



---

---

---

***Instituto Politécnico Nacional***

*Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias  
Extractivas*

***“Crecimiento y caracterización de películas  
bicapa CdSe/calix[n]arenos para su aplicación  
como sensor químico”***

***TESIS***

*Que para obtener el grado de:*

***Maestro en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica***

*Presenta:*

***Ing. Jesús Soto Hernández***

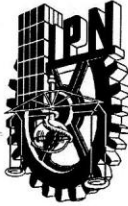
*Directores de Tesis:*

***Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez***

***Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández***

***México, D.F., Diciembre 2014***





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-14

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de     México, D. F.,     siendo las     14:00     horas del día     18     del mes de     Noviembre     del     2014     se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de     ESIQUIE     para examinar la tesis titulada:

    "Crecimiento y caracterización de películas bicapa CdSe/calix[n]arenos      
    para su aplicación como sensor químico    

Presentada por el alumno:

<u>    SOTO    </u>	<u>    HERNÁNDEZ    </u>	<u>    JESÚS    </u>
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)

Con registro: 

B	1	2	0	7	6	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

    MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALURGICA    

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

    DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ    

    DR. JORGE RICARDO AGUILAR HERNÁNDEZ    

    DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS    

    DRA. MÓNICA DE LA LUZ COREA TÉLLEZ    



    DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA    

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

ESCUELA SUPERIOR DE  
INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, D.F. el día 17 del mes de Diciembre del año 2014, el (la) que suscribe Soto Hernández Jesús alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro B120765, adscrito(a) al Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez y el Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández y cede los derechos del trabajo titulado “Crecimiento y caracterización de películas bicapa CdSe/calix[n]arenos para su aplicación como sensor químico”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones jsoth7@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

---

Jesús Soto Hernández  
Nombre y firma del alumno(a)

---

# Índice

Página

<b>Resumen</b>		vi
<b>Abstract</b>		viii
<b>Introducción</b>		1
<b>Capítulo I.</b>	<b>Estado del Arte</b>	<b>4</b>
1.1	Películas semiconductoras sintetizadas mediante Depósito en Baño Químico(DBQ)	4
1.2	Sistemas semiconductor/compuestos orgánicos	5
1.3	Sistemas Semiconductor/calix[n]areno	6
1.4	Dispositivos sensores	8
<b>Capítulo II</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>10</b>
2.1	Semiconductores	10
2.1.1	Teoría de Bandas	10
2.1.2	Semiconductores tipo “n”	15
2.1.3	Semiconductores tipo “p”	16
2.2	Selenuro de Cadmio (CdSe)	17
2.3	Depósito en Baño Químico (DBQ)	18
2.3.1	Mecanismo de reacción	20
2.3.2	Mecanismo de crecimiento	21
2.3.2.1	Mecanismo ión por ión	22
2.4	Óxido de Indio Estaño (ITO)	23
2.5	Calix[n]arenos	24
2.5.1	Propiedades físicas	25
2.5.2	Aplicaciones de los calix[n]arenos	26
2.6	Evaporación Térmica	27
2.7	Sensores	28
2.7.1	Sensores químicos	28
<b>Capítulo III</b>	<b>Desarrollo experimental</b>	<b>31</b>
3.1	Crecimiento de películas delgadas de CdSe por DBQ	32
3.2	Depósito de películas delgadas de p-terbutil-calix[4]areno mediante evaporación térmica	33
3.3	Caracterización estructural y morfológica de las películas	34

---

3.4	Evaluación eléctrica del sistema CdSe/p-terbutil-calix[4]areno/Ag <sup>+</sup>	35
<b>Capítulo IV</b>	<b>Análisis de Resultados</b>	<b>37</b>
4.1	Propiedades estructurales y ópticas de las películas de CdSe	37
4.1.1	Estructura cristalina	37
4.1.2	Morfología superficial y composición de las películas de CdSe	42
4.1.2.1	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	42
4.1.2.2	Microscopía de fuerza atómica (MFA)	46
4.1.3	Propiedades ópticas de las películas de CdSe	48
4.1.4	Perfilometría	51
4.2	Depósito de las películas de p-ter-butyl-calix[4]areno	54
4.2.1	Estructura química de las películas p-terbutil-calix[4]areno (C4A)	54
4.2.2	Efecto de la Evaporación Térmica de C4A en la estructura cristalina del CdSe	56
4.2.3	Morfología superficial de la bicapa CdSe/C4A.	57
4.2.4	Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	59
4.2.5	Perfilometría	60
4.3	Caracterización Eléctrica	61
4.3.1	Técnica de las 4 puntas	63
4.3.2	Curvas Corriente-Voltaje (I-V)	65
4.3.2.1	Resistividad en bulbo	65
<b>Capítulo V</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>71</b>
<b>Capítulo VI</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>73</b>
<b>Apéndice A</b>		<b>76</b>

---

## Índice de figuras

Figura 1	Capas electrónicas del átomo de Silicio	11
Figura 2	Diagrama de bandas de energía de un átomo aislado en un cristal de Si	11
Figura 3	Bandas energéticas de los estados atómicos 1s, 2s y 2p del diamante en función de la distancia interatómica	12
Figura 4	Banda prohibida de diferentes materiales.	13
Figura 5	Impurificación de la red de Silicio con un átomo de Antimonio	16
Figura 6	Impurificación de la red de Silicio con un átomo de Boro	17
Figura 7	Estructuras cristalinas del CdSe: a) Wurtzita(Hexagonal), b) Zinc blenda (Cúbica Centrada en el Cuerpo-CCC)	18
Figura 8	Esquema de un reactor de la técnica DBQ	19
Figura 9	Mecanismo de crecimiento de las películas de CdSe	23
Figura 10	Estructura del p-terbutil-calix[4]areno.	35
Figura 11	Esquema de depósito de calix[n]areno mediante evaporación térmica	27
Figura 12	Esquema general de un sensor químico	30
Figura 13	Diagrama de síntesis del dispositivo propuesto como sensor químico.	31
Figura 14	Películas crecidas a 60°C durante diferentes tiempos de depósito	33
Figura 15	Esquema del dispositivo propuesto como sensor químico y preparación de las muestras	36
Figura 16	Patrón de difracción de películas CdSe sintetizadas a 75°C.	38
Figura 17	Patrón de difracción de películas CdSe sintetizadas a 90°C.	39
Figura 18	Patrón de difracción de películas CdSe sintetizadas a 60°C.	40
Figura 19	Patrón de difracción de película CdSe sintetizadas a 30°C, durante 48 Hrs.	40
Figura 20	Morfología de las películas de CdSe crecidas a diferentes temperaturas y tiempos de depósito	43
Figura 21	Morfología de los aglomerados de partículas de CdSe	44
Figura 22	Espectro de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EED) de la película de CdSe crecida a 75°C durante 60 minutos	44
Figura 23	Imágenes de Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) a escala de a)50x50 $\mu\text{m}$ y b) 10x10 $\mu\text{m}$ , de películas sintetizadas a 60°C	46
Figura 24	Espectros de transmitancia de películas de CdSe sintetizadas a 75 y 90°C.	48
Figura 25	Espectros de transmitancia de películas CdSe sintetizadas a 30 y 60°C	49
Figura 26	Variación de la densidad óptica en función de la energía para una película de CdSe.	50
Figura 27	Variación del espesor y la velocidad de crecimiento de las	

---

	películas CdSe en función del tiempo de depósito, sintetizadas a 90 ° C.	51
Figura 28	Variación del espesor en función del tiempo de depósito, para las películas crecidas a diferentes temperaturas.	52
Figura 29	Variación de la velocidad de crecimiento de las películas CdSe con respecto al tiempo para diferentes temperaturas de depósito.	53
Figura 30	Espectros FT-IR (a) p-terbutil-calix[4]areno-Polvo, b) p-terbutil-calix[4]areno – Película(sobre SiO <sub>2</sub> )	55
Figura 31	Patrón de difracción de películas CdSe crecidas a 60°C.	57
Figura 32	Morfología de las películas de C4A depositadas sobre CdSe crecidas a diferentes temperaturas. Magnificación 5000X	58
Figura 33	Imagen de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) a 96µm sobre CdSe sintetizado a 60°C, durante a)60, b)120 y C)180 minutos.	59
Figura 34	Comparativa de espesores de CdSe y CdSe/C4A	60
Figura 35	Curvas I-V de una película CdSe sintetizada a 90°C, funcionalizada y expuesta a 0.1M de Ag <sup>+</sup>	62
Figura 36	Curvas I-V de las películas CdSe	65
Figura 37	Curvas I-V de los dispositivos CdSe/C4A/Ag <sup>+</sup> propuestos como sensores químicos	67
Figura 38	Curvas de resistividad del sistema CdSe/C4A/Ag <sup>+</sup>	68
Figura 39	Espectro de transmitancia de ITO	76
Figura 40	Esquema de la prueba de las cuatro puntas colineales.	78

---

## Índice de tablas

Tabla 1	Clasificación de semiconductores en función de sus elementos constitutivos	14
Tabla 2	Valores de energía prohibida de algunos semiconductores	15
Tabla 3	Propiedades del CdSe	
Tabla 4	Reactivos y parámetros de depósito de películas CdSe	32
Tabla 5	Tamaño de cristal y parámetro de red de las películas de CdSe sintetizadas a diferentes temperaturas y tiempos de depósito	41
Tabla 6	Porcentaje atómico de Selenio y Cadmio presentes en las películas de CdSe	45
Tabla 7	Rugosidades de las películas CdSe a diferentes condiciones de depósito.	47
Tabla 8	Valores de $E_g$ de películas crecidas a 30,60, 75 y 90 °C.	50
Tabla 9	Frecuencias de vibración de los grupos funcionales del p-terbutil-calix[4]areno	55
Tabla 10	Resistencia de películas CdSe	63
Tabla 11	Resistencia de películas CdSe/C4A/Ag <sup>+</sup>	63



---

## Resumen

---

---

En este trabajo se prepararon películas bicapa del sistema CdSe/p-terbutil-calix[4]areno (CdSe/C4A) encaminado a su aplicación como sensor químico. Las películas delgadas de Selenuro de Cadmio fueron depositadas por la técnica de Depósito en Baño Químico (DBQ) sobre substratos de Óxido de Indio–Estaño (ITO por sus siglas en inglés). Los precursores utilizados fueron  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}$  y  $\text{CdCl}_2$  como agente complejante se empleó  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se evaluó la influencia de los parámetros experimentales como la temperatura, concentración y tiempo de depósito para conocer su influencia en la estructura morfológica, así como en sus propiedades ópticas y eléctricas. La película bicapa fue obtenida mediante la deposición del compuesto orgánico p-terbutil-calix[4]areno, el cual tiene la capacidad de formar complejos tipo “anfitrión-huésped”. La deposición de la película p-terbutil-calix[4]areno se llevó a cabo mediante la técnica de evaporación térmica, a  $260^\circ\text{C}$  y  $10^{-3}$  torr de presión. Las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas fueron estudiadas por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Energía Dispersiva (EED), Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-TF) y Espectroscopía de Absorción Ultravioleta Visible (UV-Visible). Las propiedades eléctricas de las películas fueron evaluadas mediante la técnica de las cuatro puntas y mediciones Corriente-Voltaje para obtener la resistividad del dispositivo propuesto como sensor químico. Las películas de CdSe presentan una variación en los valores de banda prohibida ( $E_g$ ) que van desde 1.74 a 1.82 eV, se observa que el valor disminuye ligeramente en función de la variación de los parámetros experimentales como temperatura y tiempo de depósito. Por otro lado, la estructura química del p-terbutil-calix[4]areno no se ve alterada por efecto de la evaporación térmica. El valor de la banda prohibida de la película bicapa CdSe/C4A disminuye ligeramente comparado con la banda prohibida de la película CdSe.

---

Los valores de resistividad de las películas bicapa sumergidas en una solución 0.1M de  $\text{Ag}^+$  muestran un cambio apreciable en la respuesta eléctrica obtenida antes y después de la formación del complejo huésped-anfitrión. La resistencia eléctrica superficial (4 puntas) de las películas aumenta con el tiempo de depósito (4k  $\Omega$  a 50k  $\Omega$ ) mientras que disminuye conforme se incrementa la temperatura debido a una mejor calidad cristalina. Por otro lado, la resistencia del dispositivo aumenta conforme el tiempo y temperatura de síntesis del semiconductor se incrementa, teniendo valores de resistencia que van de 1.187 k $\Omega$  a 52k $\Omega$ .

Mediante las curvas I-V se observó que la repuesta eléctrica de las películas se mantiene en el mismo orden de magnitud, se aprecia un ligero incremento en la resistencia y resistividad de las películas semiconductoras de CdSe en función de la temperatura. Mientras que en el sistema CdSe/C4A/ $\text{Ag}^+$  esta tendencia cambia disminuyendo en un orden de magnitud ( $\rho=3.28 \times 10^5$  a  $4.19 \times 10^4$ ). Se observó que el tiempo y temperatura de depósito del material semiconductor influye en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del dispositivo propuesto como sensor químico.

---

## Abstract

---

---

In this work, bilayer films system CdSe/p-tert-butyl-calix [4] arene (CdSe/C4A) was prepared to be applied as a chemical sensor. Cadmium selenide thin films were deposited by the Chemical Bath Deposition technique (DBQ) on substrates of Indium-Tin Oxide (ITO).  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}$  and  $\text{CdCl}_2$  were used as precursors and  $\text{NH}_4\text{OH}$  was used as complexing agent. The influence of experimental parameters such as temperature, concentration and deposition time to study its influence on the morphological structure and their optical and electrical properties were evaluated. The bilayer film was obtained by depositing the organic compound p-tert-butyl-calix [4] arene, which has the ability to form a "host-guest" complex. The film deposition p-tertiary butyl calix [4] arene was performed by thermal evaporation technique, to  $260\text{ }^\circ\text{C}$  and  $10^{-3}$  torr of pressure. The morphological, structural and optical properties were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FT-IR) and Absorption Spectroscopy ultraviolet Visible (UV-Vis).

The electrical properties of the films were evaluated by the four wire technique and current-voltage measurements to obtain the resistivity of the device proposed as a chemical sensor. CdSe films exhibit a variation in bandgap ( $E_g$ ) values from 1.74 to 1.82 eV, it is observed that the value decreases slightly depending on the variation of experimental parameters such as temperature and deposition time. Furthermore, the chemical structure of p-tert-butyl-calix[4]arene is not altered by the effect of thermal evaporation. The value of the bandgap of bilayer film CdSe/C4A decreases slightly compared to the band gap of CdSe film. The resistivity of the bilayer films immersed in a 0.1M solution of  $\text{Ag}^+$  show a significant change in the electrical response obtained before and after of the formation of the "host-guest" complex. The resistance (4 wire) of the films increases with deposition time (4k  $\Omega$  to 50k  $\Omega$ ) while decreasing as the temperature increases due a better crystalline quality.

---

. Moreover, the resistance of the device increases as time and temperature increases synthesis semiconductor having resistance values from 1.187 k $\Omega$  to 52k $\Omega$ . From I-V curves was observed that the electrical response of the films maintained the same order of magnitude, a slight increase was seen in the resistance and resistivity of CdSe semiconductor films according to the temperature. While in the CdSe/C4A/Ag<sup>+</sup> system is a decreasing trend changes by an order of magnitude ( $\rho = 3.28 \times 10^5$  a  $4.19 \times 10^4$ ). It was observed that the time and deposition temperature of semiconductor material influences the structural, optical and electrical properties of the proposed device as a chemical sensor

.

# Introducción

---

---

En la actualidad, los sensores son dispositivos ampliamente utilizados en el desarrollo científico y tecnológico. El interés por los sensores se ha visto impulsado por sus numerosas aplicaciones en áreas tan diversas como Ingeniería, Biología, Medicina, Electrónica, etc. Estos dispositivos son capaces de medir alguna propiedad o estímulo y convertirlo en una señal medible. Los estímulos que pueden ser físicos como temperatura, presión, o aceleración; o bien, el estímulo puede ser la concentración de una sustancia específica o un material biológico [1].

