimental, para lograr una morfología nanoestructurada adecuada de los óxidos. Cabe mencionar que, una vez alcanzada una mayor estabilidad termodinámica durante el proceso de oxidación, las formaciones del material en la superficie tienden a volverse más homogéneas. Esto se debe a la estabilidad energética conseguida, facilitada por la difusión interfacial del oxígeno [18].

1.4 Acerca del trabajo

Dado que la morfología y microestructura de las películas delgadas, así como el proceso de crecimiento de las nanoestructuras, influyen significativamente en las propiedades intrínsecas de los óxidos semiconductores de cobre, este trabajo presenta un método asequible y de bajo costo para fabricar nanoestructuras basadas en óxidos semiconductores de cobre. El enfoque implicó aplicar tratamientos térmicos a 400 °C en una atmósfera de aire, a películas de cobre depositadas mediante evaporación térmica en condiciones de ultra alto vacío.

El estudio muestra cómo el tiempo de recocido influye en las propiedades estructurales, ópticas y vibracionales de los óxidos de cobre. El propósito fue identificar y estudiar mejoras en las propiedades ópticas y morfológicas de las nanoestructuras, evaluando su potencial para aplicaciones fotocatalíticas y contribuyendo así al avance del conocimiento en este campo.

Además, las nanoestructuras generadas en los procesos de oxidación térmica están influenciadas por la estructura inicial del material depositado sobre el sustrato [21-22]. Por lo tanto, también se estudió la influencia del método de deposición de la película metálica en las características de formación de las nanoestructuras en comparación con lo reportado en la literatura.

2. Detalles experimentales

2.1 Preparación de las muestras

Para el desarrollo de este trabajo, nos enfocamos en la fabricación de nanoestructuras de óxidos híbridos semiconductores sobre películas de cobre de 400 nm de espesor depositadas, mediante la técnica de evaporación térmica en condiciones de ultra-alto vacío, sobre una capa de 5 nm de titanio, crecida con la técnica de evaporación por haz de electrones, en sustratos de silicio. Las muestras fueron fabricadas en el Centro de investigación Cooperativa en nanociencia y nanotecnología CIC nanoGUNE, empleando un sistema de sistema HV de Kurt J. Lesker Company para la deposición del titanio y el sistema de evaporación UHV de CreaTec para la deposición del cobre.

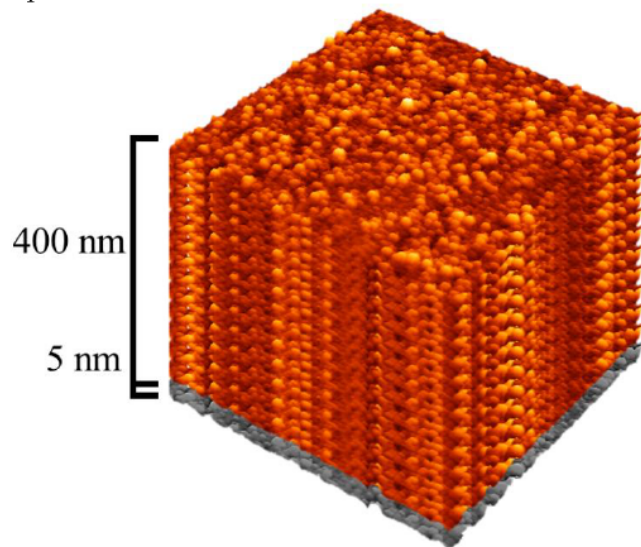


Figura 2-1. Esquema de la estructura multicapa de la película metálica.

En este contexto, la capa de titanio tenía como función mejorar la adherencia de la película de cobre, formando enlaces intermetálicos estables tanto con el silicio del sustrato como con el cobre depositado [4]. Estos intermetálicos contribuyeron a una mejor adhesión entre la capa de titanio y el sustrato de silicio, así como entre la

capa de titanio y el cobre. Esta fuerte adhesión interfacial mejoró la estabilidad y durabilidad de la estructura multicapa. En la **Figura 2-1** se presenta un esquema de la estructura de la película metálica.

2.1.1 Técnicas de evaporación

Las técnicas de deposición por evaporación de películas varían según la fuente utilizada para evaporar el material de síntesis. En la fabricación de las muestras empleadas en este trabajo, de acuerdo con las dimensiones y requerimientos de cada material dispuesto en la estructura multicapa, se utilizaron las siguientes dos técnicas:

- A. **Evaporación por haz de electrones:** Esta técnica, también conocida como evaporación por e-beam, se utiliza para la deposición de materiales metálicos y se caracteriza por evaporar el material de síntesis utilizando electrones de alta energía en forma de un haz intenso. El proceso comienza con un filamento caliente que emite electrones termiónicamente. Estos electrones son acelerados y dirigidos hacia el material de síntesis, proporcionando la energía necesaria para su evaporación (ver **Figura 2-2 (a)**). Para evitar que el filamento se derrita durante el proceso, los electrones son desviados del filamento hacia el material mediante la fuerza de Lorentz, generada por un campo magnético. Una vez que el material se encuentra en estado gaseoso, se precipita en fase sólida sobre el sustrato, formando la película [23].
- B. **Evaporación térmica:** Es una técnica ampliamente utilizada para depositar dieléctricos, metales y aleaciones que se realiza en condiciones de vacío medio, alto y ultra alto. El proceso consiste en colocar el material en un crisol, que se evapora debido al calor generado por el flujo de corriente eléctrica, produciendo el efecto Joule. El vapor generado se transporta desde la fuente hasta la superficie del sustrato, ubicado por encima del crisol, donde se condensa y forma una película sólida [24]. En la **Figura 2-2 (b)**, se muestra una representación esquemática de la técnica.

Por otra parte, la naturaleza de las muestras sugiere la posible presencia de contaminantes en la superficie, lo cual puede afectar el crecimiento de las nanoestructuras e inducir estrés en el material. Este estrés podría afectar significativamente la adherencia de la película de cobre sobre el sustrato, y tener otros efectos negativos en el proceso de reestructuración de la superficie durante la oxidación térmica.

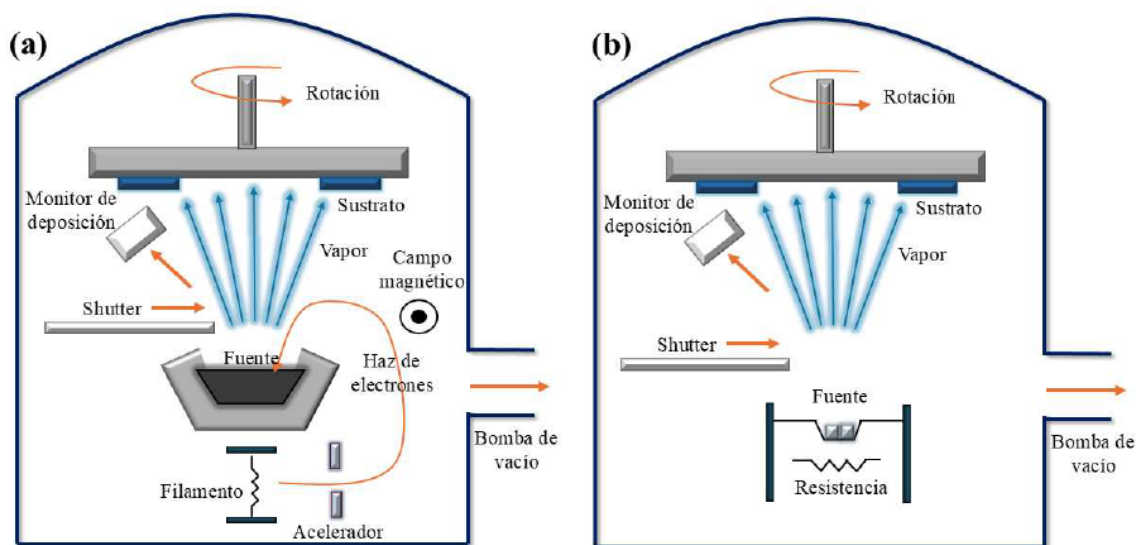


Figura 2-2. Esquema del sistema de deposición de una película por (a) evaporación por haz de electrones y (b) evaporación térmica. Adaptado de [23].

Entonces, con el fin de garantizar que el proceso de oxidación térmica sea efectivo, es importante la limpieza de la superficie, de manera que, la preparación de las películas se realizó utilizando elementos orgánicos reconocidos por sus propiedades desinfectantes y antibacteriales. Inicialmente, estas fueron sumergidas en acetona e isopropanol durante un lapso de 5 minutos utilizando un equipo de limpieza ultrasónica modelo BRANSON 1800 (ver **Figura 2-3**). Posteriormente, se procedió a secar las muestras mediante el uso de un compresor de nitrógeno, seguido de una exposición a la luz UV durante 30 minutos en una cámara especializada, esto con el fin de eliminar cualquier resto orgánico en la superficie. El esquema del proceso de limpieza se muestra en la **Figura 2-4**.



Figura 2-3. Equipo de limpieza ultrasónica modelo BRANSON 1800.

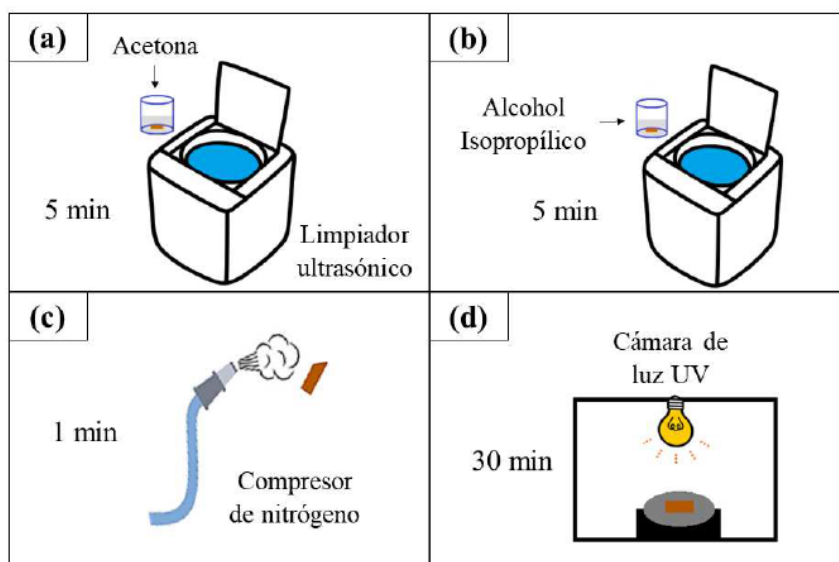


Figura 2-4. Esquema del proceso de limpieza de las muestras: uso de (a) acetona y (b) alcohol isopropílico por 5 min; (c) secado con nitrógeno; (d) exposición a luz UV por 30 min.

2.1.2 Tratamientos térmicos

Las películas de cobre fueron sometidas a un proceso de oxidación térmica en un horno tubular MTI GSL 1500X (ver **Figura 2-2 (a)**), con un control de temperatura de ± 1 °C. Este proceso se llevó a cabo dentro de un tubo de alúmina, que presenta un diámetro interior de 4,2 cm y una longitud de 70 cm. Con el objetivo de asegurar la uniformidad y precisión de la temperatura, las películas se colocaron en la región central del tubo, garantizando así un margen de error térmico de ± 1 °C.

Debido a que los objetivos de este trabajo eran mantener bajos estándares tecnológicos e implementar un proceso de fabricación de bajo costo, y de acuerdo con los parámetros requeridos por las propiedades intrínsecas de los óxidos semiconductores, se realizaron tratamientos térmicos en una atmósfera de aire a una temperatura de 400 °C mediante choque térmico. Esta temperatura garantiza la formación de nanoestructuras, y el flujo de oxígeno durante la oxidación térmica permite que el tiempo de recocido necesario para obtener nanoestructuras de óxidos de cobre no supere una hora [20]. Las muestras investigadas fueron: STT, correspondiente a la película metálica sin tratamiento térmico; TT-5, TT-15 y TT-30 que representan las muestras sometidas a tiempos de oxidación de 5, 15 y 30 minutos, respectivamente (ver **Figura 2-5 (b)**).

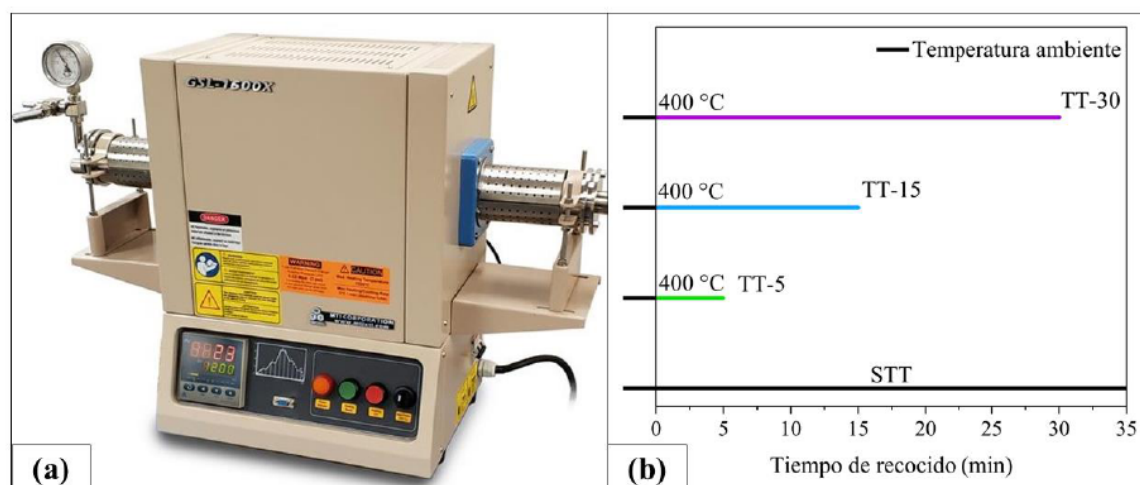


Figura 2-5. (a) Equipo de horno tubular MTI GSL 1500X y (b) Esquema del choque térmico de los tratamientos térmicos implementados.