Mientras que la señal medida es típicamente eléctrica, también puede ser neumática, hidráulica u óptica. Los sensores están basados en un amplio rango de principios físicos subyacentes, sin embargo, pueden ser clasificados en función de su tipo de transducción ya sea electroquímica, óptica, másica o bien térmica. Por ello, diversos investigadores han propuesto la conjugación de diversos materiales como metales de transición, semiconductores, metales nobles, nanotubos de carbono y compuestos orgánicos, entre otros, para la fabricación de estos dispositivos [2].

En ese sentido, los materiales semiconductores han sido objeto de un gran número de investigaciones debido a sus propiedades ópticas y eléctricas. Una característica importante de estos materiales es que cuando el tamaño de partícula es nanométrico se presenta el fenómeno de confinamiento cuántico, lo que les confiere propiedades ópticas y eléctricas particulares, que pueden modificarse controlando el tamaño de partícula, por esta razón, películas delgadas nanoestructuradas de los semiconductores II-VI se han empleado en diversos dispositivos como láseres, diodos emisores de luz, celdas solares, circuitos electrónicos y ópticos, y sensores de diversos tipos, entre otros [3].

En particular, el crecimiento y caracterización de películas de CdSe ha recibido especial atención en los últimos años ya que presenta un valor de banda prohibida directa intermedio (1.74 eV) y conductividad tipo "n". Debido a estas propiedades, las películas de CdSe tienen gran importancia en aplicaciones fotovoltaicas, dispositivos opto-electrónicos, tales como celdas

solares, láseres, diodos emisores de luz, sensores y dispositivos electroluminiscentes[4]. Diversas técnicas han sido empleadas para el crecimiento de películas de CdSe tales como: Epitaxia por Haces Moleculares [5], Ablación Láser [6], Evaporación Térmica[7], Depósito Químico en Fase Vapor [8], Absorción Sucesiva de Capas y Reacción Iónica (SILAR) [9], Sol-gel [10], Aspersión Pirolítica [11], Electrodeposición [12], Sputtering [13] y Depósito por Baño Químico (DBQ) [14,15,16].

El DBQ es una técnica de bajo costo, permite el crecimiento de películas en corto tiempo y fácil control de parámetros experimentales, se caracteriza por llevarse a cabo a bajas temperaturas, y es posible el depósito de películas en áreas grandes independientemente de la forma y morfología del sustrato. Conjuntamente, es posible el control del ancho de banda prohibida, tamaño de cristal, composición y morfología de la película mediante la variación y control de los parámetros experimentales [17]. Por otra parte, el uso de calix[n]arenos y otros compuestos orgánicos, como éteres corona y ciclodextrinas, para funcionalizar materiales semiconductores II-VI, ha sido estudiado recientemente para sistemas del tipo puntos cuánticos (partículas nanométricas en las que se observa el efecto de confinamiento cuántico), casos en los cuales las nanopartículas del semiconductor son recubiertas con la molécula de calix[n]areno [18].

Los calix[n]arenos son moléculas orgánicas ampliamente estudiadas debido a su capacidad para formar complejos del tipo huésped-anfitrión con diferentes tipos de especies químicas como iones metálicos, gases, proteínas, aminoácidos, etc. Debido a esta propiedad, los calix[n]arenos son empleados para la recuperación de iones metálicos de interés comercial y ambiental así como para funcionalizar diversos materiales transductores en la fabricación de sensores químicos y bioquímicos. Para que estas macromoléculas puedan ser utilizadas en electrodos selectivos de iones y sensores, deben ser inmovilizadas dentro de membranas orgánicas como películas o recubrimientos de naturaleza hidrofóbica. Una de las técnicas más empleadas para depositar películas de calix[n]areno es la evaporación térmica, debido a que es relativamente sencilla, de bajo costo y permite que la estructura química del material a evaporar no sufra degradación[19]. Asimismo, se ha estudiado la funcionalización de materiales semiconductores (ZnS, ZnCdSe, CdSe, CdTe) [20] con compuestos orgánicos (calixarenos,

porfirinas, ciclodextrinas, éteres corona, etc.) confiriéndoles un carácter selectivo a un ion determinado. Para ello, se han propuesto diferentes tipos de configuraciones de sensores químicos como lo son EIS (Electrolito-Aislante-Semiconductor) [21], MIS (Metal - Aislante - Semiconductor) [22], ISFET (transistor de efecto de campo-Ion selectivo)[23], MOS (Metal-Oxido-Semiconductor)[24].

Por lo anterior, el objetivo general de este trabajo es preparar películas bicapa CdSe/p-terbutil-calix[4]areno con propiedades estructurales, morfológicas y ópticas adecuadas para su potencial aplicación como capa sensitiva en un sensor de iones metálicos.

Para alcanzar este objetivo se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1.- Preparar películas semiconductoras de CdSe mediante la técnica de depósito en baño químico. Para ello, se variaron la temperatura y tiempo de depósito con la finalidad de observar su efecto en el valor de la resistividad.

2.- Depositar películas de p-terbutil-calix[4]areno sobre las películas semiconductoras sintetizadas empleando la técnica de evaporación térmica, para funcionalizar su superficie.

3.- Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas semiconductoras, así como las películas bicapa antes y después de la inmersión en la solución de Plata.

4.- Medir la resistividad eléctrica de las películas semiconductoras y bicapa antes y después de la formación del complejo de p-terbutil-calix[4]areno- $\text{Ag}^+$ .

## Capítulo I. Estado del Arte

---

---

En este capítulo se mencionan algunos de los trabajos de investigación más sobresalientes en los que se han utilizado semiconductores II-VI funcionalizados con compuestos orgánicos, empleados en una amplia gama de aplicaciones entre las que se pueden mencionar chips de microprocesadores, transistores, filtros ópticos, diodos y sensores químicos.

### 1.1. Películas semiconductoras sintetizadas mediante Depósito en Baño Químico (DBQ)

En 2008 Erat y colaboradores sintetizaron películas de CdSe mediante DBQ sobre sustratos de vidrio a 60° C, estas muestras fueron recocidas en atmósfera de nitrógeno a diferentes temperaturas (100, 200, 300, 400 y 500° C). Sus resultados mostraron que las películas son policristalinas y presentan una fase cristalina cúbica con un ancho de banda prohibida de 1.93 eV, y una resistencia eléctrica del orden de  $10^6 \Omega \text{ cm}$ . Por otra parte, observaron la transición de la fase cúbica a la fase hexagonal alrededor de 400° C y que a medida que aumenta la temperatura de recocido se presenta el decaimiento de la resistencia eléctrica y de la energía de activación de las películas [25].

Morales y colaboradores emplearon la técnica DBQ para el depósito de PbS como capa activa en un transistor de película delgada depositada sobre obleas de SiO<sub>2</sub>/Si-p. Sus resultados mostraron que las películas de PbS se comportan como semiconductores tipo “p”, y que el voltaje de salida del dispositivo está dentro del intervalo de -7.8 a 1.0 V. El desempeño de los dispositivos a base de PbS fue mejorado mediante un tratamiento térmico a una temperatura de 250° C; el voltaje de salida se incrementó de 0.1 a 4.9 V como consecuencia del tratamiento. Esta mejora en el dispositivo es atribuida al aumento de la calidad cristalina de las películas [26].



Una investigación similar desarrollada por Arreola y colaboradores (2010) mostró que mediante un tratamiento térmico a 250° C es posible mejorar el desempeño eléctrico de películas de CdSe incrementando la movilidad electrónica de 4.8 a 8.8 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>[27].

Peng Lu y colaboradores (2010) estudiaron el crecimiento y el depósito selectivo de monocapas de CdSe depositadas sobre sustratos de Oro y funcionalizadas con grupos –COOH. Sus resultados muestran que la formación de la película involucra los mecanismos de crecimiento ion-por-ion y grupo-por-grupo, y que las películas están formadas por nanopartículas con alta adherencia al sustrato de Oro. Inicialmente, el crecimiento se da por el mecanismo ion-ion cuando los iones Cd<sup>2+</sup> se adsorben en el sustrato de Oro y forman complejos con los grupos carboxílicos, estos complejos actúan como sitios para la nucleación y crecimiento de la película. Posteriormente, se forma una alta concentración de iones Se<sup>2-</sup> (vía hidrólisis de iones de selenosulfato) debido al exceso de Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> en el baño; lo que ocasiona que el crecimiento cambie al mecanismo grupo-por-grupo [28].

## 1.2. Sistemas semiconductor/compuesto orgánico

En 2007 se publicó un trabajo de Haining Li y colaboradores en el que sintetizaron puntos cuánticos núcleo-coraza de CdSe/ZnS cubiertos con L-Carnitina (LC) y los utilizaron como detectores de diferentes iones metálicos. La LC proporciona estabilidad coloidal así como una superficie de pasivación. Los puntos cuánticos recubiertos con LC mostraron baja intensidad en los análisis de fotoluminiscencia. Sin embargo al estar en contacto con iones metálicos de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> la intensidad de fotoluminiscencia aumenta. La mejor respuesta se obtuvo para el Cd<sup>2+</sup> ya que la señal es 50% mayor que la obtenida con el resto de los iones probados, por tal razón, se consideró que el sistema CdSe/ZnS muestra selectividad al ion Cd<sup>2+</sup> [29].

Otro sistema CdSe/orgánico fue estudiado por Vamvakaki y colaboradores (2010), quienes sintetizaron una estructura híbrida de puntos cuánticos de CdSe y tetrapiridil-porfirina.

El recubrimiento de la porfirina generó una fuerte contribución en la fluorescencia del CdSe, lo que es atribuido a una interacción activa en la interfase. El sistema fue probado en el monitoreo de Zinc mostrando una relación lineal entre la intensidad de fluorescencia y la concentración de Zn en un intervalo de 0.5 a 50 $\mu$ M. Con estos resultados concluyen que el sistema tiene alta sensibilidad y selectividad hacia el Zn<sup>2+</sup> [30].

Por su parte, Yujuan Cao y colaboradores (2012) estudiaron la detección de enantiomeros de Tirosina empleando puntos cuánticos de CdSe funcionalizados con mono-(6-mercaptop)- $\beta$ -ciclodextrinas (CdSe/ $\beta$ -CD). Sus resultados mostraron que las partículas CdSe/ $\beta$ -CD poseen mejor selectividad hacia el enantiómero L-tirosina. La respuesta de fluorescencia de los puntos cuánticos varía linealmente con la concentración de L-tirosina y confirma los cálculos teóricos de estabilidad energética. Sus conclusiones indican que el sistema CdSe/ $\beta$ -CD tiene aplicación en el campo de diagnóstico biomédico [31].

### **1.3. Sistemas semiconductor/calix[n]areno**

Numerosas investigaciones se han centrado en la combinación de este tipo de moléculas con materiales semiconductores, por ejemplo Haibing Li y colaboradores (2006) sintetizaron puntos cuánticos CdSe/ZnS recubiertos con calix[4]areno y calix[4]Se, con la finalidad de mejorar la estabilidad coloidal y de pasivar la superficie. La fluorescencia y el rendimiento cuántico de los puntos cuánticos funcionalizados con calix[4]Se son mayores que para los puntos cuánticos funcionalizados con calix[4]areno en alrededor de 110% y 45% respectivamente [32].

Pandya y colaboradores (2012) recubrieron nanopartículas de oro con calix[4]areno para emplearlas como un sensor de azufre. Ellos caracterizaron las nanopartículas mediante UV-Vis, TEM, FT-IR y HNMR. Sus resultados mostraron una elevada afinidad a iones azufre comparado con otros iones como Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. El tamaño promedio de partícula es ~41 nm. La

mayor detección de azufre se da en un intervalo de pH de 7 a 10 con un intervalo de detección es de 15 a 120 nM [33].

Por su parte, Carrillo y colaboradores en 2011 reportaron la fabricación de un sensor óptico de fulereno  $C_{60}$  empleando puntos cuánticos de CdSe/ZnS funcionalizados con p-terbutilcalix[8]areno, dicho sistema está basado en la selectividad huésped-anfitrión entre el fulereno y el p-terbutilcalix[8]areno, encontrando que la interacción entre estas moléculas disminuye la fluorescencia original del p-terbutilcalix[8]areno. También mostraron que la insolubilidad del fulereno en agua combinada con su alta solubilidad en tolueno permite que la detección sea rápida y simple, el límite de detección fue de 5 ppb. De acuerdo a estos resultados concluyen que este tipo de sistemas puede utilizarse para futuras aplicaciones toxicológicas y ambientales [34].

Así mismo, Tao Li y colaboradores (2011) desarrollaron un sistema basado en puntos cuánticos de  $SiO_2/CdTe$  funcionalizados con calix[6]areno para obtener un sistema selectivo a iones  $Hg^+$ . La caracterización de las partículas se realizó mediante UV-Vis, FT-IR, y Fluorescencia. Estos análisis mostraron una fuerte emisión de los puntos cuánticos de CdTe. Con la funcionalización, la fluorescencia aumenta considerablemente y la banda de emisión se desplaza a mayores longitudes de onda. Éste sistema muestra una gran afinidad a iones de  $Hg^+$  ya que la fluorescencia es mayor comparada con la obtenida con  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Fe^{2+}$  [35].

En otra investigación, el grupo de trabajo de Jin funcionalizó puntos cuánticos de CdSe/ZnS con ácidos carboxílicos de calix[4]areno, ácido mercaptopropiónico (AMP) y ácido mercaptoundecanoico (AMU). Fueron analizados mediante la técnica de Fluorescencia para observar el efecto de estos compuestos orgánicos en la eficiencia de emisión de los puntos cuánticos. Los puntos cuánticos recubiertos con ácidos carboxílicos de calix[4]areno fueron los que mostraron una mayor eficiencia de emisión comparados con aquellos que emplearon AMP y AMU como agentes funcionalizantes [36].

## 1.4 Dispositivos sensores

Mlika y colaboradores diseñaron sistemas de membranas a base de compuestos orgánicos p-ter-butilcalix[4]areno y p-ter-butilcalix[6]areno usando la técnica de evaporación térmica bajo vacío para fabricar microsensores basados en sensores químicos del tipo EIS (Electrolito-Aislante-Semiconductor). Estos dispositivos fueron usados en soluciones que contenían iones de Níquel, Cobalto, Cobre, Níquel; los dispositivos mostraron selectividad a iones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ; el mecanismo de complejación es controlado por la naturaleza de las especies iónicas, mientras que el tamaño de la cavidad está vinculado a la conformación y número de unidades fenólicas [37].

Barhoumi y colaboradores estudiaron las propiedades eléctricas de diodos orgánicos basados en películas de derivados orgánicos calix[6]arenos para la detección de Níquel, empleando la técnica de spin-coating, en un sistema del tipo EIS, el sistema fue evaluado mediante impedancia mostrando la formación de complejos con iones de  $\text{Ni}^{2+}$  en concentraciones de 0.01M de  $\text{Ni}^{2+}$  variando el pH en un intervalo de 3 a 12 [38].

Por su parte Hassen y colaboradores construyeron un dispositivo tipo EIS basado en moléculas calix[4]areno para la detección de amino ácidos. Las películas fueron evaluadas mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica presentando sensibilidad a arginina y lisina permitiendo la detección de  $1 \times 10^{-13} \text{M}$  y  $6 \times 10^{-3} \text{M}$  respectivamente [39].

Finalmente, Ouda y colaboradores construyeron dispositivos de películas delgadas basadas en moléculas p-ter-butilcalix[8]areno depositado mediante la técnica de evaporación térmica, logrando obtener membranas usadas en sensores del tipo EIS e ISFET. Los dispositivos se evaluaron mediante la técnica de Capacitancia (C)-Voltaje (V) mostrando buena afinidad a iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y nula afinidad para iones de  $\text{Mg}^{2+}$  en concentraciones de  $10^{-3} \text{M}$  de  $\text{CaCl}_2$  [40].