2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), también conocida como Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA), es una técnica espectroscópica utilizada para estudiar la composición química de las superficies de cualquier sólido. Esta técnica permite realizar un análisis cuantitativo y cualitativo de cualquier elemento, a excepción del hidrógeno y el helio, con una abundancia a partir del 0,1% atómico, y a una profundidad de análisis de alrededor de 3 a 10 nm. Esta alta sensibilidad la hace ampliamente utilizada en investigación, desarrollo de nuevos materiales y controles de calidad en fabricación [25-26].

El principio de funcionamiento del XPS se basa en el efecto fotoeléctrico, donde la incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos ubicados más superficialmente en la muestra, provoca la emisión de fotoelectrones (ver **Figura 2-6**). Una vez esto sucede, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger). La energía para que un electrón sea arrancado del material con radiación electromagnética, está dada por la expresión [26-27]:

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad \text{Ecuación 2-1.}$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes, E_K es la energía cinética del fotoelectrón producido, ϕ es la función de trabajo del espectrómetro y E_B es la energía de enlace del electrón.

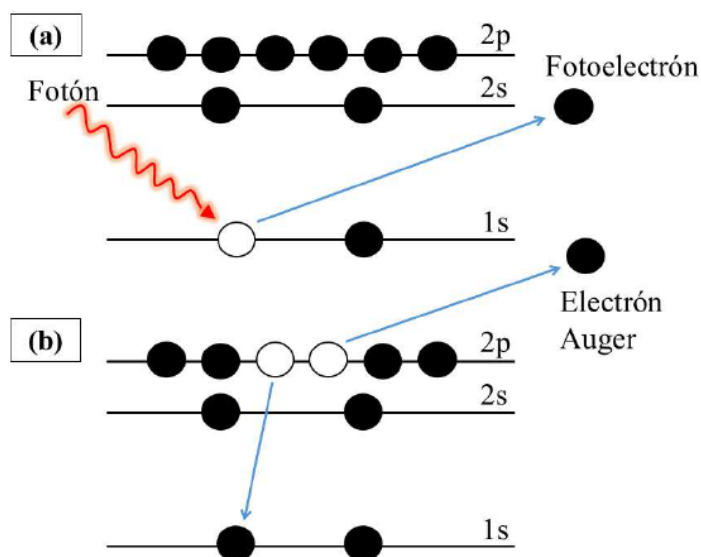


Figura 2-6. Esquema del proceso fotoelectrónico. Adaptado de [26].

La utilidad de determinar la energía de enlace (E_B) radica en que la energía de una capa electrónica en un átomo identifica al electrón de forma específica. Por lo tanto, al determinar la E_B mediante la medición de la energía cinética (E_K), se puede identificar el átomo involucrado en el proceso, en términos del elemento y nivel atómico [25, 27]. Al emplear esta técnica, se debe considerar que la superficie de cualquier material a temperatura ambiente se recubre de manera natural e instantánea de una delgada capa de grupos C-C/C-H, OH- y H₂O (espesor inferior a 3nm) [26].

Para este estudio, se investigó la composición química superficial mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), utilizando un espectrómetro XPS Kratos AXIS Supra, instalado en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) del Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (IMNA – UNIZAR, Zaragoza) (ver **Figura 2-7**). Esta caracterización empleó fotones con una energía incidente de 1486.6 eV (Mono Al K α). Los espectros XPS de alta resolución se obtuvieron con precisión, utilizando un intervalo de paso de 0.1 eV y una energía de paso de 20 eV. Para garantizar condiciones uniformes durante el análisis, las muestras se introdujeron simultáneamente en la cámara de análisis. Se realizaron tanto escaneos generales como de alta resolución en las regiones de interés. La calibración se efectuó utilizando el pico C 1s C-C a 284.8 eV. Además, se empleó el modo de lentes Hybrid-slot, que corresponde a un área de análisis de aproximadamente 700×300 micras. Las especies identificadas se caracterizaron utilizando el software CasaXPS.

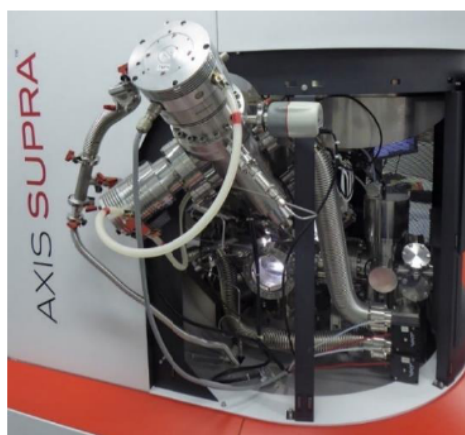


Figura 2-7. Equipo de análisis XPS Kratos AXIS Supra.

2.3 Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica mecano-óptica utilizada para realizar análisis superficiales detallados de muestras. Esta técnica permite obtener imágenes de alta resolución de la topografía de superficies a escala nanométrica.

El principio de funcionamiento del AFM se basa en la interacción entre una punta de sondeo afilada, ubicada en un resorte tipo palanca (cantiléver), y la superficie de la muestra (ver **Figura 2-8**). Esta interacción se produce a través de fuerzas de atracción de corto alcance que provocan la desviación de la palanca hacia la superficie de la muestra. Estos cambios son detectados por un haz láser incidente que se refleja en la parte superior plana de la palanca. Cualquier movimiento de la palanca induce un cambio en la dirección del rayo reflejado, y estos cambios son detectados por un fotodiodo sensible a la posición [28-29].

Las imágenes se generan al escanear la muestra en relación con la punta de sondeo, digitalizando tanto la desviación de la palanca como el movimiento en el eje z del escáner piezoeléctrico, en función de las posiciones laterales x e y [28].

Esta técnica se utilizó para examinar la morfología de la película metálica sin recocido, utilizando un microscopio de fuerza atómica de ASYLUM RESEARCH, modelo MFP 3D (ver **Figura 2-9**), instalado en el Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle. Se operó en modo de no contacto, abarcando áreas de escaneo de 2×2 , 5×5 y $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Posteriormente, se realizó

un análisis estadístico de la topografía superficial con el objetivo de determinar el tamaño promedio de grano y la rugosidad cuadrática media.

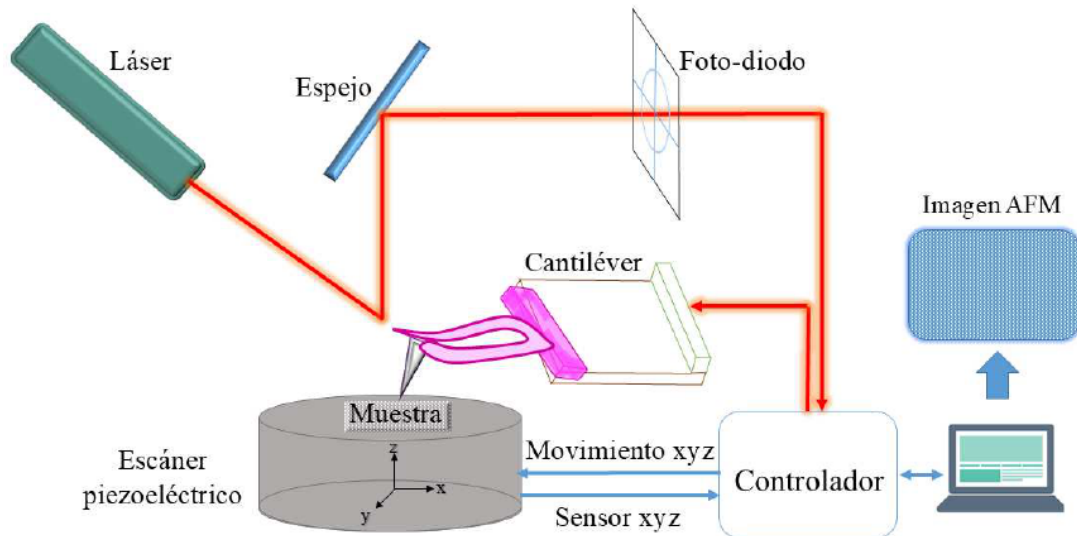


Figura 2-8. Esquema del sistema de microscopio AFM. Adaptada de [25].



Figura 2-9. Microscopio de fuerza atómica de ASYLUM RESEARCH.

2.4 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica avanzada de generación de imágenes que utiliza un haz de electrones en lugar de luz para analizar la superficie de una muestra. Este método permite estudiar en detalle las características morfológicas, estructurales y químicas de las muestras [30].

El funcionamiento de esta técnica se basa en la generación de un haz de electrones en un filamento metálico, generalmente de tungsteno. Este haz es deflectado por lentes electromagnéticas hacia la muestra, estimulando la emisión de electrones

secundarios (de baja energía), los electrones retrodispersados (de alta energía), rayos X continuos y rayos X característicos [31], señales secundarias que son recolectadas por diferentes detectores. La interacción de estos electrones con los átomos de la muestra a diferentes profundidades proporciona información detallada sobre la morfología, composición y estructura cristalina de la muestra.

Para que una muestra sea analizada mediante SEM, es necesario que sea conductora. Si la muestra no posee esta característica, se le aplica un recubrimiento con un material conductor (por ejemplo, oro), lo que permite la correcta interacción del haz de electrones y la posterior emisión de electrones secundarios y retrodispersados. En la **Figura 2-10** se presenta un esquema del montaje experimental de un microscopio electrónico de barrido.

La interacción del haz de electrones con la muestra produce diversas señales que son captadas y procesadas para formar imágenes. Los electrones secundarios y retrodispersados se utilizan para crear imágenes de alta resolución que revelan la morfología y topografía de la muestra. Además, los electrones retrodispersados, junto con los electrones refractados, proporcionan información sobre el contraste de la composición de los elementos presentes en la muestra, permitiendo así su identificación y análisis químico [31]. Por otro lado, los rayos X característicos, específicos para cada elemento, se emplean para el análisis composicional de la muestra.

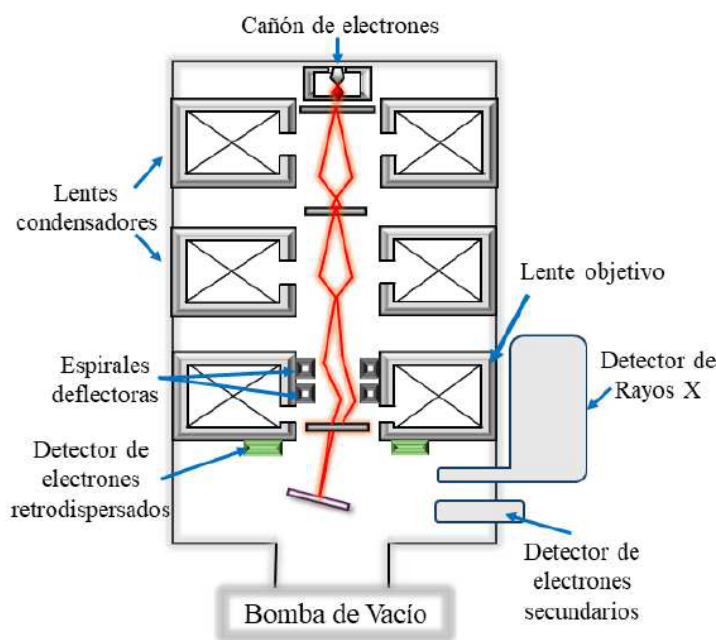


Figura 2-10. Esquema de un microscopio SEM. Adaptada de [26].

Para estudiar cambios en la morfología de las películas luego de la oxidación térmica, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Tescan Clara (FE-SEM) (ver **Figura 2-11**), instalado en el Instituto de Investigación en Ciencias Ómicas (iÓmicas) de la Universidad Javeriana. Este equipo cuenta con un sistema de análisis de rayos X de electrones de dispersión de energía (EDS). Se realizó un análisis estadístico de la superficie, mediante análisis de imágenes digitales utilizando los softwares de procesamiento de imágenes ImageJ y DigitalMicrograph, con el objetivo de estimar las dimensiones de las nanoestructuras identificadas en algunas muestras y analizar la correlación de su aparición con el tiempo de recocido.



Figura 2-11. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Tescan Clara (FE-SEM).

2.5 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

El microscopio electrónico de barrido (SEM) también es un instrumento capaz de realizar la caracterización química de una muestra a partir de la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Esto se debe a que, durante la interacción entre el haz de electrones y la muestra, se emiten rayos X característicos de los elementos presentes.

Un equipo SEM suele estar equipado con un detector de estado sólido que desarrolla un histograma, el cual muestra la frecuencia relativa de los fotones de rayos X en función de su energía [31]. Esto permite identificar y cuantificar los elementos químicos presentes en la muestra.