Con base a los estudios realizados con diferentes sistemas semiconductor/compuesto orgánico, podemos decir que el DBQ es una técnica adecuada para el depósito de películas delgadas ya que se lleva cabo a bajas temperaturas, es relativamente rápida, reproducible y permite controlar la morfología de las películas mediante la variación de parámetros experimentales como temperatura, pH y tiempo de depósito. Por otro lado, los calix[n]arenos son moléculas selectivas a iones como  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , etc. Por lo cual surge la hipótesis de que el sistema CdSe funcionalizado con calix[n]areno en forma de película delgada tiene propiedades adecuadas para ser potencialmente aplicado como sensor químico de iones metálicos con un tipo de configuración EIS (Electrolito- Aislante-Semiconductor).

## Capítulo II. Antecedentes

---

---

### 2.1. Semiconductores

Actualmente la mayoría de los dispositivos de estado sólido que se pueden encontrar comercialmente son fabricados con materiales conocidos como semiconductores, estos materiales tienen una resistividad eléctrica comprendida entre la de un material conductor y la de un aislante (en un intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^9 \Omega\text{-cm}$ ), su resistividad aumenta con el descenso de temperatura, por otra parte, su conductividad varía en función de la concentración de impurezas, temperatura y excitación óptica así como con la concentración de portadores de carga. Estos factores pueden hacer variar la conductividad eléctrica del semiconductor en varios órdenes de magnitud, de tal forma que pueden ser utilizados en dispositivos electrónicos tales como transistores, sensores, actuadores, dispositivos optoelectrónicos, etc[41].

#### 2.1.1 Teoría de Bandas

Las reacciones químicas se originan por el intercambio de electrones en la capa de valencia, los electrones de las capas más internas del átomo no participan en las reacciones debido a la fuerte atracción electrostática del núcleo. Dentro de la estructura atómica de cada átomo aislado existen diferentes niveles de energía específicos y asociados con cada capa y electrón en órbita. Cuanto más alejado está un electrón del núcleo, mayor es su nivel de energía. Cualquier electrón que haya abandonado a su átomo de origen, tiene un estado de energía mayor al de los electrones que permanecen en la estructura atómica. Tomando como ejemplo al Silicio, éste posee cuatro electrones en su capa de valencia, como se aprecia en la Figura 1, lo que hace posible que se enlace a otros átomos para formar la red cristalina de Silicio; los electrones de valencia son los responsables del transporte eléctrico [42].

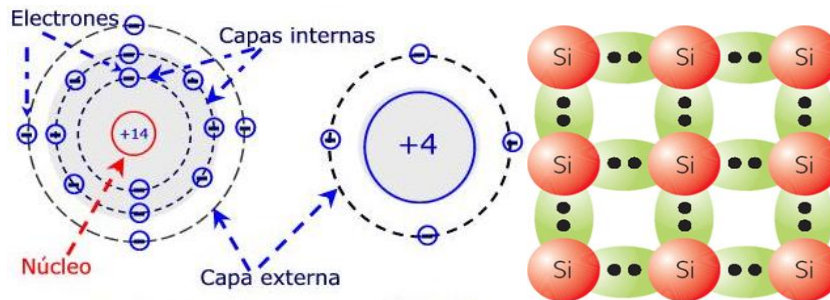


Figura 1. Capas electrónicas del átomo de Silicio.

En la Figura 2 se observan esquemáticamente los niveles de energía específicos para los electrones de un átomo aislado de Si. El resultado es una serie de “brechas” entre los niveles de energía permitidos. En estas brechas energéticas no existen portadores de carga, es decir, no hay electrones.

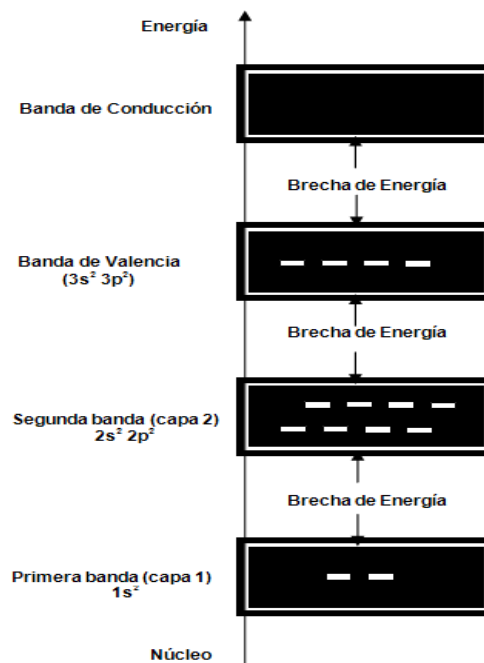


Figura 2. Diagrama de bandas de energía de un átomo aislado en un cristal de Si.

Conforme los átomos de un material se acercan entre sí para formar una estructura cristalina periódica, interactúan entre ellos, lo cual hace que los electrones de una capa particular de un átomo tengan niveles de energía ligeramente diferentes de los electrones presentes en la misma órbita de un átomo adyacente. El resultado es una expansión de los

niveles de energía fijos y discretos de los electrones de valencia a “bandas”. Como ejemplo se presenta el diagrama de bandas del diamante en la Figura 3. Cuando  $N$  átomos aislados se combinan en un cristal, los niveles atómicos  $2s$  y  $2p$  se amplían a bandas de energía, conforme el espaciamiento interatómico disminuye, estas bandas se hacen cada vez más anchas y terminan por superponerse [43].

Cuando la distancia interatómica se hace reduce, el continuo de lo que originalmente eran los estados  $2s$  y  $2p$  se divide una vez más en dos bandas, cada una de las cuales cuenta ahora con  $4N$  estados. A la distancia interatómica de equilibrio éstas bandas están separadas por un “vacío de energía o región prohibida de energía” ( $\Delta E$ ). Debido a la expansión térmica de la red este vacío de energía tiene una dependencia débil en función de la temperatura.

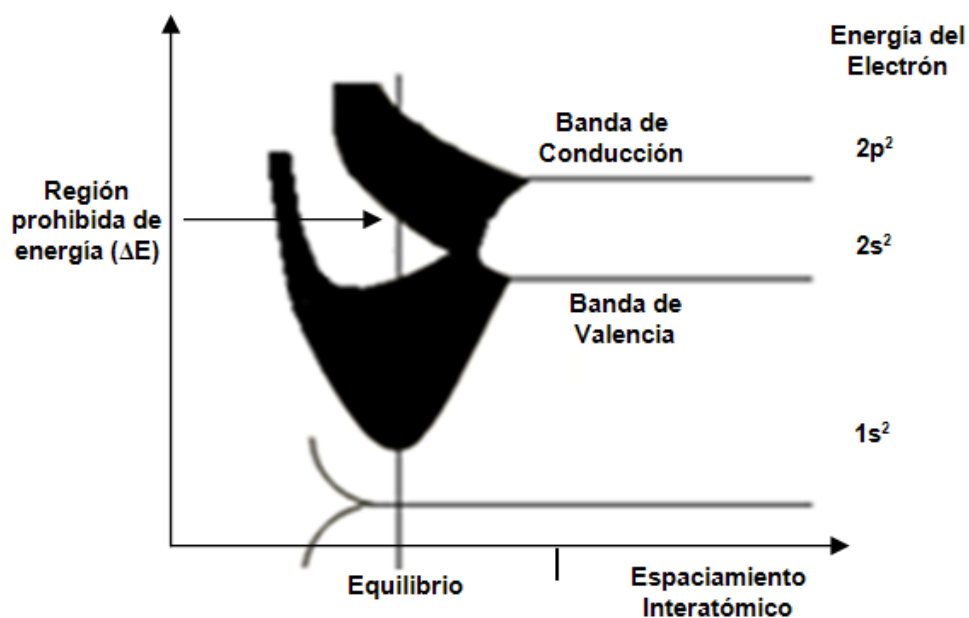


Figura 3. Bandas energéticas de los estados atómicos  $1s$ ,  $2s$  y  $2p$  del diamante en función de la distancia interatómica.

De manera general, los electrones de valencia de un material semiconductor presentan diversas bandas de energía, mientras que se encuentren dentro de la banda de valencia. De forma simplificada, en la Figura 4 se puede apreciar que en los materiales semiconductores y en



los aislantes existe una brecha energética entre el nivel mínimo de la banda de conducción y el nivel máximo de la banda de valencia, para que los electrones de valencia se conviertan en portadores libres deben superar esta brecha de energía, conocida como banda prohibida ( $E_g$ ), la cual es la energía mínima requerida para liberar un electrón de la banda de valencia y que éste salte a la banda de conducción. Mientras que en los metales, estas bandas se encuentran superpuestas permitiendo la transición electrónica entre los niveles energéticos [44].

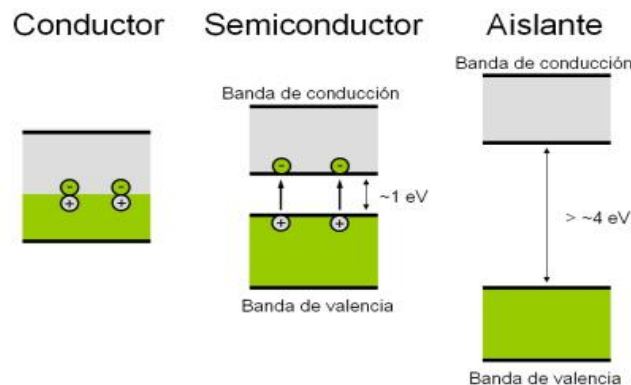


Figura 4. Banda prohibida de diferentes materiales.

Los semiconductores se pueden clasificar de diversas formas, una de las formas más comunes es de acuerdo al número de elementos que los constituyen. En general, los semiconductores son clasificados en dos categorías:

- a) Puros (Intrínsecos): constituidos por un solo elemento.
- b) Con impurezas (Extrínsecos): constituidos de dos o más elementos.

#### a) Semiconductores Intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son elementos puros, en los que la conductividad depende del tipo de material y de la temperatura, estos factores determinan la densidad de portadores (electrones y huecos). Otro factor que afecta la conductividad de un material es la movilidad de los portadores, al aumentar la temperatura se dispone de más portadores y

aumenta la conductividad. Los semiconductores intrínsecos presentan dos inconvenientes como materiales para dispositivos electrónicos, por una parte, sus conductividades son, por lo general, demasiado bajas y demasiado dependientes de la temperatura; así mismo, resulta difícil producir dispositivos multielectrodo. Por lo tanto, los semiconductores intrínsecos se limitan a dispositivos especiales tales como termistores. Los semiconductores intrínsecos más utilizados en la electrónica son el Silicio (Si) y el Germanio (Ge).

## b) Semiconductores Extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos son aquellos en los que se ha introducido una impureza en la red cristalina, este proceso suele llamarse “impurificación o dopaje” y puede efectuarse mientras el material esté fundido o en estado gaseoso, también puede conseguirse mediante el proceso de difusión. Dependiendo del tipo de impurezas añadidas a los semiconductores, pueden clasificarse como tipo “p” o tipo “n”.

En la tabla 1, se muestran ejemplos de los semiconductores más comunes formados a partir de la combinación de elementos de las familias II-VI.

Tabla 1. Clasificación de semiconductores en función de sus elementos constitutivos.

Tipo	Semiconductor	Grupo
Intrínsecos	Ge, Si	IVA
	ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe	IIB – VIA
Extrínsecos	GaAs, GaP, GaSb, AlAs, AlP, AlSb, InAs, InP, InSb, GaAsP, AlGaAs, InGaAsP	IIIA-VA

En la tabla 2, se presentan valores de ancho de banda prohibida de algunos semiconductores [45].

Tabla 2. Valores de energía prohibida de algunos semiconductores

Semiconductor	Banda prohibida (eV)
Ge	0.75
Si	1.17
GaAs	1.5
CdSe	1.74
CdS	2.42
ZnSe	2.7
GaN	3.4

### 2.1.2. Semiconductores tipo “n”

Un Semiconductor tipo “n” tiene carga negativa, se obtiene llevando a cabo un proceso de impurificación introduciendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso carga eléctrica negativa o electrones) en el material. Por ejemplo, el Silicio se transforma en un semiconductor extrínseco tipo “n” al introducir en su red una cantidad determinada de elementos de impurezas que contienen cinco electrones de valencia tales como fósforo (P), arsénico (As) o antimonio (Sb), cada átomo tendrá un electrón de más que se comportará como donador.

En la Figura 5 se muestra el efecto de añadir Antimonio (Sb), a la red de Silicio, se puede observar que los cuatro enlaces covalentes permanecen, sin embargo, el quinto electrón del átomo donador queda sin enlazar por lo que se encuentra “libre” para moverse dentro del cristal.

La presencia de los electrones libres genera en el material una carga negativa en exceso. En general, en un semiconductor tipo “n” los electrones son los portadores mayoritarios y los huecos los portadores minoritarios. Es importante tener en cuenta que aún cuando en el material se encuentran un gran número de portadores libres, se considera eléctricamente neutro, puesto que de manera ideal el número de protones de carga positiva en los núcleos es igual al número de electrones libres y en órbita en la estructura [46].

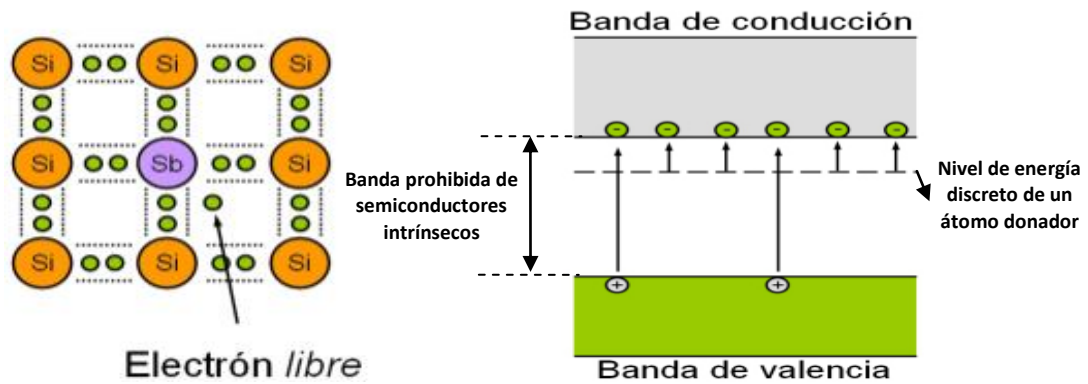


Figura 5. Impurificación de la red de Silicio con un átomo de Antimonio.

Con la presencia del Sb se forma un nivel de energía discreto (nivel donador) en la banda prohibida; los electrones libres creados por la impureza agregada se alojan en éste nivel de energía y absorben con menos dificultad una cantidad suficiente de energía para moverse a la banda de conducción. Como resultado, a temperatura ambiente hay un gran número de portadores (electrones) en el nivel de conducción y la conductividad del material se incrementa considerablemente.

### 2.1.3 Semiconductores tipo “p”

Un Semiconductor tipo “p” se obtiene llevando a cabo un proceso de impurificación, introduciendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso con carga positiva o huecos). Esta impureza o agente dopante es también conocido como material aceptor. Cuando se añaden impurezas con un átomo menos en la capa de valencia, se genera un desequilibrio en la red generando un par eléctrico conocido como “huevo-electrón” provocando una recombinación de cargas en el material. Retomando el ejemplo del silicio, si los átomos de impureza que se añaden a su red cristalina son trivalentes por ejemplo Boro (B), Aluminio (Al), Galio (Ga) o Indio (In), a cada átomo de impureza habrá asociado un enlace covalente desocupado, es decir un hueco. Entonces, se dice que tal átomo es un aceptor y que el semiconductor es de tipo “p”

En la Figura 6 se ejemplifica el efecto de impurificar un cristal de Silicio (Si) puro con átomos de impurezas que tienen tres electrones de valencia como Boro (B), se puede apreciar que el número de electrones es insuficiente para completar los cuatro enlaces covalentes del Silicio, quedando un hueco que se denota con un pequeño círculo o con un signo positivo para indicar la ausencia de un electrón. Por lo tanto, el hueco resultante aceptará con facilidad un electrón libre, por lo cual, el átomo de B es conocido como átomo aceptor. En este caso el número de huecos excede el número de electrones, por lo tanto los huecos son los portadores mayoritarios y los electrones los portadores minoritarios.

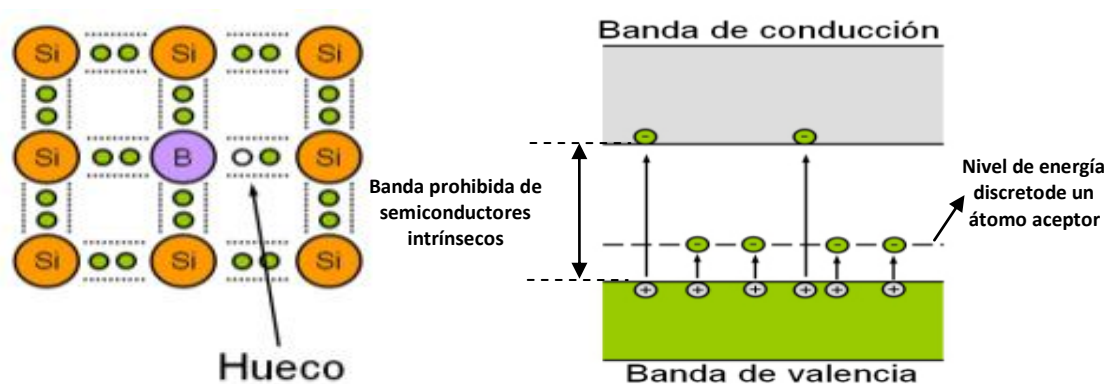


Figura 6. Impurificación de la red de Silicio con un átomo de Boro.

## 2.2 Selenuro de Cadmio (CdSe)

El Selenuro de Cadmio (CdSe) es un compuesto semiconductor tipo "n" del grupo II-VI, ampliamente estudiado en los últimos años debido a sus propiedades ópticas, las cuales lo hacen un material ampliamente usado en celdas solares, transistores, diodos emisores de luz, dispositivos electroluminiscentes, imágenes biomédicas, transistores de película fina (TFT), sensores, etc. Tiene un ancho de banda prohibida de 1.74 eV y se presenta en dos formas cristalinas: Wurtzita (hexagonal) y Zinc Blenda (cúbica centrada en las caras) como se muestra en la Figura 7. Existen varios métodos para la preparación y obtención de películas de CdSe, como depósito electroquímico, CVD, rocío pirolítico, DBQ, etc.; tanto las propiedades ópticas

como las eléctricas dependen fuertemente del método de depósito. En la tabla 3 se enlistan las principales propiedades de este semiconductor.

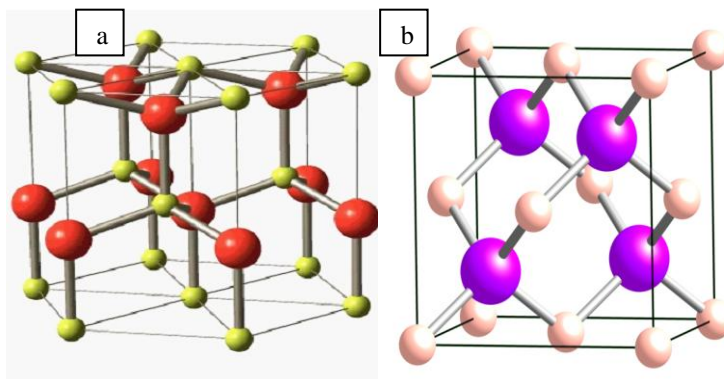


Figura 7. Estructuras cristalinas del CdSe: a) Wurtzita (Hexagonal), b) Zinc blenda (Cúbica Centrada en el Cuerpo - CCC)

Tabla 3. Propiedades del CdSe

Masa molar	191.37 g mol <sup>-1</sup>
Olor	Depende del solvente utilizado. Los polvos cristalinos son inodoros.
Color	Marrón
Punto de fusión	~400 °C en forma de cristales. Cuando está en solución depende de la composición química del solvente.
Punto de ebullición	Determinado por el solvente
Temperatura de sublimación	Inicia aproximadamente a 1150°C
Densidad	5.816 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Índice de refracción	2.5

### 2.3 Depósito en Baño Químico (DBQ)

La técnica de DBQ ha sido utilizada desde hace varias décadas, recientemente ha generado un gran interés debido a la facilidad para el depósito de capas de diversos semiconductores en celdas fotovoltaicas a base de CdTe y CuInSe<sub>2</sub>. La técnica de depósito en baño químico consiste en el depósito de películas delgadas sobre sustratos sólidos, como producto de una reacción heterogénea que ocurre en solución, por lo general acuosa, sobre un

substrato. Un punto vital en esta técnica es el control de la velocidad de la reacción que se lleva a cabo, la cual debe efectuarse lentamente para obtener el producto en forma gradual y permitir el crecimiento de la película, un esquema de esta técnica es ilustrado en la Figura 8.

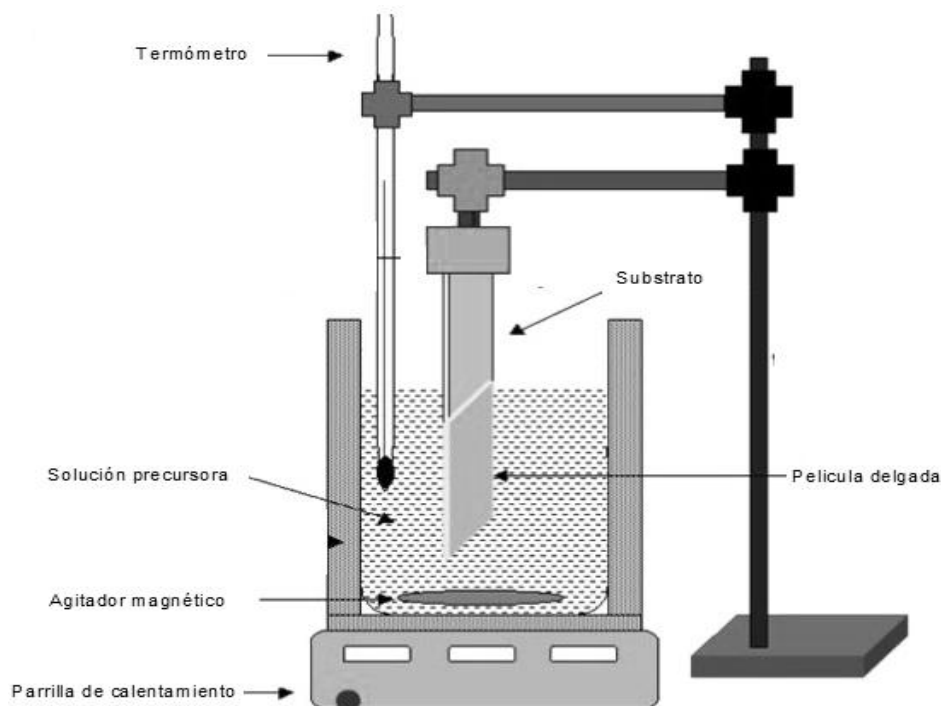


Figura 8. Esquema de un reactor de la técnica DBQ

Esta técnica puede ser usada para depositar cualquier compuesto que satisfaga los siguientes requerimientos básicos [47]:

- El compuesto debe ser obtenido por precipitación, mediante la formación estequiométrica de un compuesto por reacción iónica
- El compuesto debe ser relativamente insoluble en la solución empleada
- El compuesto debe ser químicamente estable en la solución
- Si la reacción procede vía anión libre, entonces este anión es generado en forma relativamente lenta para prevenir una rápida precipitación. Si la reacción es del tipo de descomposición de complejos, entonces la descomposición del metal complejo debe ocurrir de forma lenta.

En esta técnica, el control de los parámetros experimentales desempeña un papel preponderante para poder obtener películas con buenas características ópticas y morfológicas, los principales factores que se deben controlar son los siguientes:

**Temperatura:** Puesto que la cinética de la reacción depende de la temperatura, se emplea un termopar durante la síntesis, el cuál se sumerge en el baño para controlar y regular la temperatura.

**Tiempo:** El tiempo de depósito es un factor que influirá en el espesor de las películas obtenidas, este parámetro está en función de la temperatura a la cual se realiza la síntesis.

**pH:** El control del pH es un factor importante ya que un medio adecuado permite la liberación lenta de los iones metálicos en solución. Se emplea un potenciómetro para medir el pH de la solución al inicio de la reacción para poder establecer si se encuentra en el medio alcalino deseado para favorecer la cinética de la reacción.

Las principales ventajas del DBQ son reproducibilidad, depósito en una amplia gama de sustratos, depósitos en áreas relativamente grandes, adaptabilidad a gran escala, síntesis de películas a bajas temperaturas, permite el control de la velocidad de reacción y de las propiedades de los materiales.

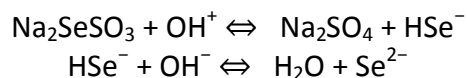
### 2.3.1 Mecanismo de reacción

Las películas de CdSe son depositadas a partir de soluciones amoniacaes usando selenosulfato de sodio como fuente de iones de  $\text{Se}^{2-}$  y selenosulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ) hidroliza en solución para generando iones  $\text{Se}^{2-}$  y Cloruro de Cadmio como precursor de Cadmio. El depósito de películas delgadas de CdSe ocurre cuando el producto iónico de  $\text{Se}^{2-}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  excede el producto de solubilidad de CdSe [ $K_{sp}=10^{-33}$ ]. El control de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Se}^{2-}$  en la solución controla la velocidad de precipitación y por lo tanto, la velocidad de formación de la película. Esto es comúnmente logrado mediante el uso de un complejo estable para los iones

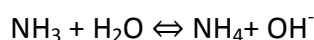


de  $\text{Cd}^{2+}$  y una fuente de iones de selenio apropiada. Los pasos básicos involucrados en el depósito de las películas de CdSe se dan a continuación.

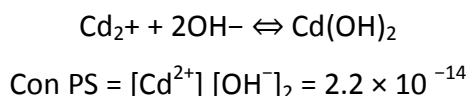
El Selenosulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ) se hidroliza en solución para dar iones de  $\text{Se}^{2-}$  de acuerdo a la siguiente reacción:



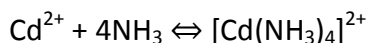
De manera análoga, el amoníaco se hidroliza en agua para generar iones  $\text{OH}^-$  de acuerdo a la ecuación:



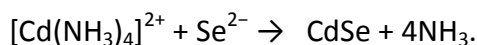
Cuando la solución de amoníaco es agregada a la solución salina de  $\text{Cd}^{2+}$ , el  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  precipita si el producto de solubilidad (PS) del  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  es excedido, de la siguiente forma:



Los precipitados  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  se disuelven en la solución debido al exceso de amoníaco para formar el complejo iónico Cadmio tetra-amina  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



Finalmente, la formación de las películas delgadas CdSe se lleva a cabo mediante la siguiente reacción:



### 2.3.2 Mecanismo de crecimiento

El mecanismo de crecimiento de películas delgadas usando el método DBQ puede llevarse a cabo ya sea en el seno de la solución (proceso de precipitación homogénea) o en la superficie del sustrato (proceso heterogéneo). Froment y Lincot [48] han propuesto que la formación esta asociada con la aglomeración de coloides formados en la solución por la

reacción homogénea. Esto puede ser considerado como crecimiento “cluster por cluster”, conduciendo a películas formadas por partículas. Por último, el mecanismo de crecimiento involucra la reacción de especies atómicas en la superficie, correspondiente a un proceso átomo por átomo, también llamado proceso “ion por ion”. También reportan que ambos procesos pueden interactuar conduciendo a películas en las que partículas coloidales están incluidas en el crecimiento de la película.

### **2.3.2.1 Mecanismo ión por ión**

Este mecanismo es el más simple y propone que los iones se adsorben y reaccionan en la superficie del sustrato de acuerdo a las etapas que se describen en la Figura 9. La principal condición para que se lleve a cabo este mecanismo es que el calcogenuro no forme hidróxidos al mezclarse con el hidróxido de amonio empleado en el baño químico, por esta razón, se adiciona hidróxido de amonio en exceso, asegurando así la redisolución del hidróxido del calcogenuro que se pueda formar. Las etapas de formación de una película de CdSe son las siguientes:

- 1) Disociación del complejo amoniacal de cadmio en iones libres. Difusión de los iones  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Se}^{-2}$  hacia el sustrato.
- 2) Formación del CdSe por reacción iónica y formación de núcleos.
- 3) Crecimiento del CdSe por la adición de más iones  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Se}^{-2}$  de la solución y nucleación de nuevos cristales de CdSe.
- 4) Crecimiento de mayor número de cristales de CdSe, los cuales se adhieren a los otros mediante fuerzas de Van der Waals.

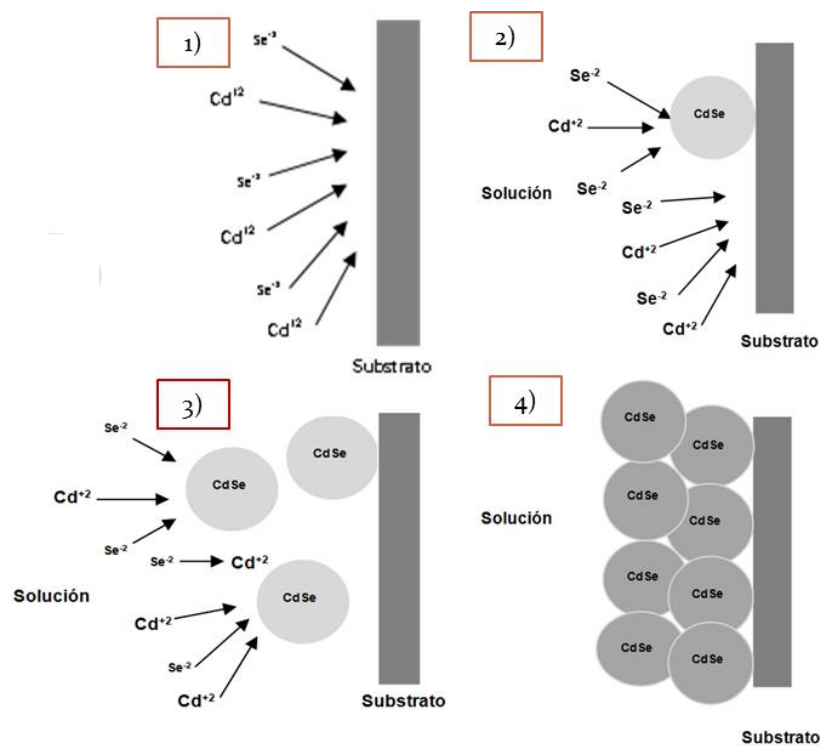


Figura 9. Mecanismo de crecimiento de las películas de CdSe

## 2.4 Óxido de Indio Estaño (ITO)

El Óxido de Indio Estaño (Indium Tin Oxide -ITO) es una solución sólida compuesta por 90% de Óxido de Indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) y 10% de Óxido de Estaño ( $\text{SnO}_2$ ). Es un material transparente como película delgada, pero en forma masiva tiene un color amarillo-gris. Su punto de fusión se ubica entre 1526 y 1926°C; presenta un ancho de banda prohibida cercano a 4 eV y resistividades que varían en un intervalo de 30-60  $\Omega$ . Su transparencia y conductividad eléctrica, lo han convertido en uno de los materiales más utilizados en la tecnología de los óxidos conductores transparentes (TCO), en módulos de electrónica, óptica, energía renovable y muchas más.