Para la identificación química de los elementos en puntos de interés, después del proceso de oxidación, se llevó a cabo un estudio de EDS utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Tescan Clara (FE-SEM), instalado en el Instituto de Investigación en Ciencias Ómicas (iÓmicas) de la Universidad Javeriana, el cuál emplea el software de análisis Oxford Instruments AZtec.

2.6 Espectroscopía de Absorción Ultravioleta-Visible

La espectroscopía UV-Vis es una técnica ampliamente utilizada para caracterizar el espectro de absorbancia de sustancias que absorben en la región ultravioleta visible, permitiendo la estimación de los valores de la banda óptica prohibida. El valor de la banda prohibida se puede determinar mediante reflectancia difusa, cuyas mediciones se realizan en espectrofotómetros UV-Vis acoplados a una esfera integradora accesoria, capaz de recoger el flujo de luz reflejada [27], como se muestra en la **Figura 2-12**.

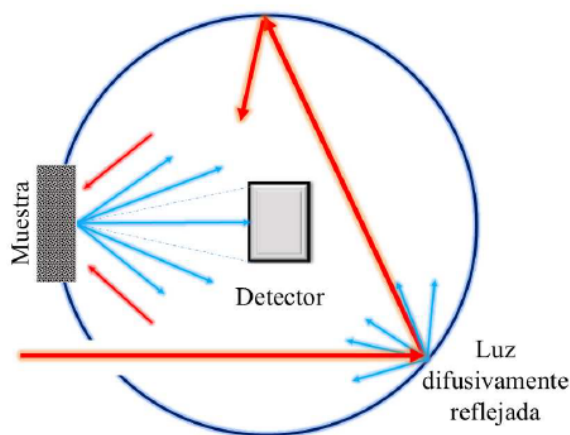


Figura 2-12. Esquema del sistema de operación de una esfera integradora utilizada para realizar mediciones de reflexión difusa. Adaptado de [32].

La espectroscopía UV-Vis se basa en el principio de que las moléculas pueden absorber luz en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético. Cuando la luz pasa a través de un medio, una parte de esta puede ser absorbida. Para cuantificar la cantidad de luz absorbida, se calcula el coeficiente de absorción, α . La intensidad de la luz después de atravesar un material específico se describe mediante la ley de Beer-Lambert [27]:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad \text{Ecuación 2-2.}$$

donde I_0 es la intensidad óptica inicial, $I(z)$ es la intensidad de la luz después de atravesar el espesor z , y α es el coeficiente de absorción. Medir el coeficiente de absorción es fundamental para estudiar las propiedades ópticas de los materiales y su aplicación en diversos campos.

Se utilizó espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) para determinar las características de absorción y el ancho de banda óptico, empleando la función de Kubelka-Munk y considerando una transición indirecta. Las muestras se analizaron en un rango de longitud de onda de 190 a 1000 nm utilizando un espectrofotómetro UV-Vis NIR modelo JASCO V 770 (ver Figura 2-13), instalado en el Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle.



Figura 2-13. Espectrofotómetro UV-Vis JASCOS V 770.

2.7 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de espectroscopía molecular no destructiva que se utiliza para identificar los enlaces químicos en moléculas o sólidos, tanto en compuestos orgánicos como inorgánicos. Tiene la capacidad de diferenciar moléculas y especies químicas que son muy similares [33].

Los espectros Raman se originan a través de la polarización electrónica causada por la luz ultravioleta, visible y cercana al infrarrojo (IR). Cuando una luz monocromática intensa de frecuencia ν_0 se irradia sobre la muestra, la luz dispersada se observa en dirección perpendicular a la luz incidente. La polarización electrónica inducida en la muestra por el haz incidente provoca dos efectos: la dispersión de Rayleigh y la dispersión Raman (ver Figura 2-14).

La dispersión de Rayleigh ocurre cuando la luz dispersada tiene la misma frecuencia ν_0 del haz incidente, mientras que la dispersión Raman se presenta cuando la frecuencia de la luz dispersada es $\nu_0 \pm \nu_i$, donde ν_i representa la frecuencia

correspondiente a la vibración molecular. Las líneas $\nu_0 + \nu_i$ y $\nu_0 - \nu_i$ se denominan líneas anti-Stokes y Stokes, respectivamente (ver **Figura 2-14**) [27]. Por consiguiente, los espectros Raman se manifiestan como desplazamientos de la frecuencia incidente en las regiones ultravioleta, visible y cercana al infrarrojo (IR).

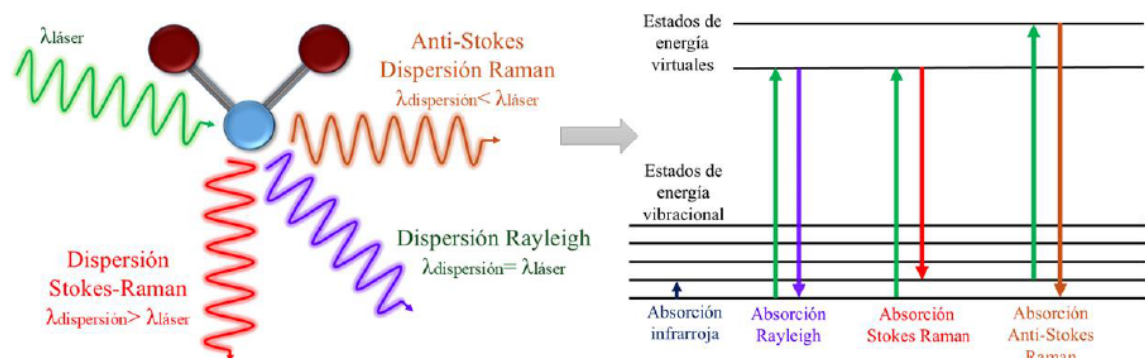


Figura 2-14. Esquema de dispersión con sus respectivos cambios en los niveles de energía originados por la polarización electrónica causada por la luz ultravioleta, visible y cercana al infrarrojo (IR). Adaptado de [27].

En este trabajo, se empleó espectroscopía Raman para identificar las fases de los óxidos y sus modos vibracionales. Estos análisis se realizaron utilizando un espectrofotómetro micro-Raman JASCO NRS-4500 (ver **Figura 2-15**), instalado en el Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle, con un rango de desplazamiento Raman de 100 a 1500 cm^{-1} , utilizando un láser de excitación Raman con longitud de onda de 457 nm.



Figura 2-15. Espectrofotómetro micro-Raman JASCO NRS-4500.

3. Resultados y discusión

3.1 Análisis morfológico y composicional

3.1.1 Caracterización por XPS

Se realizaron estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para examinar la influencia del tratamiento térmico en la composición química superficial de las películas delgadas. En la **Figura 3-1** se presentan los espectros de los barridos generales para cada muestra, indicando las especies identificadas. Los espectros revelan la presencia de C y O, elementos típicos de la exposición a la atmósfera y del proceso de oxidación térmica. Además, se identificaron elementos como Cl, Ca y F en bajas concentraciones en la superficie, cuya aparición puede atribuirse a la exposición a contaminación ambiental derivada de los clorofluorocarbonos. También, se observó la presencia de Cu y Ti, validando la coexistencia de sus respectivos óxidos en las muestras.

Para una evaluación más detallada de los estados de oxidación del Cu y el Ti, se realizó un análisis de alta resolución en la región 2p de cada uno de estos compuestos. La **Figura 3-2(a)** muestra los datos de Cu 2p registrados para las películas delgadas de cobre metálico y con tiempos de recocido de 5, 15 y 30 minutos. Se puede observar que el nivel de energía de las muestras estaba compuesto por picos principales del doblete característico correspondientes al Cu 2p_{3/2} y el Cu 2p_{1/2} [34-36] posicionados alrededor de 933.7 y 953.8 eV respectivamente. De manera que, la división espín-órbita [37], representada por la separación entre los picos principales de fotoemisión está cerca de los 20.1 eV.

Adicionalmente, se identificaron estructuras satélites de agitación entre 7 y 10 eV, energías de enlace más altas que la del pico principal de la región Cu 2p. Los picos satélites de agitación se originan de múltiples excitaciones en óxidos de cobre [38], que tienen lugar cuando un fotoelectrón emitido interactúa al mismo tiempo con un electrón de valencia y lo eleva a un nivel de energía superior. Esto provoca que, la

energía cinética del electrón del núcleo disminuya, creando una estructura satélite por debajo de la posición del nivel del núcleo [39]. La intensidad del satélite proviene de la aparición de especies con estado de oxidación Cu^{+2} en la capa superficial durante el proceso de oxidación [35, 38].

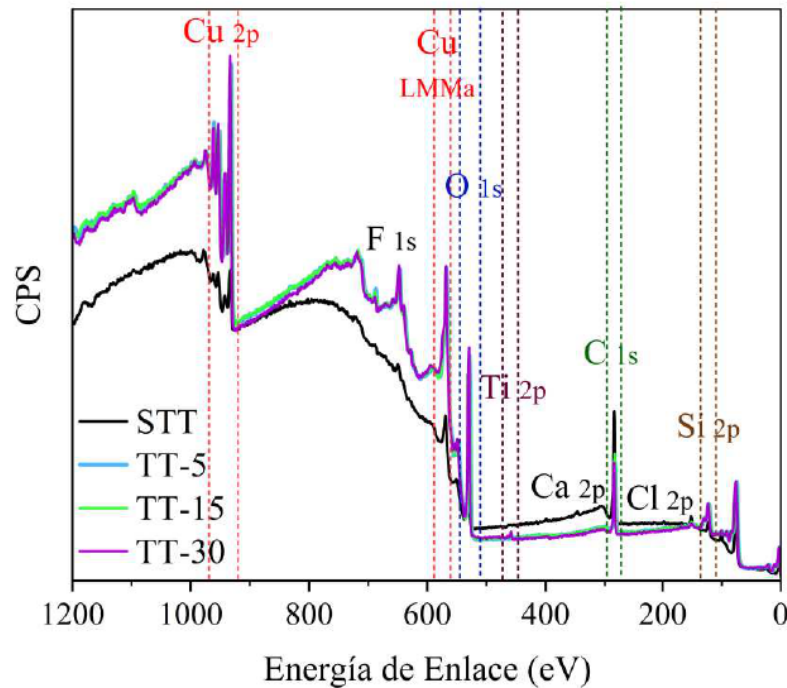


Figura 3-1. Espectros XPS del barrido general de la superficie de las muestras con y sin tratamiento térmico.

De manera similar, en la región de alta resolución para el nivel de energía Ti 2p, como se muestra en la **Figura 3-3(a)**, se detectan picos característicos del Ti $2p_{1/2}$ y Ti $2p_{3/2}$ [40-41], posicionados en 464.5 y 458.9 eV, respectivamente, para las muestras TT-15 y TT-30. Esto indica que el titanio está teniendo una interdifusión hacia la superficie como resultado de la energía inducida por la temperatura durante el proceso de oxidación, dando como resultado la aparición de especies con estado de oxidación Ti^{+4} en la capa superficial de las muestras. Adicionalmente, no se detectan señales en esta región para la muestra TT-5, lo cual se atribuye al poco tiempo de oxidación que no da lugar a la interdifusión del titanio.

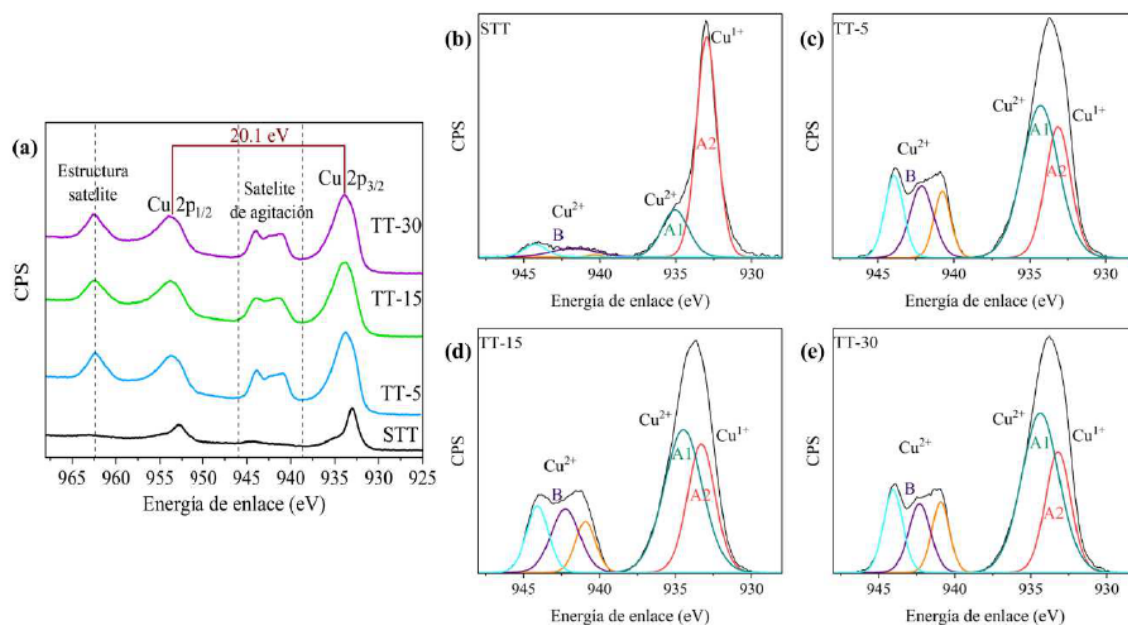


Figura 3-2. Espectros XPS en la región de alta resolución Cu 2p: (a) Análisis comparativo de las muestras con y sin tratamiento térmico; y deconvolución de la línea principal relacionada a las fases CuO y Cu₂O, y estructura satélite para las muestras (b) STT, (c) TT-5, (d) TT-15 y (e) TT-30.

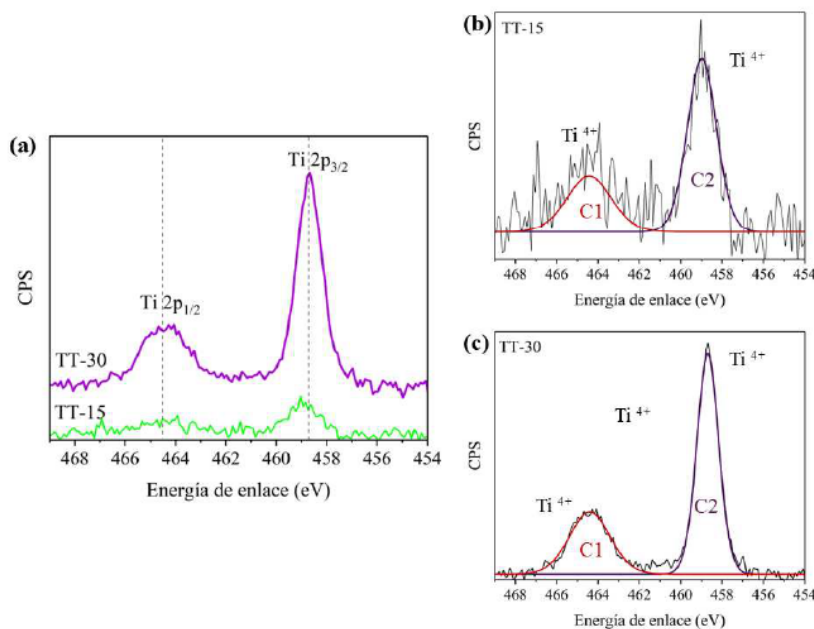


Figura 3-3. Espectros XPS en la región de alta resolución Ti 2p: (a) Análisis comparativo de las muestras que mostraron respuesta en la región; y deconvolución de los picos relacionados a la fase TiO₂ para las muestras (b) TT-15 y (c) TT-30.

En cuanto a la composición, para determinar las proporciones de Cu^{+1} (Cu_2O) y Cu^{+2} (CuO) en la superficie, se realizó una deconvolución en dos picos de la línea principal de fotoemisión correspondiente al Cu $2p_{3/2}$, que tiene contribuciones de ambas especies de óxidos [37], marcados como A1 y A2, como se muestra en la **Figura 3-2(b-e)**. El pico A1 se relaciona con la especie Cu^{+2} , mientras que el pico A2 corresponde a la especie Cu^{+1} . Adicionalmente, se hizo una deconvolución en tres picos de la estructura satélite de agitación, cuya contribución total en área está marcada como B (ver **Figura 3-2(b-e)**).

La intensidad total de las especies de Cu^{+2} se representa en la combinación de las señales de la fotoemisión directa (A1) y la fotoemisión de agitación (B). En contraste, la intensidad total de las especies de Cu^{+1} se identifica únicamente de la señal de fotoemisión directa (A2). Además, se estimó la concentración superficial del óxido de titanio con base en la contribución total del área de los picos de fotoemisión caracterizados (**Figura 3-3(b-c)**).

Las concentraciones relativas de las especies mencionadas presentes en la superficie de las muestras se obtienen mediante las siguientes ecuaciones [38-39]:

$$\% \text{Cu}^{+2} = \frac{A1 + B}{A + B + C} \quad \text{Ecuación 3-1.}$$

$$\% \text{Cu}^{+1} = \frac{A2}{A + B + C} \quad \text{Ecuación 3-2.}$$

$$\% \text{Ti}^{+4} = \frac{C}{A + B + C} \quad \text{Ecuación 3-3.}$$

donde A es el área total de los picos de la línea de emisión principal ($A = A1 + A2$) del Cu $2p$, B es el área total de los picos de la estructura satélite de agitación y C es el área total de los picos emisión del Ti $2p$ ($C = C1 + C2$).

El análisis cuantitativo basado en el área estimada a partir del ajuste de picos en los datos de XPS indicó que la fase Cu^{+2} posee una menor concentración relativa (30 %) respecto a la fase Cu^{+1} (70 %). Sin embargo, al realizar los tratamientos de recocidos, vemos como las tendencias se invierten, donde la concentración de Cu^{+2} se hace mayoritaria, oscilando entre 74.7 y 76.1 %, mientras que la fase Cu^{+1} disminuye considerablemente a valores entre 22.6 y 26.7 % (ver **Tabla 3-1**). La aparición de fases de óxidos en la película metálica se atribuye a la capa de óxido nativo debida a la exposición al ambiente. Adicionalmente, vemos como para tiempos de recocido de 15 y 30 min, aparece una pequeña concentración de Ti^{+4}

debido a la interdifusión del titanio a la superficie. La muy baja concentración de Ti^{+4} se debe a la baja cantidad relativa de Ti depositado en la estructura multicapa (5 nm de espesor de Ti por 400 nm de Cu).

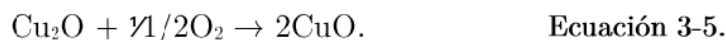
Tabla 3-1. Valores de concentración relativa de las fases de óxidos identificadas.

Muestra	% Concentración relativa		
	Cu^{+2}	Cu^{+1}	Ti^{+4}
STT	30.0	70.0	0.0
TT-5	74.7	25.3	0.0
TT-15	73.1	26.7	0.3
TT-30	76.1	22.6	1.2

De acuerdo con los resultados reportado en la **Tabla 3-2**, la variación de las concentraciones relativas de los óxidos respecto al tiempo de recocido se muestra en la **Figura 3-4**, donde vemos que no existen cambios sustanciales en las concentraciones de Cu_2O y CuO con el tiempo de recocido. De acuerdo con lo reportado en [17], la cinética de oxidación de películas delgadas de Cu, oxidadas al aire a temperatura de 400 °C, comienza con la formación y crecimiento de Cu_2O :



una vez que el Cu se oxida completamente en Cu_2O , se inicia la transformación de fase de Cu_2O a CuO [17]:



Por lo tanto, una oxidación prolongada puede resultar en la transformación completa de la capa de Cu_2O en una fase única de CuO . En nuestro estudio, sin embargo, vemos como nuestro proceso de oxidación térmica favoreció a la transformación de Cu_2O a CuO en la superficie, sin lograr una transformación completa pues, para tiempos de recocido de 30 min, todavía se tiene presencia de CuO . Esto es debido a que el tiempo de recocido, bajo las condiciones de crecimiento aplicadas, no es suficiente para que la cinética de oxidación permita una transformación completa de la fase en la cantidad de material presente en las muestras.

Por consiguiente, la aparición de fases de óxidos y la variación de su concentración, detectadas a partir de los datos de XPS, indican que los tratamientos térmicos afectan notablemente la composición de fases superficiales de las películas. Esto resulta en la coexistencia superficial de fases de CuO y Cu_2O en todas las muestras, donde sus concentraciones superficiales cambian con la temperatura de recocido,

pero no parecen mostrar una clara dependencia con el tiempo de recocido, y de con la presencia de TiO_2 en las muestras con mayores tiempos de recocido (TT-15 y TT-30).

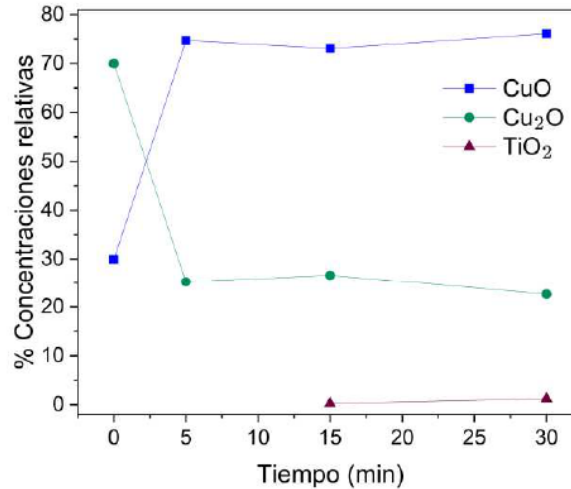


Figura 3-4. Variación de las concentración relativas de los óxidos identificados en función del tiempo de recocido.

3.1.2 Caracterización estructural por AFM y SEM

Las micrografías obtenidas mediante AFM y SEM que se presentan en la **Figura 3-5** y **Figura 3-7(a)** respectivamente, revelan que la película metálica, sin recocido, exhibe una morfología granular. Esto sugiere la presencia de un mecanismo de nucleación, de tamaños no uniformes, acompañado de un posible crecimiento isotrópico de los granos [16], típico de películas crecidas por técnicas de evaporación, lo cual indica la ausencia de un control morfológico y direccional en el proceso de formación de estos. Además, se determinó que el tamaño promedio de los granos superficiales es de (198 ± 2) nm, y que la rugosidad cuadrática media (R_{rms}) alcanza los 11 nm en un área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (ver **Figura 3-6**). Esto representa aproximadamente el 2.75% del espesor total de la película, lo que indica que la película de cobre metálica es continua [17]. Se reporta el área de estudio de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ porque los resultados en las áreas de 2×2 y $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ fueron similares, eligiendo el área más grande para una mejor estadística.

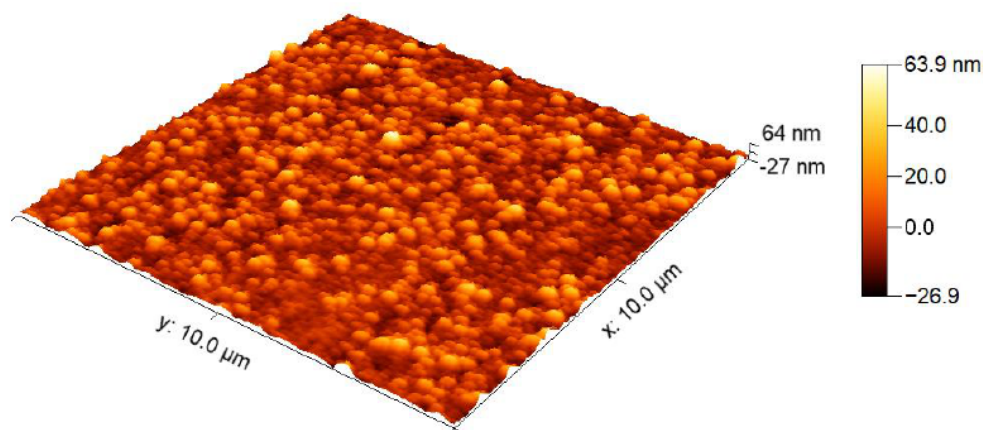


Figura 3-5. Micrografía AFM de la superficie de la película depositada de cobre metálico con espesor de 400 nm en un área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

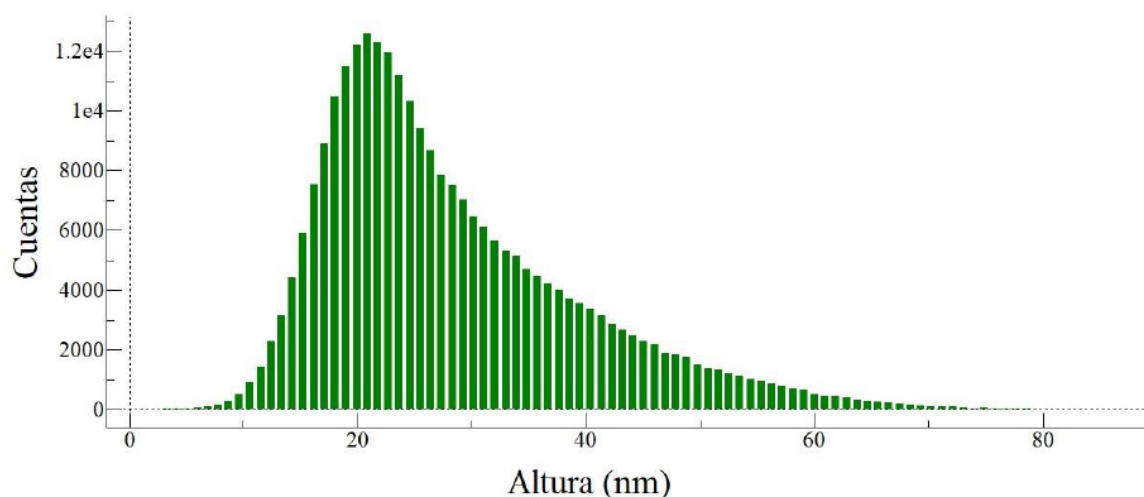


Figura 3-6. Histograma de distribución de la rugosidad de la superficie de la película depositada de cobre metálico con espesor de 400 nm para un área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

El impacto de los tratamientos térmicos y su duración sobre la morfología de las películas delgadas es significativo, tal como se evidencia en las micrografías SEM presentadas en la **Figura 3-7**, por lo que su caracterización morfológica se realizó usando exclusivamente SEM. Para 5 minutos de recocido, vemos como la película continua, con rugosidades de una decena de nanómetros, se transforma en una película nanoestructurada discontinua, formada por un agregado de nanopartículas con forma de crispeta [42] (véase **Figura 3-7 (b)**). A medida que el tratamiento térmico se extiende a 15 minutos, la forma de las nanopartículas tipo *popcorn* cambia a una estructura tipo coral porosa, y se empiezan a formar estructuras alargadas (nanohilos) sobre dicha superficie tipo coral, con un espesor promedio de (47 ± 3) nm, la cual se subestima debido a que los nanohilos crecen inclinados (por

SEM se mide la proyección de los nanohilos al plano de la imagen). Finalmente, para 30 minutos de recocido, vemos como la estructura tipo coral aumenta en tamaño, así como la longitud de los nanohilos, como se muestra en la **Figura 3-7(c-d)**, alcanzando un espesor promedio de (58 ± 3) nm. Cabe destacar que para la muestra TT-15, el nanohilos más largo que se pudo observar posee una longitud de aproximadamente 474 nm, mientras que en la muestra TT-30 logramos encontrar nanohilos que superaban los 1000 nm en longitud.