La escasez del In, combinada con la gran demanda por la industria, ha subido mucho el precio de su fabricación, resultando en la investigación sobre posibles materiales para sustituirlo. Algunos de los candidatos más prometedores son los recubrimientos de nanotubos

de carbono (CNT) ó de grafeno, los cuales, aparte de tener alta transmitancia y conductividad, ofrecen flexibilidad, algo que falta al ITO. Otras alternativas como TCO, son los óxidos de zinc, impurificados con Aluminio, Galio e Indio. Sin embargo, algunas ventajas del ITO frente a dichas alternativas son la alta resistencia a la humedad y su capacidad para ser “grabado” en patrones con alta precisión, debido a su baja sensibilidad a los ácidos. La mayoría de las aplicaciones que usan el ITO, son aplicaciones optoelectrónicas, como pantallas LCD, planas, de plasma, así como pantallas táctiles. También se utiliza en celdas solares, como ánodo para películas delgadas así como en la fabricación de blancos de sputtering para recubrimientos de películas delgadas

Intentos para aumentar la flexibilidad del ITO e incorporarlo el pantallas táctiles flexibles, ha sido realizado por Shouheng Sun y colaboradores [49] utilizando nanocristales de ITO, para fabricar una película delgada de grosor de 146 nm, presentando una transmitancia de 93%. Haciendo pruebas experimentales, lograron controlar el espesor de la película, variando el tamaño de los nanocristales, modificando así la transparencia y la conductividad de la misma.

## **2.5. Calix[n]arenos**

Los calix[n]arenos son una clase de ciclo-oligómeros formados vía condensación de fenol-formaldehído. Presentan forma tipo copa, de ahí el nombre de “calix”. Los calix[n]arenos son macromoléculas cíclicas formadas por unidades fenólicas unidas por grupos metilenos, lo cual se puede observar en la Figura 10. Debido a su conformación rígida los calix[n]arenos tienen la capacidad de actuar como moléculas receptoras, y formar complejos tipo “anfitrión-huésped” donde el calix[n]areno es conocido como “anfitrión”, mientras que diferentes especies químicas funcionan como el compuesto “huésped” [50].

Los calix[n]arenos presentan cavidades que le confieren selectividad química formando complejos con moléculas orgánicas o inorgánicas, amino-ácidos, proteínas, gases, etc. Son considerados como la tercera molécula receptora tipo “anfitrión” con mejores propiedades químicas después de las ciclodextrinas y de los éteres corona. La selectividad de los

calix[n]arenos depende de la forma y tamaño de la cavidad y de los grupos funcionales sustituyentes en el borde superior e inferior de la molécula [51].

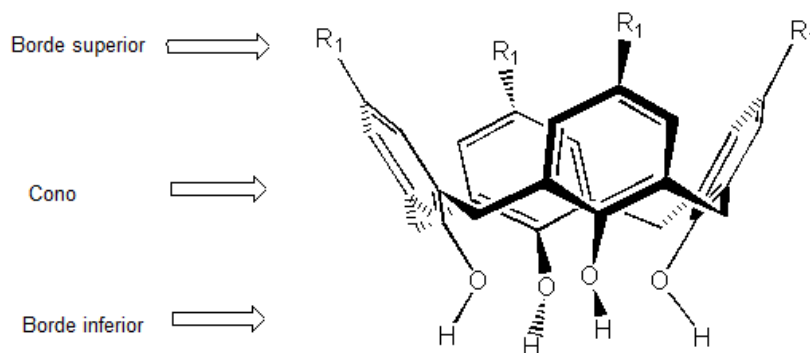


Figura 10. Estructura p-terbutil-calix[4]areno.

### 2.5.1 Propiedades físicas

El punto de fusión es una propiedad característica de muchos calix[n]arenos ya que presentan valores inusualmente altos, especialmente aquellos calix[n]arenos con grupos hidróxido libres que tienen puntos de fusión generalmente arriba de 250°C. Por ejemplo el p-terbutil-calix[4]areno funde de 342 a 344°C, el p-terbutil-calix[6]areno de 372 a 374°C, mientras que el p-terbutil-calix[8]areno funde de 411 a 420°C, la magnitud y el intervalo del punto de fusión son un indicativo de la pureza de estos compuestos.

Los calix[n]arenos son insolubles en agua y tienen baja solubilidad en compuestos orgánicos, esta característica los hace difíciles de aislar, purificar o caracterizar. No obstante, la mayoría de los calix[n]arenos son solubles en cloroformo, piridina y disulfuro de carbono, lo cual permite realizar mediciones espectrales. La conversión de calix[n]arenos a éteres o ésteres incrementa su solubilidad en compuestos orgánicos [52].

## 2.5.2 Aplicaciones de los calix[n]arenos

La funcionalización selectiva de superficies con compuestos orgánicos de la familia de los calix[n]arenos se ha vuelto un campo de investigación muy atractivo en áreas tales como bioquímica, electrónica, medicina, ingeniería, entre otras. Los calix[n]arenos han sido empleados en diversas aplicaciones como electrodos selectivos de iones y moléculas, catalizadores, dispositivos sensores de temperatura, toners fotográficos, moléculas sensoras de líquidos y gases, extracción de iones o moléculas. Es por ello que la investigación, diseño e innovación en tecnología de sensores para monitorear la actividad química y bioquímica de diferentes analitos se ha convertido en un área de gran interés en el quehacer científico [53].

La construcción de un sensor químico consiste, en primera instancia, en el diseño de un sistema particularmente sensible a la especie que será monitoreada, posteriormente el diseño de un dispositivo transductor de la señal de respuesta química, la cual se genera a nivel molecular y es convertida en una señal eléctrica u óptica en niveles macroscópicos observables y medibles.

Los calix[n]arenos tienen gran potencial en aplicaciones químicas, sensores biológicos, detección de metales pesados en aguas residuales y compuestos lantánidos. De esta forma, los calixarenos han sido utilizados en la fabricación de sensores para gases, fabricación de receptores de moléculas de riesgo ecológico y biológico. Los calix[n]arenos también están siendo utilizados para la preparación de puntos cuánticos (puntos cuánticos) del tipo semiconductor/orgánico (núcleo/coraza) para la detección de diversos cationes y moléculas como pesticidas e hidrocarburos policíclicos aromáticos. Las principales técnicas para depositar películas de calix[n]areno son la evaporación térmica y ablación láser, entre otras [54].

## 2.6 Evaporación Térmica

Ésta técnica consiste en calentar el material que se requiere depositar hasta la temperatura de evaporación, el proceso se lleva a cabo en una cámara a presión de vacío a la cual se introduce un gas de arrastre, dicho gas debe ser inerte (Nitrógeno o Argón) para evitar reacciones indeseables con el vapor. A continuación el vapor se transporta hasta el sustrato donde por condensación se forma la película. Típicamente el vacío empleado para el depósito de películas de calix[n]arenos se encuentra entre medio y muy alto vacío ( $1 \times 10^{-3}$  hasta  $1 \times 10^{-9}$  Torr) a una temperatura de  $260^\circ\text{C}$ . En la Figura 11 se muestra un esquema del depósito mediante ésta técnica.

En diversas investigaciones se ha empleado el depósito de películas delgadas de calix[n]areno con esta técnica, ya que es compatible con la tecnología de circuitos integrados y no modifica la estructura química de las películas, esta técnica presenta diversas ventajas como lo es la concentración mínima de impurezas, la evaporación de materiales a menor temperatura debido al vacío, obtener patrones de película más definidos así como el poder hacer el depósito en una amplia gama de sustratos [55].

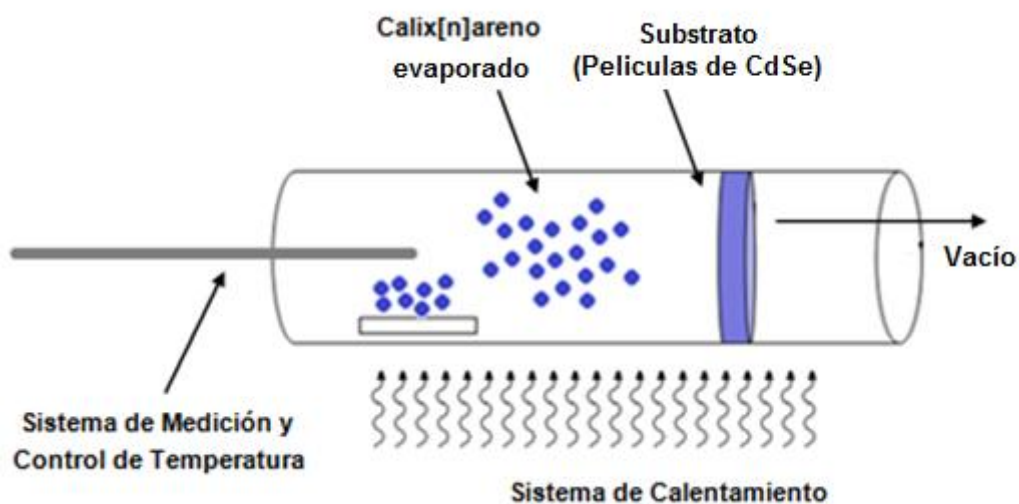


Figura 11. Esquema de depósito de calix[n]areno mediante evaporación térmica.

## 2.7 Sensores

Los sensores son dispositivos electrónicos con la capacidad de detectar la variación de una magnitud física (temperatura, iluminación, movimiento, presión, etc.) y convertir el valor de ésta, en una señal eléctrica medible, ya sea analógica o digital. En la industria, los sensores son dispositivos encargados de percibir las variables físicas, tales como: presión, temperatura, pH, nivel, flujo, entre otras, controladas por un sistema que sigue una serie de instrucciones para verificar si el proceso está o no funcionando adecuadamente. Sus principales características son poseer buena respuesta en cuanto a precisión, sensibilidad, resolución y rapidez de respuesta así como intervalo de medida. Los sensores químicos están formados por un receptor que se encarga de reconocer selectivamente a la especie química a detectar y un transductor que se encarga de convertir la señal química en señal eléctrica u óptica.

### 2.7.1 Sensores químicos

Un sensor químico es un dispositivo que transforma información química a una señal analíticamente útil y es capaz de medir la concentración de un componente específico de una muestra. Un sensor se caracteriza por sus dimensiones reducidas, robustez, facilidad de utilizar y capacidad de suministrar información analítica fiable de manera continua. Los sensores químicos usualmente contienen dos componentes básicos conectados en serie: un sistema de reconocimiento molecular –el receptor–, y un transductor físico-químico. El receptor es capaz de reconocer selectivamente un determinado analito. Resultado de este reconocimiento se produce una señal primaria de tipo eléctrico, óptico, térmico o másico. El transductor es el responsable de transformar dicha señal en otra de tipo eléctrico, la cual es más fácilmente cuantificable, medible y manipulable. La señal eléctrica producida aporta información analítica sobre la muestra, el proceso o el sistema que se está investigando.

Los sensores químicos también se denominan quimiosensores si el elemento de reconocimiento es de naturaleza sintética y biosensores si el sistema de reconocimiento utiliza



un mecanismo bioquímico. En la actualidad se encuentra en desarrollo un nuevo tipo de reconocimiento: el biomimético. Se basa en la tecnología de grabado molecular sobre polímeros sintéticos altamente estables, los cuales poseen propiedades de reconocimiento molecular selectivo. Este reconocimiento se fundamenta en que los sitios de la matriz polimérica son complementarios al analito en estructura y grupos funcionales. Los sensores químicos se pueden clasificar en función de la propiedad física que mida el transductor. De esta manera, pueden clasificarse en:

- Sensores basados en transductores ópticos: dispositivos basados en fibras ópticas resonancia de plasmones superficiales y sensores de onda evanescente. Una onda evanescente es una onda estacionaria en un campo cercano con una intensidad que muestra un decaimiento exponencial con distancia desde el límite en el cual la onda se produjo. En óptica y acústica, las ondas evanescentes se forman cuando las ondas viajan sometidas a una reflexión interna total donde el límite es causado por golpear un ángulo superior al denominado ángulo crítico.

- Sensores basados en transductores piezoeléctricos: Son dispositivos basados en onda acústica de volumen y dispositivos basados en onda acústica superficial.

- Sensores basados en transductores electroquímicos y eléctricos: sensores amperométricos, sensores potenciométricos, de conductancia e impedancia y de carga iónica o efecto de campo (ISFET). Los sensores electroquímicos más ampliamente utilizados se basan en la amperometría y en la potenciometría. Las dos técnicas se diferencian en que, en el caso de los sensores amperométricos, se debe aplicar un potencial externo que provoque la reacción que tiene lugar en el electrodo, mientras que en los potenciométricos se provoca un equilibrio local en la superficie sensora, sin que sea necesaria ninguna fuerza externa. En estos últimos se mide el potencial generado entre el electrodo y la solución denominado potencial de membrana en los electrodos selectivos a iones. De manera general, en la figura 12 se muestra el esquema de un sensor químico [56].

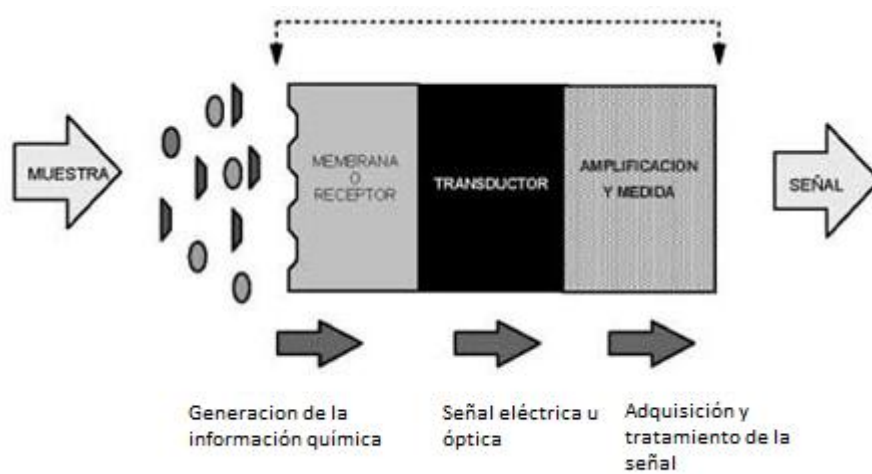


Figura 12. Esquema general de un sensor químico.

## Capítulo III. Desarrollo Experimental

En este capítulo se presenta el procedimiento realizado para la preparación del sensor químico así como las técnicas empleadas para su caracterización. El depósito de las películas semiconductoras de Selenuro de Cadmio (CdSe) se realizó sobre sustratos de Óxido de Indio–Estaño (Indium-Tin Oxide ITO) mediante la técnica Depósito en Baño Químico (DBQ), para ello se variaron las condiciones experimentales de temperatura y tiempo de depósito con la finalidad de explorar su efecto en las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas. Posteriormente, se realizó el depósito de la película p-terbutil-calix[4]areno sobre las películas semiconductoras mediante la técnica de evaporación térmica, llevándose a cabo bajo las mismas condiciones experimentales (presión, temperatura, masa del precursor y tiempo de depósito). Finalmente se hizo la inmersión del dispositivo en una solución controlada de iones de  $\text{Ag}^+$ . La figura 13 muestra de manera general el procedimiento experimental propuesto para alcanzar el cumplimiento de los objetivos de este trabajo.

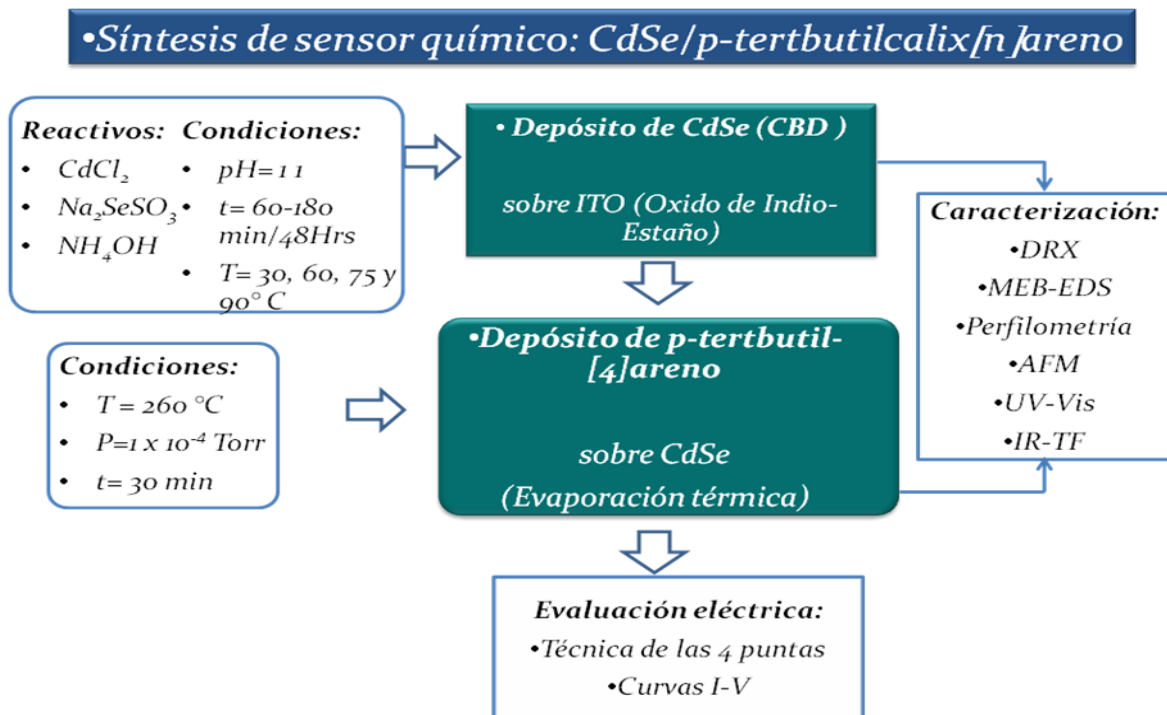


Figura 13. Diagrama de síntesis del dispositivo propuesto como sensor químico.

### 3.1 Crecimiento de películas delgadas de CdSe por DBQ

Para el crecimiento de las películas CdSe se emplea un baño de glicerina cuya función es mantener la temperatura de depósito constante. Se colocó un agitador magnético dentro del reactor para homogenizar la solución y garantizar una adecuada difusión de las especies hacia el sustrato. Se seleccionó como sustrato el Óxido de Indio-Estaño (ITO) comercial marca SPI Supplies por sus características eléctricas (resistencia de hoja = 30-60  $\Omega$ /sq; transmitancia ~88% y espesor =140 nm) ya que servirá como contacto óhmico, para ello se colocaron máscaras de vidrio de 10x5mm en el extremo inferior de los sustratos. El sustrato fue colocado en el seno de la solución con la ayuda de unas pinzas en posición perpendicular a la parrilla de calentamiento. La reacción heterogénea que sucede en la interfase entre la solución y el sustrato da lugar a la formación de las películas de CdSe. La solución se mantuvo a un pH cercano a 9 mediante la adición de una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , con la finalidad de evitar la precipitación acelerada de las partículas de CdSe y mantener los iones en solución para dar lugar a la formación lenta de la película sobre el sustrato, cabe mencionar, que la cantidad necesaria para disolver el  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  y conservar un exceso de iones  $\text{OH}^-$  en la solución fue de 2.5mL. El tiempo de depósito se varió en un intervalo de 60 a 180 minutos con el objetivo de estudiar el efecto del espesor en las propiedades estructurales y eléctricas de las películas semiconductoras. De forma ilustrativa, en la figura 14 se muestra una fotografía de películas crecidas a 60°C a dichos tiempo de depósito. En la tabla 4 se muestran los reactivos empleados, así como las condiciones de depósito.

Tabla 4. Reactivos y parámetros de depósito de películas CdSe

Reactivos	Parámetros de depósito
10 mL de $\text{CdCl}$ 0.1M	T= 30, 60, 75 y 90°C
2.5 mL de $\text{NH}_4\text{OH}$ 4M	t = 60-180 min y 48 horas (30°C).
10 mL de $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ 0.1M	pH = 9

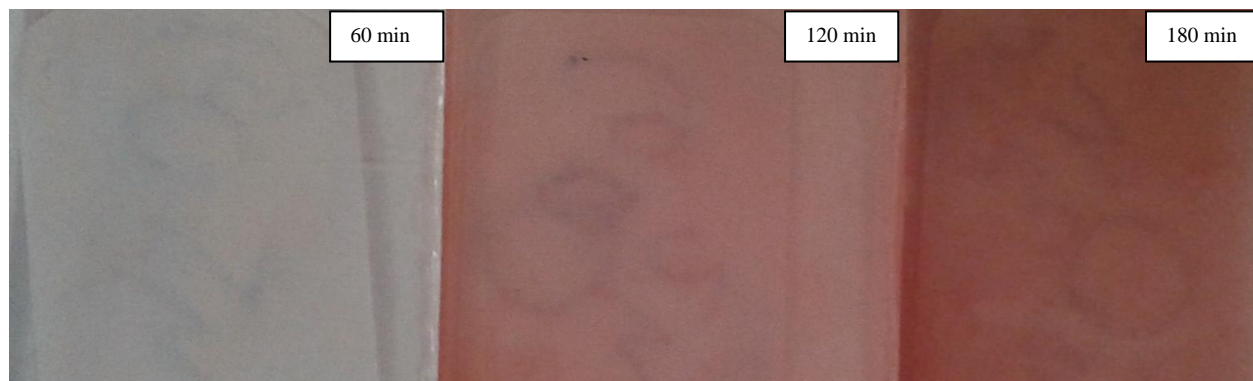


Figura 14. Películas crecidas a 60°C durante diferentes tiempos de depósito.

### 3.2 Depósito de películas delgadas de p-terbutil-calix[4]areno mediante evaporación térmica

El depósito de p-terbutil-calix[4]areno(C4A) sobre las películas de CdSe se llevó a cabo mediante la técnica de evaporación térmica. Esta técnica consiste en el calentamiento controlado del material que se pretende depositar hasta su evaporación, el vapor del material es arrastrado hasta la zona del sustrato y se condensa en forma de película delgada sobre la superficie fría del sustrato y las paredes de la cámara de vacío. Con objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente y la descomposición del compuesto, la evaporación se lleva a cabo a presiones de vacío ( $1 \times 10^{-4}$  Torr). Se utilizó un horno tubular marca Mellen modelo 100092, así como un reactor tubular de vidrio Pyrex de 50 cm de longitud. Para el depósito de las películas orgánicas sobre los sustratos semiconductores de CdSe, se emplearon 10 mg de p-C4A, el sustrato se colocó a una distancia de 8 cm del contenedor de C4A, después de realizar diversos experimentos probando distancias sustrato –contenedor se encontró que ésta la distancia óptima para obtener películas homogéneas; el tiempo de depósito de las películas fue de 30 minutos a una temperatura de 330°C. Se empleó una rampa de calentamiento de 16°C por minuto, la temperatura fue controlada mediante un termopar colocado en el interior del reactor, estas condiciones se mantuvieron constantes en todos los depósitos.

### 3.3 Caracterización estructural y morfológica de las películas

A continuación se describen brevemente las técnicas y condiciones en las cuáles fue llevada a cabo la caracterización de las películas semiconductoras CdSe, así como los sistemas bicapa CdSe/p-terbutil-calix[4]areno.

#### Difracción de rayos X

Se empleó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) para la determinación de la estructura cristalina. Las muestras fueron analizadas con un difractómetro Bruker D-8 con fuente de radiación  $\text{Cu } k_{\alpha}$  monocromático, operado con un voltaje de 35kV y 25 mA, a una velocidad de barrido de 2.5 segundos por paso (spp) y un ángulo de incidencia de 1.5 grados. El intervalo de medición del espectro de difracción fue de 20 a 60 grados ( $2\theta$ ) ya que en dicho intervalo se presentan los picos más intensos del CdSe.

#### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El estudio de la morfología superficial se realizará mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), para lo cual se utiliza un Microscopio JEOL Modelo JSM 6300 con filamento de tungsteno. Las muestras fueron cubiertas con una película delgada de oro-paladio, para hacerlas conductoras y permitir el análisis. Se aplicó un voltaje de aceleración de 15 kV y una distancia de trabajo de 15 mm. Así mismo, las muestras fueron analizadas mediante MEB de emisión de campo con un microscopio JEOL JSM-6701F, utilizando un voltaje de 10kV y una distancia de trabajo de 7.3 mm.

## Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Con la finalidad de obtener información referente a la rugosidad y morfología de las películas se utilizó la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), las mediciones se realizaron en un microscopio Nanosurf Easyscan 2, en modo contacto empleando una punta de Silicio; los barridos se llevaron a cabo en áreas de 50x50, 10x10, 5x5 y 1x1  $\mu\text{m}^2$ , a una velocidad de barrido de entre 1.5 y 2.5 segundos por línea.

## Espectroscopia UV-Vis

Mediante la técnica de Espectroscopía de Absorción Ultravioleta-Visible (UV-Vis), se obtuvo el espectro de absorción óptica de las películas de CdSe antes y después del depósito de la película de p-terbutil-calix[4]areno. El análisis se llevó a cabo en un equipo Perkin-Elmer Lambda 35 equipado con soportes para celdas y películas. Los barridos se realizaron en un intervalo de longitud de onda de 1100 a 200 nm usando el método de transmitancia.

## Perfilometría

Para medir el espesor, fueron colocadas máscaras de 10x5 mm durante las diferentes etapas de síntesis de las películas delgadas, con la finalidad de formar un escalón y de esta forma, poder determinar la diferencia de altura substrato – película. El análisis se llevó a cabo empleando un perfilómetro Sloan Dektak III.

### 3.4 Evaluación eléctrica del sistema CdSe/ p-terbutil-calix[4]areno /Ag<sup>+</sup>

Para determinar si el sistema bicapa puede emplearse como sensor de iones metálicos, se realizaron pruebas de contacto de las películas en soluciones con una concentración 0.1M de AgNO<sub>3</sub>. Posteriormente se evaluó la resistencia eléctrica de las películas mediante curvas

corriente – voltaje (I-V) así como mediante la técnica de cuatro puntas, con la finalidad de analizar el efecto de las propiedades de los semiconductores en la conductividad de los dispositivos. Para evaluar la respuesta eléctrica por la técnica de las cuatro puntas se utilizó un electrómetro Keithley de alta resistencia modelo 6517A, con un voltaje aplicado de 0.1 Volts y 105 $\mu$ A. Para realizar el contacto, se empleó en el cabezal del equipo una solución sólida de Indio–Galio (In-Ga), la cual permite llevar a cabo el contacto entre los electrodos y la muestra sin dañar su superficie. Por otra parte, las curvas I-V fueron obtenidas variando el voltaje aplicado de 0.05 a 0.5V, en intervalos de 0.01 Volts y un rango de medición de 2mA. A diferencia de la técnica de 4 puntas, para obtener las curvas I-V fue necesario agregar contactos en la superficie de las películas. Para ello, fueron colocados contactos de alambre mediante una gota de pintura de plata en el ITO así como en la superficie de los diferentes sistemas (CdSe, CdSe/C4A y CdSe/C4A/Ag<sup>+</sup>). Posteriormente, las películas fueron encapsuladas con resina epóxica antiestática (Epoli glass) para eliminar la contribución de las cargas estáticas. En la figura 15 se muestra el proceso de preparación de las muestras para dicho fin. Cabe mencionar que las primeras mediciones se realizaron en muestras en las que se cubrió completamente el área superior de los sistemas con pintura de plata.



Figura. 15. Esquema del dispositivo propuesto como sensor químico y preparación de las muestras.



---

## Capítulo IV. Análisis de resultados

---

---

En este capítulo se detalla el análisis de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta investigación. Para ello, se analizan las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de CdSe así como del sistema bicapa CdSe/calix[n]areno.

### 4.1 Propiedades estructurales y ópticas de las películas de CdSe

Se realizaron depósitos de películas delgadas de CdSe sobre sustratos de SiO<sub>2</sub> recubierto con ITO, las películas fueron sintetizadas a 30, 60, 75 y 90 °C, variando el tiempo de depósito en intervalos de 60 minutos, con el objetivo de analizar la influencia de estos parámetros experimentales en las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas y con ello determinar las condiciones de síntesis adecuadas para su uso como material transductor en sensores químicos.

La síntesis de las películas se comenzó a partir de temperaturas consideradas altas en CBD, 75 y 90 °C dichas temperaturas favorecen la cinética de reacción permitiendo la obtención de películas con mayores espesores. Posteriormente se prepararon las películas a 30 y 60°C.

#### 4.1.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina de las películas fue analizada mediante Difracción de rayos X (DRX). En la figura 16 se muestran los patrones de difracción las películas de CdSe crecidas a 75°C durante 60, 120 y 180 minutos, así como del sustrato (SiO<sub>2</sub>/ITO). Los patrones de difracción muestran la presencia de varios picos de difracción lo cual indica que las películas son policristalinas. La banda ancha que se encuentra entre 20 y 40° se debe al SiO<sub>2</sub> el cual es amorfo. Se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de depósito aumenta la

intensidad de los picos debido al incremento de espesor (de 259 a 373nm), también puede observarse una mejora en la calidad cristalina. La posición de los picos de difracción de las películas varía alrededor de 24.3, 25.7, 42,6 y 50.6°, siendo el más intenso el pico que se ubicada en 25.7°. Comparando dichas posiciones con las cartas de difracción JCPDS número 65341 y 882346 puede determinarse que las reflexiones corresponden a los planos (100), (002), (110), (201) de la fase hexagonal/wurtzita, y también tienen concordancia con las reflexiones de los planos (111) y (311) de la fase cúbica zincblenda; por lo anterior, se puede asumir que las películas están compuestas por una mezcla de fases. Por otro lado, también puede decirse que las películas tienen orientación preferencial en el plano (002) de la fase hexagonal y en el plano (111) de la fase cúbica ya que su intensidad relativa es mayor que la reportada en las cartas de difracción de polvos. Resultados similares han sido reportados en la literatura para películas de CdSe crecidas mediante CBD [56]. El difractograma del sustrato presenta la banda ancha característica del vidrio amorfo y un solo pico de difracción que corresponde al plano (222) de la fase cúbica del ITO, comparado con el valor de referencia de la carta JCPDS número 06-0416. En los difractogramas de las películas se observa que el pico del ITO sufrió un ensanchamiento y un corrimiento al someter el material al sistema de reacción. Esto podría indicar la amorfización del material.

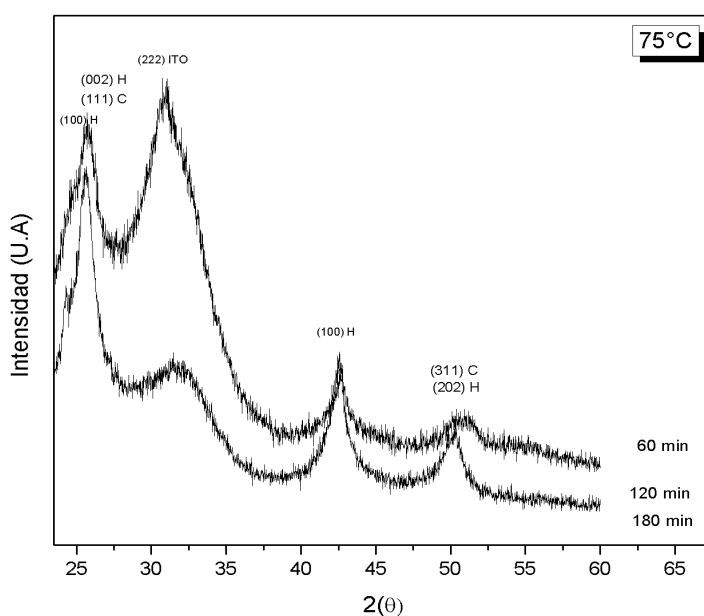


Figura 16. Patrón de difracción de películas CdSe sintetizadas a 75°C.