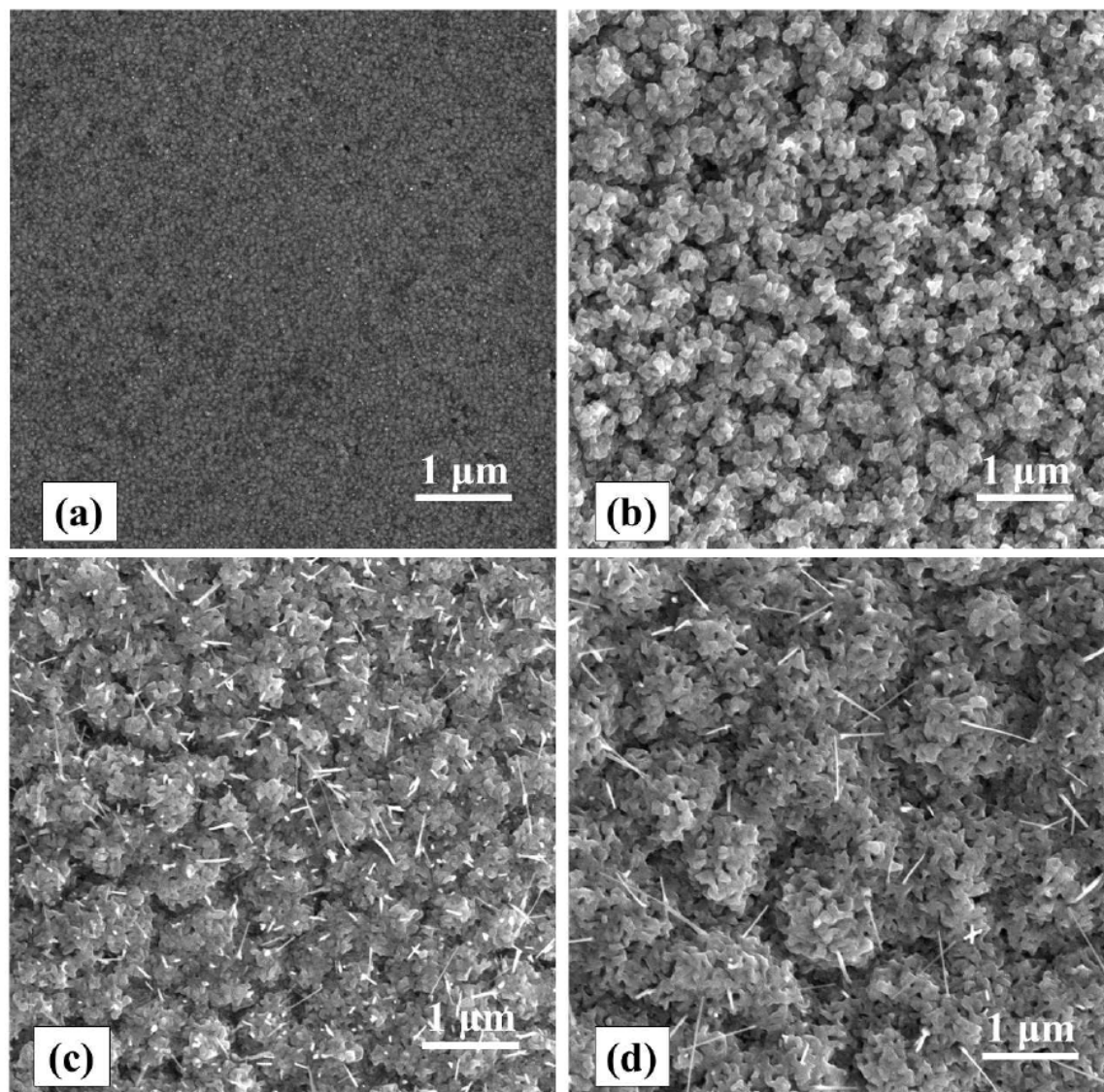


Figura 3-7. Micrografías SEM de las superficies para las películas (a) STT, (b) TT-5, (c) TT-15 y (d) TT-30.

El cambio en la microestructura se atribuye al desequilibrio termodinámico generado por la reacción entre los átomos metálicos y el oxígeno. Una vez se inician los tratamientos térmicos, se induce en el material una difusión interfacial del oxígeno circundante en la atmósfera, el cual interactúa con los metales de la capa continua de la película, generando un desequilibrio en la energía superficial del material. Este desequilibrio obliga al sistema a reestructurarse, resultando en el incremento del tamaño de grano y en la formación de nanoestructuras[12, 43]. La alta relación superficie-volumen generada por la presencia de las nanoestructuras busca minimizar la energía superficial total del sistema, alcanzando así un estado de menor energía. Esto, a su vez, incrementa la disponibilidad del material en la superficie [18].

El mecanismo de reestructuración de la superficie se debe al efecto de la temperatura, que induce un proceso de difusión interfacial del oxígeno a través de las fronteras de grano [18]. Este proceso provoca un aumento en el tamaño de los granos, lo que hace que las fronteras de grano interactúen y se aproximen gradualmente, llevando a un fenómeno de coalescencia en el cual estas fronteras se fusionan y reorganizan la estructura cristalina [18]. A medida que aumenta el tiempo de recocido, se facilita la acumulación de átomos de cobre, que se agrupan de manera más eficiente, promoviendo la formación de nanopartículas con morfología tipo *popcorn* [44]. Conforme el proceso de difusión continúa, estas nanopartículas se aglomeran y aumenta la densidad de los granos, lo que transforma la microestructura a una de tipo coral porosa.

A medida que el tiempo de recocido se incrementa, lo que conduce a un proceso de oxidación más avanzado, se desencadena un proceso de nucleación con una alineación específica, permitiendo el desarrollo de nanohilos de acuerdo con el principio de crecimiento por precipitación de transformaciones difusionales en sólidos [11, 45-46]. A medida que el mecanismo de reestructuración sigue evolucionando con el tiempo, algunos átomos reaccionan con el oxígeno en la superficie, mientras que los restantes continúan moviéndose mediante difusión entre el sustrato y la punta del nanohilo, contribuyendo al aumento de las dimensiones de los nanohilos [11, 47]. La forma y estructura final de estos nanohilos dependen intrínsecamente de la cinética de la reacción y de los defectos estructurales presentes.

3.1.3 Caracterización composicional por EDS

Para realizar un análisis elemental de las concentraciones de Cu, O y Ti en las muestras en estudio, se tomaron espectros EDS a partir de escaneos puntuales (0D)

y en área (2D) usando un SEM de alta resolución. Los resultados de los espectros EDS a partir de escaneos en área, y realizados en regiones similares a las mostradas en la **Figura 3-9**, se presentan en la **Tabla 3-2**, así como los valores correspondientes a los porcentajes, en peso (wt %), del Cu y O en las fases CuO y Cu₂O. Cabe resaltar que, como vemos en la **Figura 3-8**, los espectros EDS logran recoger señal de otros elementos presentes en la muestra tales como el C (proveniente de residuos orgánicos depositado sobre la película cuando se expone a la contaminación del ambiente) y Si (sustrato), por lo que los porcentajes en peso registrados en la **Tabla 3-2** son relativos al Cu y O, exclusivamente. Por otra parte, también es importante destacar que el EDS logra extraer información a una longitud de penetración mucho mayor al XPS (el cual se limita a unos pocos nanómetros de espesor): lograr detectar Si es un indicativo que el EDS consigue obtener información a profundidades mayores al espesor de la película, lo que permite realizar un análisis elemental de todo el espesor de la película.

Tabla 3-2. Porcentaje en peso (wt %), medido por EDS, de Cu y O presentes en las muestras.

Muestra	STT	TT-5	TT-15	TT-30	CuO	Cu ₂ O
Elemento	Porcentaje en peso (wt %)					
Cu	99	86	83	81	80	89
O	1	14	17	19	20	11

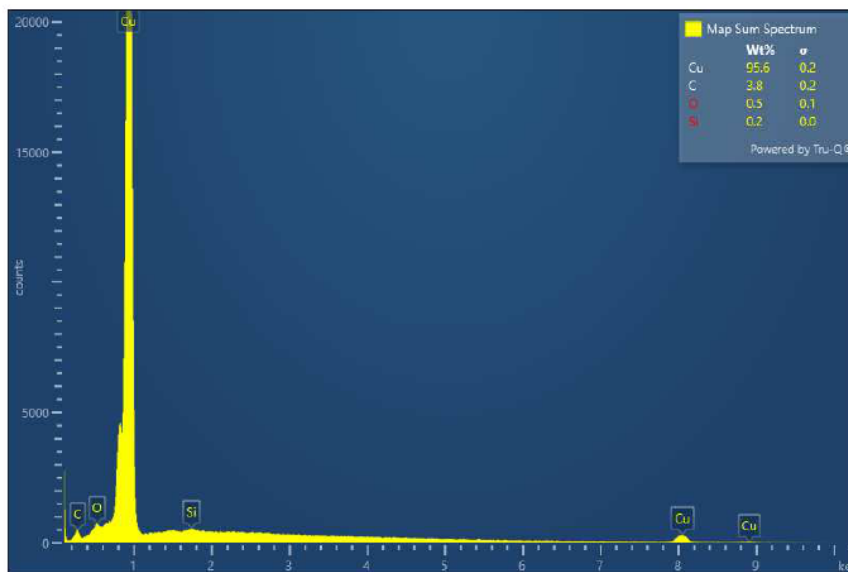


Figura 3-8. Espectro tomado a partir de un mapeo EDS sobre la muestra STT.

Para la muestra STT, vemos como la película contiene una muy alta concentración de Cu (99 wt %), y una muy baja cantidad de O (1 wt %). Este resultado nos permite inferir que sólo la superficie de la película de Cu, de unos pocos nanómetros de espesor, se encuentra oxidada. Sin embargo, al realizar los tratamientos térmicos, vemos como la concentración de O aumenta considerablemente hasta 14 wt %, para 5 min de recocido, mostrando un crecimiento progresivo hasta los 19 wt % conforme se aumenta el tiempo de recocido hasta los 30 min. Un análisis comparativo de los porcentajes en peso medidos por EDS y los estimados para CuO y Cu₂O nos permite inferir que los valores de concentración de O vistos por EDS (entre 14 y 19 wt %) son compatibles con la coexistencia de ambas fases, como se observó en las medidas de XPS, con una tendencia a incrementar la cantidad de CuO con el aumento del tiempo de recocido, un resultado que es coherente con la cinética de oxidación esperada en este sistema.

Por otra parte, en los nanohilos observados en las muestras TT-15 y TT-30, espectros EDS tomados a partir de escaneos puntuales en diferentes zonas del hilo (ver **Figura 3-9**), revelan pequeñas variaciones en la concentración de Cu y O (ver **Tabla 3-3**). Para el caso de los nanohilos de la muestra TT-15, la concentración de O oscila entre 16 y 18 wt %. Si asumimos que sólo hay presencia de las fases CuO y Cu₂O, y que la concentración relativa de cada fase (%CuO y %Cu₂O, respectivamente) se puede estimar a partir de los porcentajes en peso del O medidas por EDS (O_{EDS}), tal que:

$$\%Cu_2O = \frac{O_{CuO} - O_{EDS}}{O_{CuO} - O_{Cu_2O}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3-6.}$$

$$\%CuO = 100 - (\%Cu_2O) = \frac{O_{EDS} - O_{Cu_2O}}{O_{CuO} - O_{Cu_2O}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3-7.}$$

donde O_{CuO} y O_{Cu_2O} son los porcentajes en peso del O en cada compuesto (20 y 11 wt %, respectivamente), la concentración relativa de CuO oscilaría entre 55.5 y 77.7 %, siendo el límite superior de dicho rango un valor muy cercano a lo observado por XPS. Para el caso de los nanohilos de la muestra TT-30, la concentración de O es prácticamente igual a 20 wt %, lo que indicaría que estos nanohilos están formados de CuO, en un muy alto porcentaje.

Finalmente, cabe señalar que ni en la muestra STT (que contiene una capa de 5 nm de Ti en contacto con el sustrato de Si), ni en las nanoestructuras tipo *popcorn* y coral se logró detectar Ti. El titanio sólo se logró detectar en la base de los nanohilos.