En la figura 17 se muestran los patrones de difracción de películas de CdSe sintetizadas a 90 °C, durante 60, 120 y 180 minutos. Se puede observar que la calidad cristalina aumenta considerablemente con la temperatura, ya que desde tiempos cortos de depósito los picos están bien definidos, en comparación con los picos de las películas sintetizadas a 75°C. Así mismo, la calidad cristalina mejora ligeramente con el tiempo de depósito, considerando que los espesores son semejantes (de 560 a 572 nm). Las películas crecidas a esta temperatura presentan los picos correspondientes a la fase hexagonal y cúbica, conservándose la orientación preferencial en los planos (002) y (111), como se observó en las películas crecidas a 75°C.

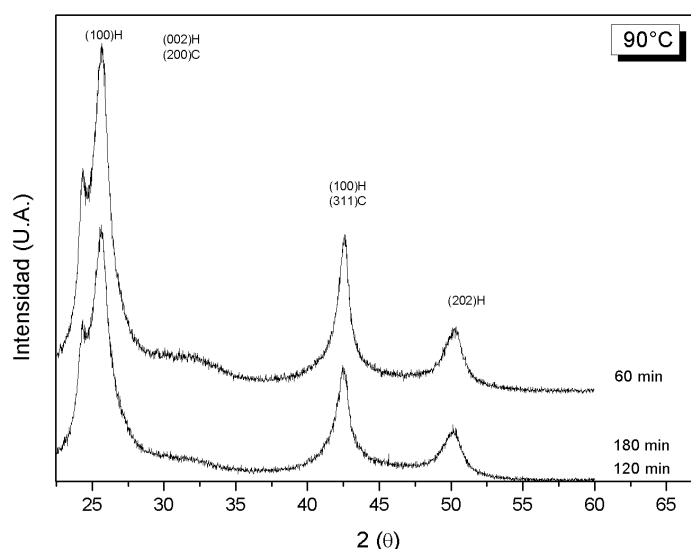


Figura 17. Patrón de difracción de películas CdSe sintetizadas a 90°C.

En la figura 18 se muestran los patrones de difracción de las películas crecidas a 60°C, considerada como baja temperatura para depósitos por DBQ, de forma análoga a las películas sintetizadas a 75 y 90°C, se realizó la síntesis durante 60, 120 y 180 minutos. Se puede observar que la calidad cristalina aumenta conforme se incrementa el tiempo de depósito, por otro lado, debido al bajo espesor de las películas crecidas a esta temperatura (20-60nm), los difractogramas muestran una importante contribución del sustrato, en el caso particular de 60 minutos, la señal de la película de CdSe es muy débil observándose sólo la contribución del ITO, polo que no se muestra en la figura. Así mismo, se realizó la síntesis de películas a 30°C durante 48 hrs, el difractograma se muestra en la figura 19; debido a que la cinética de reacción a esta temperatura es muy lenta se requieren tiempos de depósito largos para alcanzar espesores que

permitan obtener una intensidad adecuada para el análisis por DRX. Para este tiempo de depósito, la película es policristalina teniendo una mezcla de fases hexagonal y cúbica.

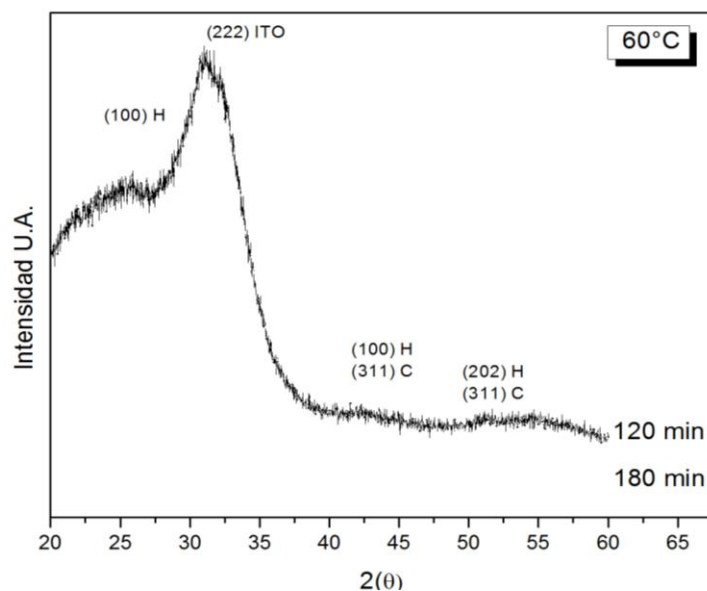


Figura 18. Patrón de difracción de películas CdSe sintetizadas a 60°C.

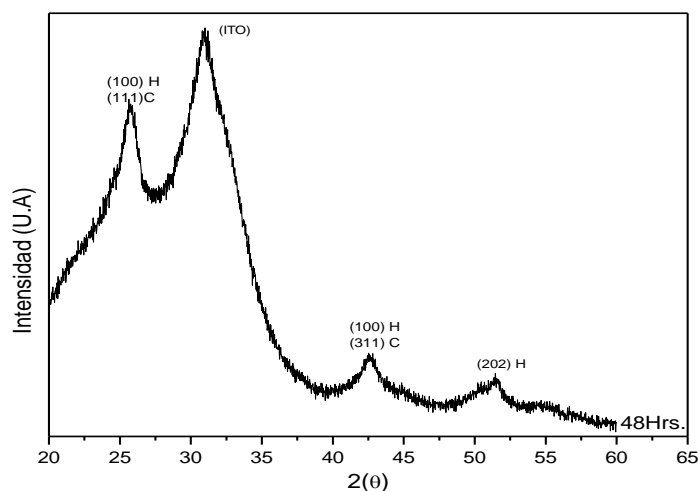


Figura 19. Patrón de difracción de película CdSe sintetizadas a 30°C, durante 48 Hrs.

A partir de los patrones de difracción obtenidos, se calculó el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer y el parámetro reticular de las películas considerando una estructura cúbica centrada en las caras; en ambos casos se utilizó el pico de mayor intensidad. Dicha información se condensa en la tabla 5.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_{\beta}}$$

Donde:

k = Constante de Scherrer.

$\lambda$  = Longitud de onda de Rayos - X utilizados.

$\beta$  = Ancho del pico a altura media.

$\theta_{\beta}$  = Ángulo de Bragg.

t = Tamaño del cristal.

Tabla 5. Tamaño de cristal y parámetro de red de las películas de CdSe sintetizadas a diferentes temperaturas y tiempos de depósito.

	Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Angulo(2 $\theta$ ) (grados)	Constante de red(Å)
30°C	48 hrs	7.73	25.69	6.01
	60 min	5.75	25.88	5.97
60°C	120 min	4.77	25.68	6.01
	180 min	7.31	25.58	6.04
75°C	60 min	5.88	25.62	6.02
	120 min	5.93	25.62	6.02
90°C	180 min	5.86	25.62	6.03
	60 min	5.68	25.64	6.02
90°C	120 min	5.91	25.58	6.03
	180 min	6.13	25.58	6.04

El tamaño de cristal es de orden nanométrico y aumenta ligeramente conforme aumentan el tiempo y la temperatura de depósito; este incremento aunque es pequeño, mantiene una tendencia constante. Esto indica que la modificación de estos parámetros experimentales no afecta de forma significativa el tamaño de los cristales. Este comportamiento ha sido observado para películas de CdSe [57]. El parámetro de red calculado es ligeramente menor al reportado en la literatura [58], lo cual indica la presencia de esfuerzos en las películas. Este parámetro también aumenta ligeramente con la temperatura y el tiempo, por lo que los esfuerzos en las películas disminuyen.

---

## 4.1.2 Morfología superficial y composición de las películas de CdSe

### 4.1.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Con el objetivo de analizar la influencia del tiempo de depósito en el crecimiento y distribución de los cristales de CdSe en las películas, así como su morfología y composición química las películas se analizaron mediante la técnica Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EED). En la figura 20 se presentan las micrografías, a 10,000X y 60,000X (insertos), de las películas crecidas a diferentes temperaturas y tiempos de depósito. Las películas están conformadas por partículas semiesféricas distribuidas homogéneamente sobre el sustrato, a excepción de la película depositada a 30°C, donde las partículas son de forma irregular. De acuerdo a las imágenes obtenidas a mayores aumentos, las partículas son aglomerados de partículas.

La morfología de las películas y el tamaño de los aglomerados cambian considerablemente con el tiempo y la temperatura de depósito. En la micrografía de la película crecida a 30°C se observa una distribución de tamaños ancha, con aglomerados que van desde 30 hasta 150 nm de diámetro. Debido a que la reacción de formación del CdSe a temperaturas bajas es lenta, el tiempo de depósito para esta muestra fue de 48 horas.

Conforme se incrementa la temperatura de síntesis, la cinética de reacción se ve favorecida incrementando el tamaño de los aglomerados (de 100 nm para 30°C a 500 nm para 90°C), obteniéndose distribuciones de tamaño más angostas. Comparando las películas crecidas a un mismo tiempo de depósito, al aumentar la temperatura se observa una mayor cantidad de aglomerados y la densificación de las mismas. Por otra parte, el tiempo de depósito también favorece la densificación de las películas debido al crecimiento de los aglomerados. Por ejemplo, para 90°C el tamaño de los aglomerados incrementa de 200 a 700 nm, presentándose un promedio de 400 nm. Este crecimiento es atribuido principalmente al proceso de precipitación heterogénea típico de películas crecidas mediante DBQ, sin embargo, también se presenta el fenómeno de coalescencia.



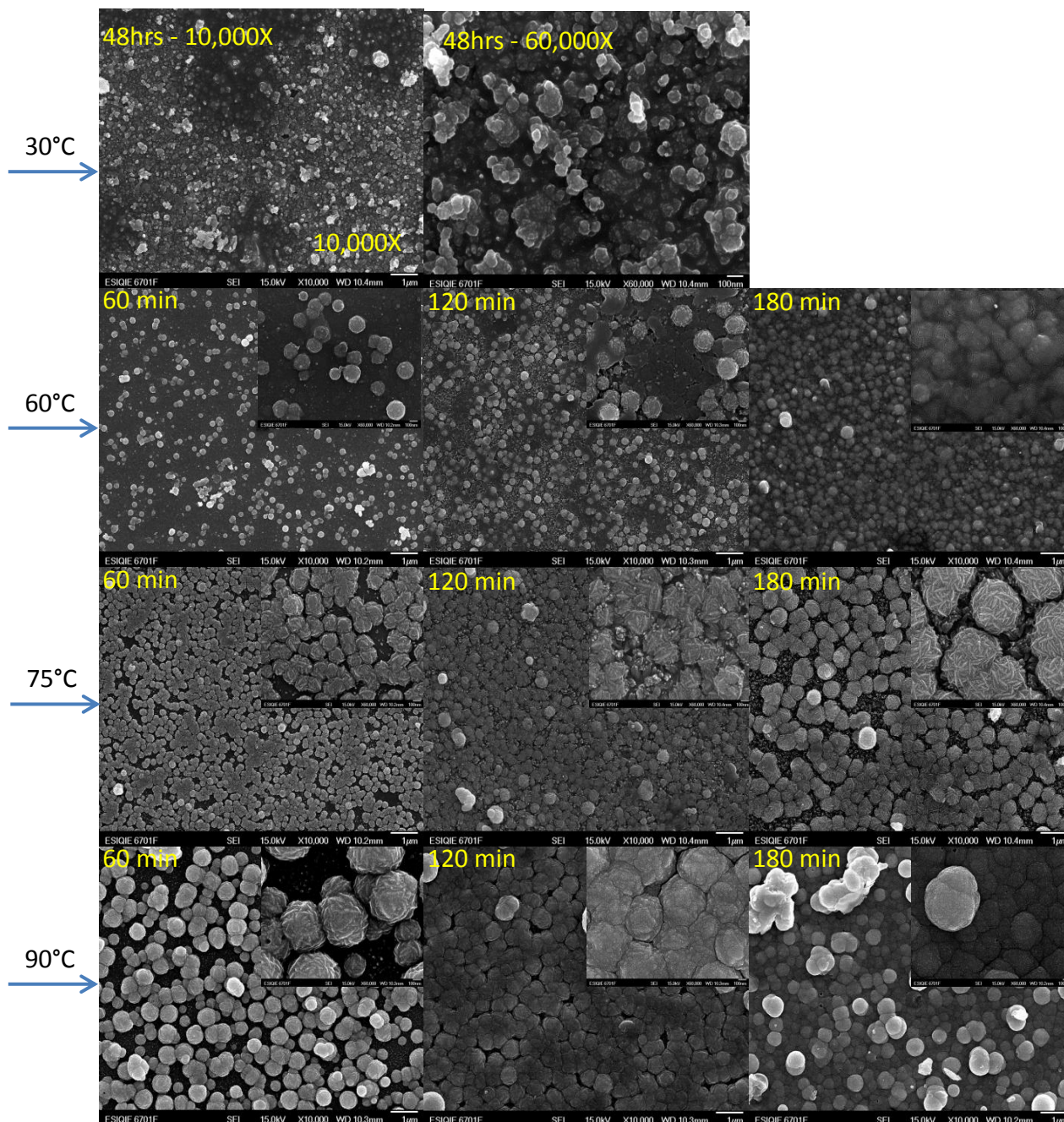


Figura 20. Morfología de las películas de CdSe crecidas a diferentes temperaturas y tiempos de depósito

En la figura 21 se muestra la morfología de un aglomerado en la que se pueden distinguir las partículas que los componen. Las partículas son de forma semiesférica con diámetros en el intervalo de 15 a 30 nm, las cuáles tienden a agruparse en estructuras alargadas tipo gusano. Este tipo de estructuras se observan en las películas crecidas a partir de 60°C sin que se puedan

relacionar claramente con el tiempo de depósito, su formación podría estar relacionada a una mayor velocidad de reacción favorecida con la temperatura y a la minimización de la energía superficial de los aglomerados, generando un estado de mayor estabilidad.

A partir de los resultados obtenidos mediante MEB, no es posible determinar si la temperatura y tiempo de depósito influyen de manera significativa en la forma y tamaño de las partículas; sin embargo, se puede apreciar que el tamaño promedio es del mismo orden de magnitud del tamaño de cristal calculado con la información obtenida mediante Difracción de Rayos X. Cabe mencionar, que el recubrimiento de Au-Pd puede enmascarar la superficie de las partículas.

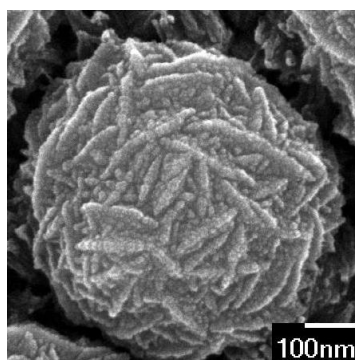


Fig.21 Morfología de los aglomerados de partículas de CdSe

Para determinar la composición química de las películas de CdSe, se efectuó el análisis por EED, el cual generó espectros como el de la figura 22.

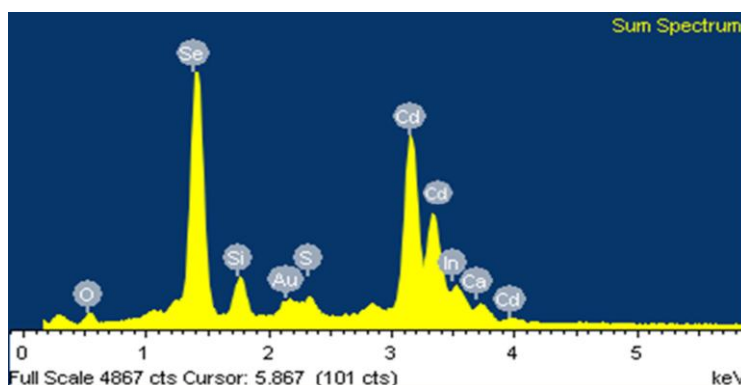


Figura 22. Espectro de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EED) de la película de CdSe crecida a 75°C durante 60 minutos.