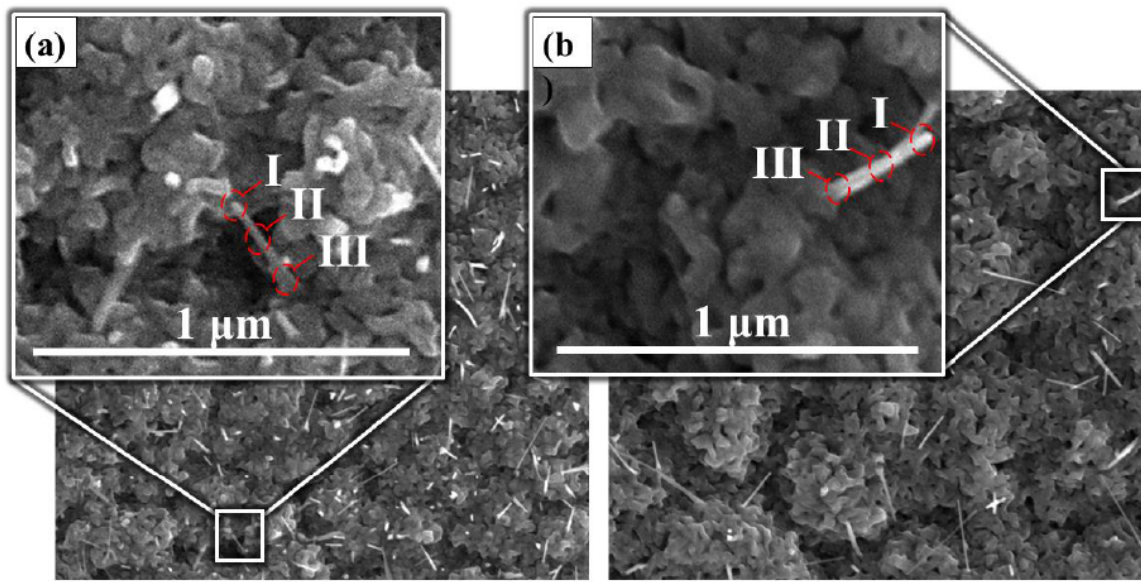


Figura 3-9. Zonas evaluadas por EDS de nanohilos en las películas (a) TT-15 y (b) TT-30: (I Punta, II Parte Media, III Base).

Tabla 3-3. Distribución de porcentaje atómico en un nanohilo de las películas TT-15 y TT-30: Análisis por Zonas (I Punta, II Parte Media, III Base), de acuerdo con la distribución que se muestra en la **Figura 3-9**.

Muestra	TT-15			TT-30		
Zona	I	II	III	I	II	III
Elemento	Porcentaje en peso (wt %)					
Cu	82	84	83	80	80	78
O	18	16	16	20	20	21
Ti	0	0	1	0	0	1

A partir de los resultados obtenidos mediante las técnicas de XPS, SEM y EDS, se propone que el proceso de oxidación de las muestras involucra tres etapas principales (ver **Figura 3-10**):

1. **Reacción química inicial:** Los átomos de oxígeno presentes en la atmósfera reaccionan con los átomos de cobre en la superficie de las muestras.
2. **Difusión interfacial:** El oxígeno se difunde en la interfaz a través de las fronteras de grano, debido al estrés inducido por la temperatura, mientras que el titanio presenta interdifusión hacia la superficie debido a un efecto de percolación. Estos fenómenos son impulsados por la energía liberada durante la reacción química inicial.

3. **Reestructuración de la superficie:** La superficie del cobre se reestructura, incrementando la relación área-volumen debido a la ruptura y reformación de enlaces químicos entre los átomos de oxígeno y cobre. Esta reestructuración facilita la penetración de iones de oxígeno hacia el interior del material, promoviendo la oxidación [45, 48].
4. **Crecimiento de nanohilos:** Cuando la oxidación avanza, se desencadena un proceso de nucleación con una alineación específica, que da lugar a la formación de nanohilos. Mientras algunos átomos reaccionan con el oxígeno en la superficie, otros continúan difundiendo entre el sustrato y la punta del nanohilo [11, 45-46].

A medida que la energía en el sistema se equilibra con el estrés interno acumulado por la presencia de oxígeno, la difusión de este se detiene dando como resultado una distribución no uniforme del oxígeno dentro del cobre [48].

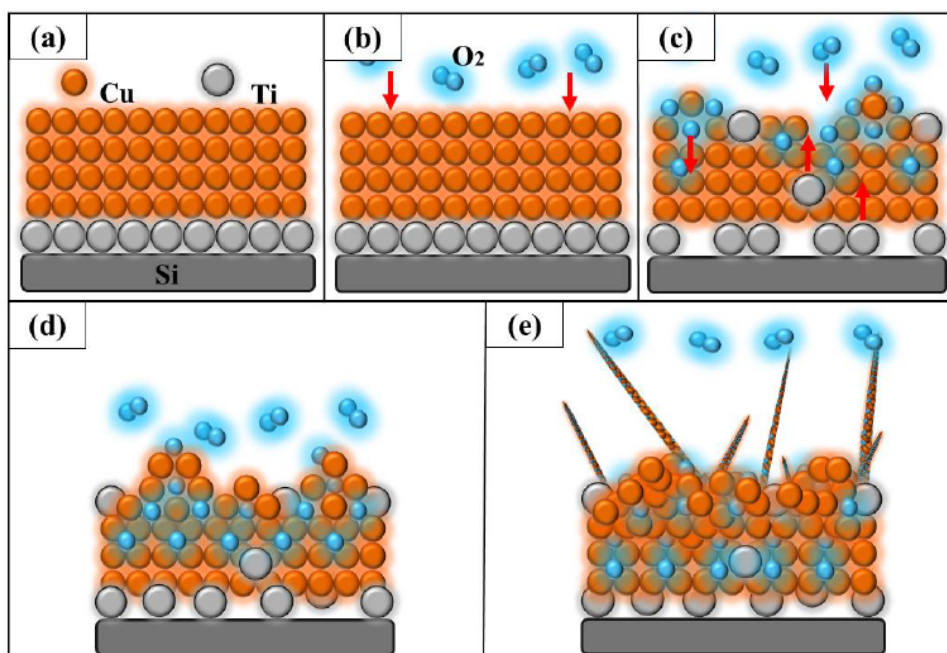


Figura 3-10. Ilustración esquemática de las etapas de oxidación de las películas de cobre. a) Esquema de la composición de las películas. (b) Moléculas de oxígeno en fase gaseosa y superficie de cobre metálica. (c) Reacción inicial que da lugar a la difusión interfacial del oxígeno. (d) Tras la difusión del oxígeno y la interdifusión del titanio, la superficie del cobre se reconstruye. (e) Se da la aparición de nanoestructuras, el sistema alcanza un equilibrio con una distribución no uniforme del oxígeno.

3.2 Análisis óptico y vibracional

3.2.1 Caracterización de propiedades ópticas por UV-Vis

En la Figura 3-11 se presenta el espectro de absorción de las películas en función del tiempo de recocido, cubriendo un rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm. La absorción óptica es elevada en el rango ultravioleta, donde se observan múltiples picos de absorción con comportamientos similares entre las muestras, aunque con variaciones en sus intensidades. La banda con mayor intensidad corresponde a la muestra con un tiempo de recocido de 30 minutos, lo cual se atribuye a una mayor presencia de óxidos en fase ordenada [13], consistente con una mayor exposición al proceso de oxidación. Las bandas principales de cada muestra se localizan alrededor de los 264 nm, sin evidenciar una tendencia específica en relación con la capacidad de absorción de radiación en función del tiempo de recocido.

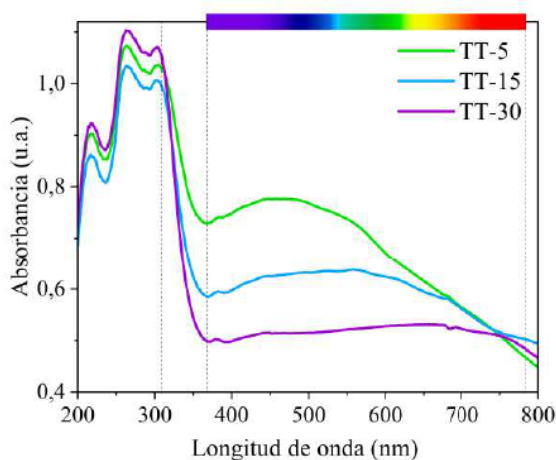


Figura 3-11. Espectro de absorción de las muestras sometidas a oxidación térmica.

Las diferencias observadas en las intensidades pueden atribuirse a la dependencia de las propiedades ópticas a la microestructura de las muestras, dado que la disponibilidad de material en la superficie se altera por los cambios en la relación área-volumen provocados por las nanoestructuras. Además, estas variaciones están influenciadas por la proporción relativa de Cu_2O y CuO , así como por las interferencias y contribuciones del óxido de titanio presente en la superficie de las muestras.

Asimismo, aunque se observa absorción en el espectro de luz visible, el desplazamiento de los picos principales de cada muestra hacia longitudes de onda

más cortas puede explicarse por el efecto Burstein-Moss. Este efecto indica que, al aumentar el número de portadores de carga, se llena el nivel de Fermi en la banda de conducción, obligando a que las transiciones entre bandas ocurran a energías más altas [41]. El incremento en los portadores de carga se atribuye a la formación de una heterounión p-n, que conduce a una separación efectiva de los pares electrón-hueco, debida a la presencia de diferentes óxidos semiconductores cuyas concentraciones varían en función del tiempo de recocido. De acuerdo con la literatura, este efecto se ha observado en interfaces TiO_2 (tipo n) y CuO (tipo p) [41].

Por otro lado, la energía del ancho de banda óptico prohibido de las películas se calculó utilizando la extrapolación en transición indirecta ($\gamma=2$) de la función de Kubelka-Munk, método ampliamente empleado para materiales semiconductores [49]:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 3-6.}$$

Los valores del ancho de banda óptico se presentan en la **Tabla 3-4**. En la función de transmitancia se identificaron dos bandas características, que corresponden a dos grupos de valores reportados en la literatura: el primer pico asociado al óxido de titanio y el segundo pico a los óxidos de cobre en las fases Cu_2O y CuO (ver **Figura 3-12**).

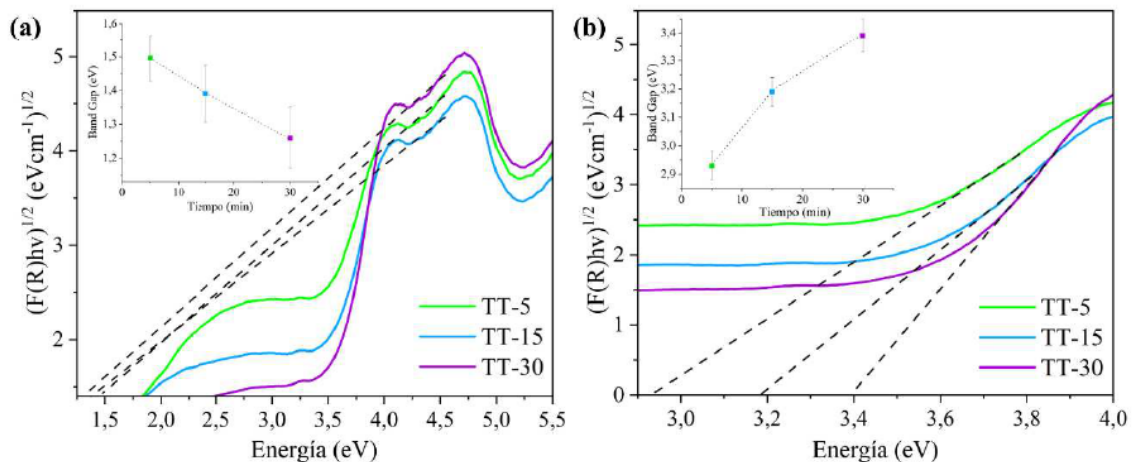


Figura 3-12. Extrapolación de la función Kubelka Munk para: (a) Banda característica de los óxidos de cobre; y (b) Banda característica del óxido de titanio. Los recuadros muestran la evolución de la energía del ancho de banda óptico con respecto al tiempo de recocido.

Tabla 3-4. Valores de ancho de banda prohibida para las muestras tratadas térmicamente.

Muestra	Ancho de banda óptico (eV)	
	1er Banda	2da Banda
TT-5	2.93 ± 0.04	1.49 ± 0.07
TT-15	3.19 ± 0.05	1.39 ± 0.08
TT-30	3.39 ± 0.06	1.28 ± 0.08

La evolución de los anchos de banda ópticos y su dependencia con el tiempo de recocido se presentan en la **Figura 3-12**. Para los valores en el rango de los óxidos de cobre, se encontró una correlación inversamente proporcional con el tiempo de recocido, caracterizada por la evolución y presencia de una microestructura en forma de nanohilos. Por otro lado, se observa un comportamiento similar en el óxido de titanio, donde la correlación es inversamente proporcional en el contexto de una evolución de la morfología nanoestructurada. Los cambios en el ancho de banda óptico indican una transición en la estructura cristalina, atribuida a modificaciones en la microestructura que estabilizan las fases mixtas de los óxidos y elementos metálicos en la superficie [13].

3.2.2 Caracterización de fases y modos vibracionales por Raman

Con el objetivo de estudiar la evolución de las fases de los óxidos durante la oxidación térmica, se caracterizaron las muestras mediante espectroscopía Raman. En la **Figura 3-13** se presentan los espectros de dispersión Raman en un rango de frecuencias entre 200 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} para cada una de las muestras de estudio. Se observa una clara evolución de las fases de óxidos después del proceso de recocido, que transforma la fase de cobre en diferentes tipos de óxidos de cobre.

Los picos más predominantes son característicos de la tenorita (CuO) y la cuprita (Cu_2O), exhibiendo la coexistencia de ambas fases. A medida que aumenta el tiempo de recocido, la tenorita se convierte en la fase más común. Esto se evidencia en la muestra TT-30, donde el pico principal corresponde a la fase de CuO [50]. En la muestra TT-15 se observan dos picos con intensidades similares, uno correspondiente a la fase Cu_2O [51] y el otro a la fase CuO [52]. En contraste, el pico principal de la muestra TT-5 corresponde a la fase Cu_2O [53].

Estos resultados son consistentes con las fases y el comportamiento observados en el análisis XPS y EDS. Además, se observa un comportamiento análogo entre los espectros, con picos principales que varían en intensidad y presentan pequeños corrimientos entre sí, los cuales pueden atribuirse a cambios estructurales y al estrés inducido por la temperatura.

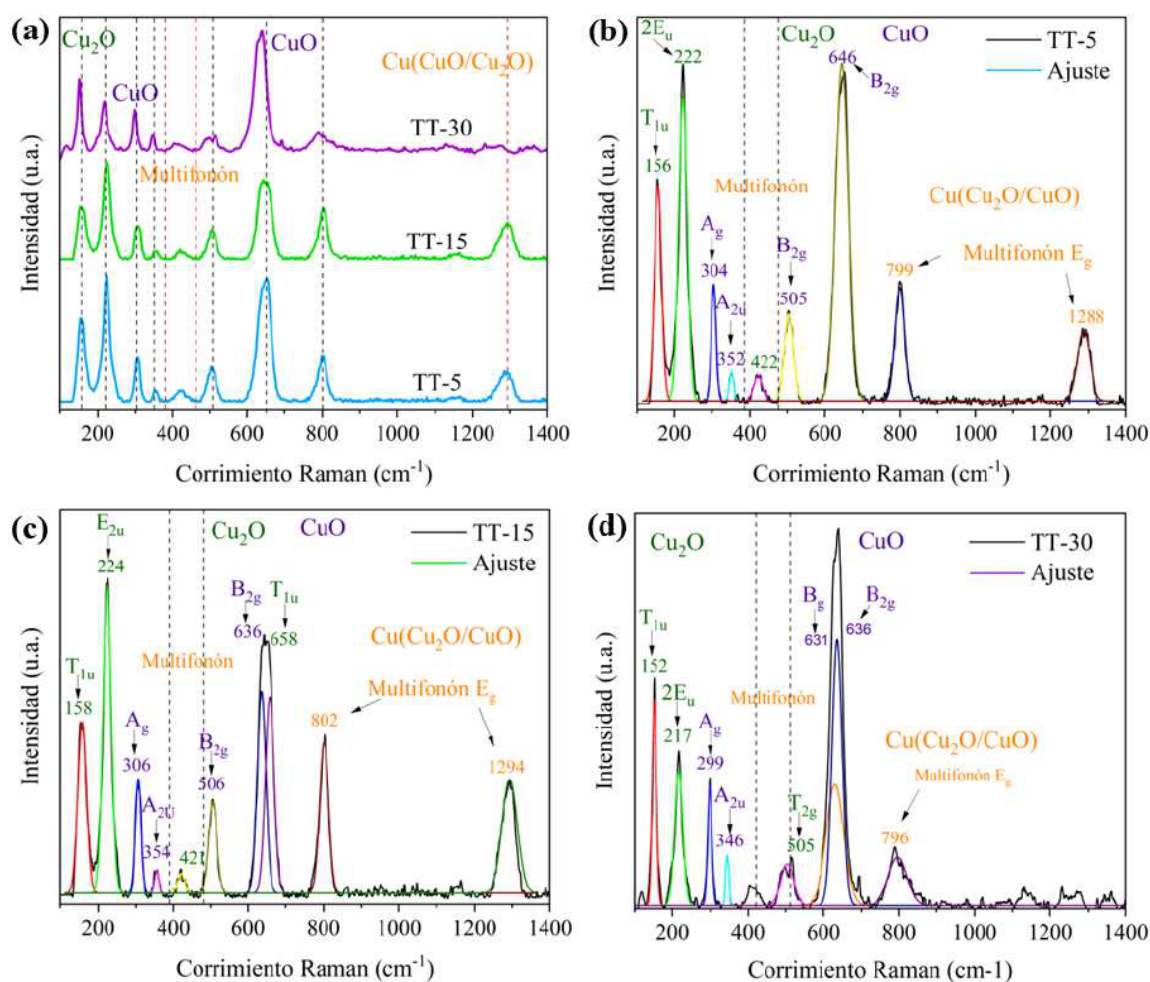


Figura 3-13. (a) Análisis comparativo de los espectros Raman de las muestras con tratamiento térmico; y deconvolución del corrimiento Raman para las muestras (b) TT-5, (c) TT-15 y (d) TT-30, incluyendo sus modos vibracionales, las frecuencias asociadas y el tipo de óxido formado.

En la Figura 3-13(b-d) se presentan los resultados de la deconvolución para cada una de las muestras (TT-5, TT-15 y TT-30). En la muestra TT-5 se identifican los modos T_{1u} [54], 2E_u [51, 53] y T_{2g} [55-56], característicos de la fase Cu₂O, en 156 cm⁻¹, 222 cm⁻¹ y 505 cm⁻¹ respectivamente. Adicionalmente se observó un pico centrado en 422 cm⁻¹, el cual se asocia con la dispersión Raman multifonón [54]. Asimismo, se

localizaron picos centrados en 304 cm^{-1} , 352 cm^{-1} y 646 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales A_g [55], A_{2u} [52, 57] y B_{2g} [55] respectivamente, de la fase CuO.

Por otro lado, la muestra TT-15 mostró los mismos picos identificados para la muestra TT-5 con un pequeño corrimiento hacia la izquierda. Sin embargo, se encontraron picos adicionales en 636 cm^{-1} y 658 cm^{-1} propios de modos vibracionales B_{2g} (CuO) [50, 52] y B_{1g} (Cu₂O) [58].

Asimismo, el espectro correspondiente a la muestra TT-30 presenta un corrimiento de los picos caracterizados hacia a la izquierda, tomando de referencia la muestra TT-5. Adicionalmente, se detecta un sobretono de segundo orden $2\Gamma^{-12}$ centrado en 217 cm^{-1} [51, 53], característico de los fonones de Cu₂O, además de un pico en 631 cm^{-1} propio del modo vibracional B_g de la fase CuO [59].

Finalmente, en todas las muestras se identificaron picos adicionales centrados en 799 cm^{-1} y 1290 cm^{-1} , que pueden estar asociados a modos Raman de origen superficial activados debido a la resonancia de plasmones por la presencia de interfases metal-óxido tipo Cu-Cu₂O/CuO. Este comportamiento es característico de nanoestructuras con una morfología de tipo Core-Shell [13, 60-61]. Sin embargo, en la muestra TT-30 no se detectó el segundo pico caracterizado, lo que indica una menor presencia de fases de transición. Esto sugiere un estado de oxidación más avanzado, donde la fase de óxido predominante es la más estable, lo cual se corrobora con los resultados obtenidos mediante XPS y EDS, que muestran una mayor proporción superficial de CuO.

4. Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se ha estudiado la influencia de las condiciones de oxidación térmica y del tiempo de recocido en la fabricación de nanoestructuras y nanohilos de óxidos semiconductores a partir de un sistema Cu/Ti//Si, utilizando estándares tecnológicos accesibles y de bajo costo, lo que contribuye en el estudio emergente del diseño y aplicación de materiales semiconductores avanzados en procesos de fotocatalisis. Los semiconductores con actividad fotocatalítica poseen propiedades útiles para diversas aplicaciones, y al reducir sus dimensiones a escala nanométrica, estas propiedades se optimizan significativamente, mejorando la eficiencia de los procesos fotocatalíticos debido al aumento de la superficie específica y a la mayor reactividad de los nanomateriales.

4.1 Conclusiones

En este trabajo de investigación se realizó un estudio detallado del efecto del tiempo de recocido en la formación de nanohilos de óxidos de cobre crecidos mediante oxidación térmica a partir de una capa de Cu de 400 nm crecida sobre una capa muy delgada de Ti (5 nm) depositada sobre Si. Empleando diversa técnica de caracterización, se logró realizar un análisis morfológico, composicional, óptico y vibracional de la evolución de las nanoestructuras como función del tiempo de recocido (de 5 a 30 min) a una temperatura constante de 400 °C. Imágenes AFM y/o SEM mostraron como, dentro de los rangos de tiempo de recocidos usados aquí, una película continua y poco rugosa de Cu, con una capa superficial oxidada por exposición al aire, se va transformando en una película nanoestructurada discontinua formada por nanopartículas tipo *popcorn* (5 min de recocido) o en forma de coral porosa (entre 15 y 30 min de recocido). Sólo para tiempos de recocidos entre 15 y 30 min, se logra ver la formación de nanohilos rectos y alargados, con espesores de (58 ± 3) nm y longitudes que pueden superar los 1000 nm.

Los análisis composicionales realizados por XPS y EDS revelaron que los tratamientos térmicos promovían la formación de nanoestructuras formadas por una mezcla heterogénea de fases CuO y Cu₂O, con presencia de Ti para tiempos de recocido entre 15 y 30 min. Sin embargo, mientras el análisis superficial realizado por XPS mostraba que la concentración de CuO y Cu₂O prácticamente no variaban con el tiempo de recocido, el análisis más profundo que logra realizar el EDS permitió establecer que el aumento en el tiempo de recocido favorece la transformación de Cu₂O en CuO. Adicionalmente, la capacidad que posee el EDS para realizar un análisis composicional local permitió determinar que: (i) el Ti que se difundió a la superficie se localiza en la base de los nanohilos, (ii) que el uso de un tiempo de recocido de 30 min es suficiente para formar nanohilos de CuO prácticamente puros.

El análisis de las propiedades ópticas realizado por UV-Vis mostró que todas las muestras en estudio presentaron una alta absorbancia en el rango ultravioleta (entre 250 y 300 nm), siendo ligeramente mayor para la muestra TT-30 como resultado de una mayor presencia de óxidos en fase ordenada. Adicionalmente, se observa una banda bastante ancha en el visible para todas las películas nanoestructuradas, la cual se amplía, a la vez que disminuye su absorción, conforme aumenta el tiempo de recocido. Por otra parte, el uso del método de Kubelka-Munk permitió estimar dos anchos de banda óptico, con transiciones indirectas, asociados a los dos tipos de óxidos, de cobre y titanio, previamente mencionados. Sus valores siguen tendencias opuestas: mientras el ancho de banda para el óxido de titanio aumenta con el tiempo de recocido, el ancho de banda de los óxidos de cobre disminuye. Un hallazgo clave de los análisis de espectroscopía UV-Vis fue la presencia de óxidos tipo p y tipo n, en la misma muestra, lo que podría promover la generación de interfaces tipo p-n que modulan el ancho de banda óptico, con anchos de banda que disminuían con el aumento del tiempo de recocido, asociados a los óxidos de cobre en un rango de 1.28-1.49 eV.

Finalmente, la caracterización de fases y modos vibracionales realizados por medidas Raman revelaron la misma evolución de las fases de óxidos observados por EDS, donde el aumento en el tiempo de recocido condujo a nanoestructuras con mayor concentración de CuO. Adicionalmente, revelaron modos vibracionales propios de la resonancia de plasmones debido a la presencia de interfases metal-óxido tipo Cu-

Cu₂O/CuO, característicos de nanoestructuras con una morfología tipo core-shell multifonónica.

En conclusión, este estudio demuestra que los tratamientos térmicos empleados representan una opción favorable para el crecimiento de nanohilos de óxidos de cobre, con alta pureza de CuO, ya que requieren tiempos de recocido cortos y temperaturas moderadas. Además, las propiedades caracterizadas de los nanohilos son especialmente adecuadas para su aplicación en procesos de fotocatalisis [62-64]. Estas propiedades mejoran el rendimiento de las reacciones fotocatalíticas, lo que convierte a los nanohilos fabricados en un candidato prometedor para el tratamiento de aguas residuales, la eliminación de compuestos orgánicos volátiles y la desinfección de superficies.

4.2 Perspectivas

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se abren diversas líneas de investigación. En primer lugar, se propone validar la actividad fotocatalítica de los nanohilos mediante experimentos específicos orientados a aplicaciones como la remediación de agua, celdas solares, superficies antibacterianas y detección de contaminantes. Adicionalmente, otra línea de investigación consistiría en estudiar la incidencia de la capa de Ti en el proceso de fabricación de nanoestructuras híbridas semiconductoras y sus propiedades. Esto incluiría variar la relación de espesor en la estructura multicapa Cu/Ti y analizar cómo se modulan las propiedades ópticas al aumentar la interfaz entre el TiO₂ (tipo n) y el CuO (tipo p).

Referencias

- [1] G. A. Chávez-Lizárraga, “Nanotecnología una alternativa para el tratamiento de aguas residuales,” *Journal of the Selva Andina Research Society*, vol. 9, pp. 52–61, Feb. 2018.
- [2] S. Sharma and A. Bhattacharya, “Drinking water contamination and treatment techniques,” Jun. 01, 2017, *Springer Vcrlag*. doi: 10.1007/s13201-016-0455-7.
- [3] RUBÉN AHUMADA LAZO, “Crecimiento y caracterización de películas de óxido de zinc por ‘sputtering’ para su potencial aplicación en fotocatalisis,” Apr. 2014.
- [4] A. S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. Morfa, A. P. O’Mullane, and K. Kalantar-zadeh, “Nanostructured Copper Oxide Semiconductors: a Perspective on Materials, Synthesis methods and Applications,” in *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, American Institute of Chemical Engineers, 2019. doi: 10.1039/x0xx00000x.
- [5] “A Brief Review on Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles and its Applications,” 2016.
- [6] E. Alp, “The Facile Synthesis of Cu₂O-Cu hybrid cubes as efficient visible-light-driven photocatalysts for water remediation processes,” *Powder Technol*, vol. 394, pp. 1111–1120, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.powtec.2021.09.031.
- [7] J. O. Ighalo *et al.*, “CuO nanoparticles (CuO NPs) for water treatment: A review of recent advances,” May 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.enmm.2021.100443.
- [8] R. Gusain, K. Gupta, P. Joshi, and O. P. Khatri, “Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review,” Oct. 01, 2019, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cis.2019.102009.

- [9] Z. Wang, P. K. Nayak, J. A. Caraveo-Frescas, and H. N. Alshareef, "Recent Developments in p-Type Oxide Semiconductor Materials and Devices," May 25, 2016, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adma.201503080.
- [10] N. Murugesan, A. M. Remona, S. K. Kumar, and S. Suresh, "Facile preparation of diverse copper oxide nanostructures and their characterization," *Mater Lett*, vol. 222, pp. 100–104, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.03.151.
- [11] A. Li, H. Song, J. Zhou, X. Chen, and S. Liu, "CuO nanowire growth on Cu₂O by in situ thermal oxidation in air," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 42, pp. 8559–8564, Nov. 2013, doi: 10.1039/c3ce40985f.
- [12] K. Khojier, H. Savaloni, and Z. Sadeghi, "A comparative investigation on growth, nanostructure and electrical properties of copper oxide thin films as a function of annealing conditions," *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 8, no. 1, Apr. 2014, doi: 10.1007/s40094-014-0116-x.
- [13] K. Tamayo *et al.*, "Influencia del tratamiento térmico en las propiedades estructurales y ópticas de nanoestructuras basadas en óxidos de cobre," *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*, vol. 24, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.25100/iyv.v24i1.11349.
- [14] M. A. Khan, N. Nayan, Shadiullah, M. K. Ahmad, and C. F. Soon, "Surface study of cuo nanopetals by advanced nanocharacterization techniques with enhanced optical and catalytic properties," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 7, pp. 1–18, Jul. 2020, doi: 10.3390/nano10071298.
- [15] A. K. Sibhatu, G. K. Weldegebrieal, S. Sagadevan, N. N. Tran, and V. Hessel, "Photocatalytic activity of CuO nanoparticles for organic and inorganic pollutants removal in wastewater remediation," *Chemosphere*, vol. 300, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134623.
- [16] M. Rafie Johan, M. Shahadan Mohd Suan, N. Liza Hawari, and H. Ay Ching, "Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition," 2011. [Online]. Available: www.electrochemsci.org
- [17] Y. Unutulmazsoy, C. Cancellieri, M. Chiodi, S. Siol, L. Lin, and L. P. H. Jeurgens, "In situ oxidation studies of Cu thin films: Growth kinetics and oxide phase evolution," *J Appl Phys*, vol. 127, no. 6, Feb. 2020, doi: 10.1063/1.5131516.

- [18] C. Gattinoni and A. Michaelides, “Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides,” Aug. 2015, doi: 10.1016/j.surfrep.2015.07.001.
- [19] C. Karthikeyan, P. Arunachalam, K. Ramachandran, A. M. Al-Mayouf, and S. Karuppuchamy, “Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications,” Jul. 05, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154281.
- [20] Q. Zhang *et al.*, “CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications,” 2014, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.003.
- [21] H. Mes-adi, Y. Lachtioui, K. Saadouni, and M. Mazroui, “Morphology and surface properties of Cu thin film on Si (001),” *Thin Solid Films*, vol. 698, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.137853.
- [22] J. Zhang, C. Liu, Y. Shu, and J. Fan, “Growth and properties of Cu thin film deposited on Si(0 0 1) substrate: A molecular dynamics simulation study,” *Appl Surf Sci*, vol. 261, pp. 690–696, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.08.082.
- [23] A. Bashir, T. I. Awan, A. Tehseen, M. B. Tahir, and M. Ijaz, “Interfaces and surfaces,” in *Chemistry of Nanomaterials: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2020, pp. 51–87. doi: 10.1016/B978-0-12-818908-5.00003-2.
- [24] H. Pineda León, “Presentación de una Formulación Alternativa para la elaboración de películas nanoestructuradas de PbS mediante Técnica de Depósito de Baño Químico, utilizando polietilenimina,” Hermosillo, Sonora, México, Jun. 2012.
- [25] C. Rica, C. Rica Luna Muñoz, M. Fernanda, and R. Varas, “Técnicas de caracterización superficial. Situación y necesidades de la industria de dispositivos médicos en Costa Rica,” vol. 28, no. 1, pp. 80–95, 2018, [Online]. Available: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=44170540006>
- [26] S. Feliu, “Caracterización química de nanosuperficies. Introducción a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS),” Jan. 2010. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/235003825>
- [27] S. Kumar Sharma Editor Dalip Singh Verma Latif Ullah Khan Shalendra Kumar Sher Bahadar Khan Associate Editors, “Handbook of Materials Characterization.” doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2>.

- [28] E. Meyer, "ATOMIC FORCE MICROSCOPY," 1992.
- [29] E. Nieto, | F Fernandez, P. Duran, and C. Moure, "Películas delgadas: Fabricación y aplicaciones," Madrid. España, Sep. 1994.
- [30] J. Clavijo, "Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)," Bogotá, Colombia, Mar. 2013.
- [31] Reza. Abbaschian, Lara. Abbaschian, and R. E. Reed-Hill, "Physical Metallurgy Principles, Fourth Edition," 1994.
- [32] W. E. Vargas, "Light scattering and absorption by non homogeneous materials: The Kubelka-Munk model," 2011. [Online]. Available: www.sedoptica.es.
- [33] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley, 1997.
- [34] M. C. Bicsinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn," *Appl Surf Sci*, vol. 257, no. 3, pp. 887–898, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
- [35] A. M. Sai Krishna *et al.*, "Sputter grown CuO thin films: Impact of growth pressure and annealing temperature on their microstructural architectures," *Memories - Materials, Devices, Circuits and Systems*, vol. 7, p. 100100, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.memori.2024.100100.
- [36] G. Panzner, B. Egert, and H. P. Schmidt, "The stability of CuO and Cu₂O surfaces during argon sputtering studied by XPS and AES," North-Holland, Amsterdam, Oct. 1985.
- [37] Z. H. Gan, G. Q. Yu, B. K. Tay, C. M. Tan, Z. W. Zhao, and Y. Q. Fu, "Preparation and characterization of copper oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc," *J Phys D Appl Phys*, vol. 37, no. 1, pp. 81–85, Jan. 2004, doi: 10.1088/0022-3727/37/1/013.
- [38] F. A. Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H. E. Unalan, and R. Turan, "Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films," *Mater Chem Phys*, vol. 147, no. 3, pp. 987–995, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.06.047.

- [39] M. C. Biesinger, B. R. Hart, R. Polack, B. A. Kobe, and R. S. C. Smart, "Analysis of mineral surface chemistry in flotation separation using imaging XPS," *Miner Eng*, vol. 20, no. 2, pp. 152–162, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.mineng.2006.08.006.
- [40] Y. Zhang, S. Fu, L. Yang, G. Qin, and E. Zhang, "A nano-structured TiO₂/CuO/Cu₂O coating on Ti-Cu alloy with dual function of antibacterial ability and osteogenic activity," *J Mater Sci Technol*, vol. 97, pp. 201–212, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jmst.2021.04.056.
- [41] A. Ashok *et al.*, "Bandgap engineering of CuO/TiO₂ nanocomposites and their synergistic effect on the performance of dye-sensitized solar cells," *Opt Mater (Amst)*, vol. 148, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.optmat.2024.114896.
- [42] Z. Lu *et al.*, "Plasmonic-enhanced perovskite solar cells using alloy popcorn nanoparticles," *RSC Adv*, vol. 5, no. 15, pp. 11175–11179, 2015, doi: 10.1039/c4ra16385k.
- [43] L. Nkhaili *et al.*, "A Simple Method to Control the Growth of Copper Oxide Nanowires for Solar Cells and Catalytic Applications," *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2020, 2020, doi: 10.1155/2020/5470817.
- [44] A. S. Patil, M. D. Patil, G. M. Lohar, S. T. Jadhav, and V. J. Fulari, "Supercapacitive properties of CuO thin films using modified SILAR method," *Ionics (Kiel)*, vol. 23, no. 5, pp. 1259–1266, May 2017, doi: 10.1007/s11581-016-1921-9.
- [45] Y. Yue, M. Chen, Y. Ju, and L. Zhang, "Stress-induced growth of well-aligned Cu₂O nanowire arrays and their photovoltaic effect," *Scr Mater*, vol. 66, no. 2, pp. 81–84, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.09.041.
- [46] G. Filipič and U. Cvelbar, "Copper oxide nanowires: A review of growth," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 19, May 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/19/194001.
- [47] J. Li *et al.*, "Copper oxide nanowires for efficient photoelectrochemical water splitting," *Appl Catal B*, vol. 240, pp. 1–8, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.08.070.
- [48] Y. Gong, X. Yan, J. Wen, Q. Meng, A. Li, and X. Shi, "A chemo-mechanical coupling model of oxidation and interlayer cracking of copper nanowires," *J Mech Phys Solids*, vol. 174, May 2023, doi: 10.1016/j.jmps.2023.105259.

- [49] P. Makula, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," Dec. 06, 2018, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- [50] T. Yu, X. Zhao, Z. X. Shen, Y. H. Wu, and W. H. Su, "Investigation of individual CuO nanorods by polarized micro-Raman scattering," in *Journal of Crystal Growth*, Aug. 2004, pp. 590–595. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.04.097.
- [51] H. Solache-Carranco, G. Juárez-Díaz, J. Martínez-Juárez, and R. Peña-Sierra, "Estudio de la cristalización de Cu₂O y su caracterización por difracción de rayos X, espectroscópica Raman y fotoluminiscencia," 2009.
- [52] M. H. Chou, S. B. Liu, C. Y. Huang, S. Y. Wu, and C. L. Cheng, "Confocal Raman spectroscopic mapping studies on a single CuO nanowire," *Appl Surf Sci*, vol. 254, no. 23, pp. 7539–7543, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.12.065.
- [53] L. Chen *et al.*, "Design of Cu₂O-Au composite microstructures for surface-enhanced Raman scattering study," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 507, pp. 96–102, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.07.053.
- [54] B. K. Meyer *et al.*, "Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices," *Phys Status Solidi B Basic Res*, vol. 249, no. 8, pp. 1487–1509, 2012, doi: 10.1002/pssb.201248128.
- [55] M. F. Saleem, Y. A. Haleem, W. Sun, L. Ma, and D. Wang, "Surface-enhanced resonance Raman scattering in partially oxidized thin copper film," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 51, no. 8, pp. 1286–1294, Aug. 2020, doi: 10.1002/jrs.5905.
- [56] L. Debbichi, M. C. Marco De Lucas, J. F. Pierson, and P. Krüger, "Vibrational properties of CuO and Cu₄O₃ from first-principles calculations, and raman and infrared spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 18, pp. 10232–10237, May 2012, doi: 10.1021/jp303096m.
- [57] H. F. Goldstein, D.-S. Kim, P. Y. Yu, L. C. Bournet, J.-P. Chaminade, and L. Nganga, "Raman study of CuO single crystals."
- [58] L. Debbichi, M. C. Marco De Lucas, J. F. Pierson, and P. Krüger, "Vibrational properties of CuO and Cu₄O₃ from first-principles calculations, and raman and

- infrared spectroscopy,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 18, pp. 10232–10237, May 2012, doi: 10.1021/jp303096m.
- [59] J. F. Xu *et al.*, “Raman Spectra of CuO Nanocrystals,” 1999.
- [60] A. Kudelski, W. Grochala, M. Janik-Czachor, J. Bukowska, A. Szummer3, and M. Dolata2, “Surface-Enhanced Raman Scattering at (SERS) Oxide Copper(I),” 1998.
- [61] H. Dizajghorbani Aghdam, S. Moemen Bellah, and R. Malekfar, “Surface-enhanced Raman scattering studies of Cu/Cu₂O Core-shell NPs obtained by laser ablation,” *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 223, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.saa.2019.117379.
- [62] V. Scuderi *et al.*, “Photocatalytic activity of CuO and Cu₂O nanowires,” *Mater Sci Semicond Process*, vol. 42, pp. 89–93, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.08.008.
- [63] X. Liu, Z. Li, Q. Zhang, F. Li, and T. Kong, “CuO nanowires prepared via a facile solution route and their photocatalytic property,” *Mater Lett*, vol. 72, pp. 49–52, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.12.077.
- [64] T. H. Nguyen, T. L. Nguyen, T. D. T. Ung, and Q. L. Nguyen, “Synthesis and characterization of nano-CuO and CuO/TiO₂ photocatalysts,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, no. 2, 2013, doi: 10.1088/2043-6262/4/2/025002.