El análisis de EED, muestra la presencia de selenio y cadmio así como de indio, silicio, calcio y oxígeno provenientes del sustrato y de oro del recubrimiento sobre el cual se realizó el depósito.

En la tabla 6 se presentan los porcentajes atómicos de las películas. En general, se puede considerar que la relación estequiométrica Cd-Se es cercana a 1, sin embargo, existen vacancias de selenio. Conforme se incrementa el tiempo y temperatura de depósito, la relación de iones de Se y Cd se modifica ligeramente, aumentando el contenido de cadmio y por lo tanto las vacancias de selenio. Esto puede ser atribuido a que el complejo amoniacal de cadmio se descompone con facilidad a altas temperaturas, liberándose una mayor cantidad de iones de cadmio. Por otro lado, a medida que se incrementa el tiempo de depósito, la concentración de los precursores disminuye generándose un ligero exceso de iones de selenio en el baño, por lo que el cadmio se convierte en el reactivo limitante, favoreciéndose su incorporación a la película.

Tabla 6. Porcentaje atómico de Selenio y Cadmio presentes en las películas de CdSe

Tiempo de depósito	30°C		60°C		75		90	
	Cd	Se	Cd	Se	Cd	Se	Cd	Se
60 min	-	-	50.11	49.28	51.31	49.77	51.79	48.31
120 min	-	-	51.31	48.22	52.37	47.63	53.43	46.57
180 min	-	-	53.3	46.43	54.44	45.56	55.49	44.51
48 horas	46.17	55.38			-			

#### 4.1.2.2 Microscopia de fuerza atómica (MFA)

Con esta técnica se obtuvieron las imágenes topográficas de las películas y se estimó la rugosidad. De forma análoga a MEB, esta técnica permite obtener información morfológica de las películas.

La figura 23 muestra las imágenes topográficas de películas crecidas a diferentes temperaturas y un mismo tiempo de depósito (a excepción de la película crecida a 30°C y 48 horas) a una escala de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . Como se observó por MEB, se observa que las películas están conformadas por partículas semiesféricas de diversos tamaños distribuidas homogéneamente sobre el sustrato así como un incremento en el tamaño de las partículas conforme aumenta la temperatura de síntesis. Debido a la falta de resolución de estas imágenes, no fue posible observar a detalle la morfología de estas partículas, lo cual si fue posible mediante MEB.

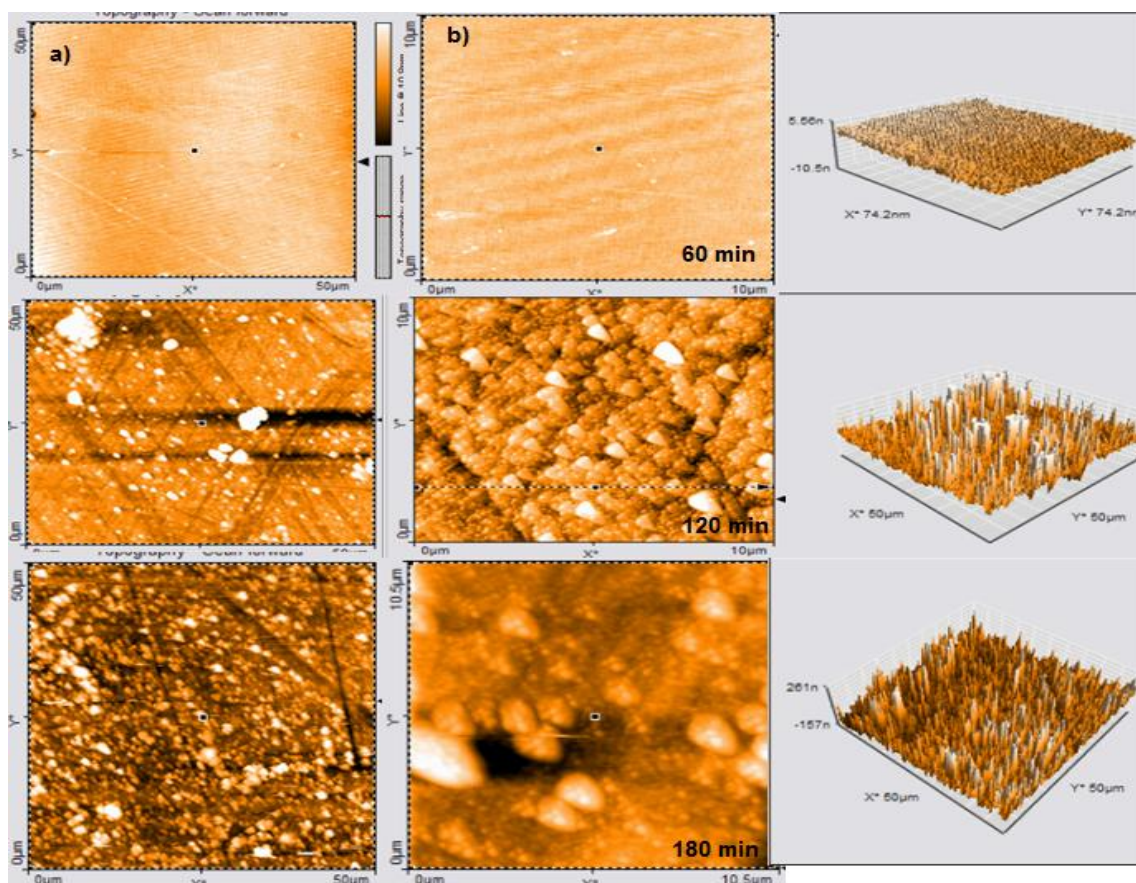


Figura 23. Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) a escala de a)  $50 \times 50 \mu\text{m}$  y b)  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , de películas sintetizadas a  $60^\circ\text{C}$

En la tabla 7 se resumen los valores de rugosidad estimados para todas las películas sintetizadas ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ), en la cual se observa que la rugosidad incrementa en función de la temperatura y tiempo de depósito.

De acuerdo a los valores, se puede decir que las películas son rugosas comparadas con películas de CdSe preparadas mediante otras técnicas [59]. Para estas condiciones de depósito, la temperatura tiene un mayor efecto en la rugosidad, incrementando aproximadamente en 300% comparando las películas crecidas a 60 y 90°C. Por otra parte, el tiempo de depósito también influye en la rugosidad pero de manera menos significativa.

Tabla 7. Rugosidades de las películas CdSe a diferentes condiciones de depósito.

Tiempo	Rugosidad (Rms)		
	60°C	75°C	90°C
<b>60 min</b>	24.3 nm	64.5 nm	103.2 nm
<b>120 min</b>	56.9 nm	102.3 nm	146.6 nm
<b>180 min</b>	67.5 nm	157.6 nm	204.4 nm

### 4.1.3 Propiedades ópticas de las películas de CdSe

Se realizaron análisis de absorción UV-Visible a las películas de CdSe para determinar la variación de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) con respecto a la temperatura y tiempo de depósito. En la figura 24 se muestran los espectros de Transmisión de las películas semiconductoras de CdSe sintetizadas a 75 y 90 °C a 60, 120 y 180 minutos. El ITO absorbe a partir de 500 nm, por lo que los espectros de las películas no se ven afectados. El espectro de Transmisión del ITO se muestra en el apéndice A.

Las películas muestran cantos de absorción bien definidos, lo que indica una buena calidad cristalina así como una baja cantidad de defectos. El incremento del tiempo y la temperatura de depósito provoca que los cantos de absorción se desplacen a longitudes de onda mayores, por lo que el valor de  $E_g$  disminuye acercándose más al valor teórico del material masivo (1.74 eV). Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos mediante difracción de Rayos X, ya que el  $E_g$  disminuye con el tamaño de cristal.

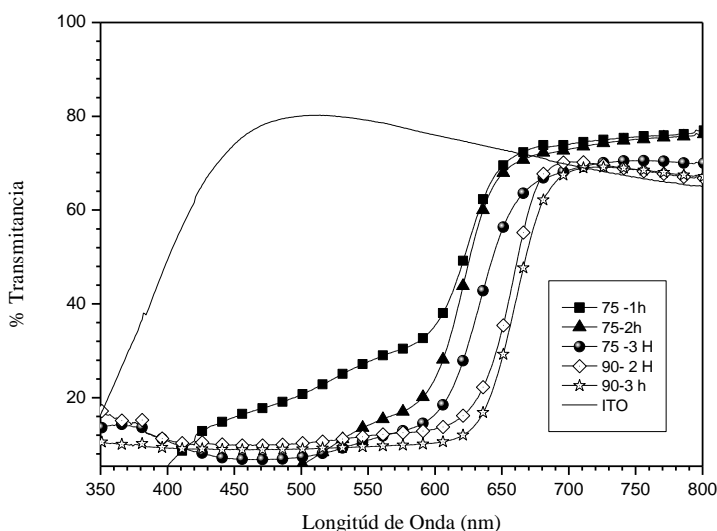


Figura 24. Espectros de transmittancia de películas de CdSe sintetizadas a 75 y 90°C.

En la figura 25 se muestran los espectros de Transmisión de las películas crecidas a 30 y 60 °C durante 48 horas y 60, 120 y 180 minutos respectivamente. Para estas películas, se

presenta el mismo corrimiento (hacia el rojo) con el tiempo y la temperatura observado a altas temperaturas.

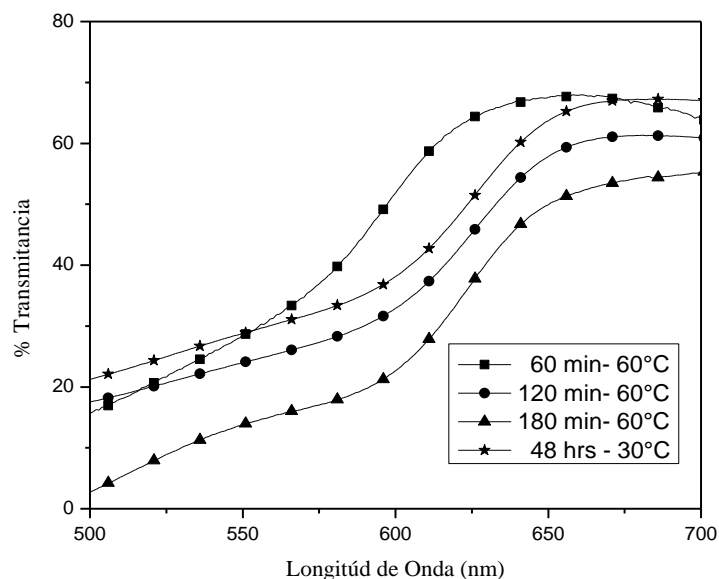


Figura 25. Espectros de transmittancia de películas CdSe sintetizadas a 30 y 60°C.

A partir del espectro de transmisión, es posible determinar el valor de  $E_g$ . El cálculo se realizó utilizando el método de la derivada de la densidad óptica, que consiste en determinar el cambio de pendiente (punto de inflexión) del canto de absorción, en este punto se tiene la máxima razón de cambio, por lo que se asume que corresponde al ancho de banda prohibida. Este valor se expresa típicamente en electrón-volts (eV), la conversión de la longitud de onda a unidades de energía se realiza mediante el uso la ecuación de Planck ( $E = hc/\lambda$ ). La densidad óptica (DO) se calcula utilizando la siguiente ecuación:  $DO = -\log(1/R)$ , posteriormente se deriva y se grafica en función de la energía obteniéndose una gráfica como la mostrada en la figura 26, a partir de la cual se puede determinar directamente el valor de energía de banda prohibida, siendo éste el valor del máximo o mínimo de la gráfica. Los valores de  $E_g$  de las películas sintetizadas se condensa en la tabla 8.

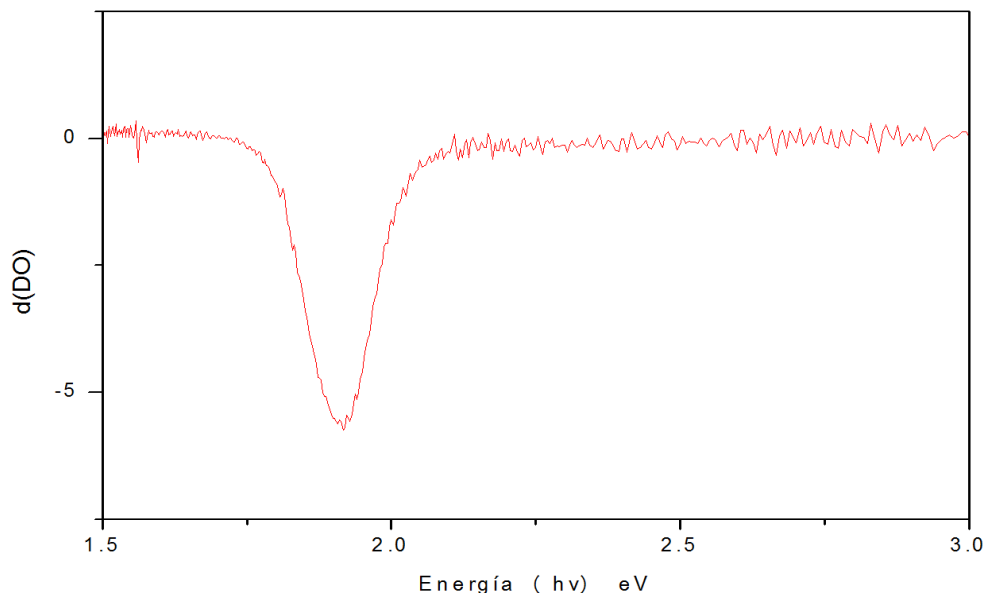


Figura 26. Variación de la densidad óptica en función de la energía para una película de CdSe.

Tabla 8. Valores de  $E_g$  de películas crecidas a 30,60, 75 y 90 °C.

Temperatura	Tiempo de depósito	$E_g$ (eV)
30°C	48 hrs.	1.99
	60 min.	2.08
60°C	120 min.	2.00
	180 min.	1.98
75°C	60 min.	1.83
	120 min.	1.82
90°C	180 min.	1.80
	60 min.	1.80
90°C	120 min.	1.79
	180 min.	1.78

A temperaturas de depósito mayores, las películas absorben a mayores longitudes de onda, es decir a menor energía, variando el  $E_g$  de 1.99 a 1.78 eV para las películas crecidas a 30 y 90°C respectivamente. Con respecto al tiempo, el  $E_g$  disminuye en menor proporción que con la temperatura. Por ejemplo, el  $E_g$  de las películas crecidas a 60° muestra una variación de 0.1 eV, mientras que para temperaturas mayores esta variación es mucho menor, siendo del orden de 0.03 eV. Esta tendencia indica que conforme aumenta la temperatura y tiempo de depósito, la energía de banda prohibida disminuye debido incremento en el tamaño de cristal,

observado por difracción de Rayos X, sin embargo, hay mayor influencia de la temperatura en el  $E_g$ . Estos resultados han sido reportados para películas de semiconductores crecidas DBQ [60].

#### 4.1.4 Perfilometría

La técnica de perfilometría fue empleada para determinar el espesor y la velocidad de crecimiento de las películas de CdSe, así como su variación con respecto a la temperatura y el tiempo de depósito. De forma comparativa, el efecto del tiempo en el espesor y la velocidad de crecimiento se muestra en la figura 27. Se puede observar que el espesor se incrementa, sin embargo, la pendiente cambia tendiendo al equilibrio. Esto está asociado al hecho de que a medida que el tiempo de depósito se incrementa, gran parte de los reactivos se han agotado y sólo reacciona la cantidad restante de los precursores en la solución. Por otra parte, la velocidad de crecimiento es alta a tiempos cortos de depósito y disminuye conforme éste se incrementa, el cambio en la pendiente indicaría que esta velocidad sería cada vez menor hasta llegar a un equilibrio.

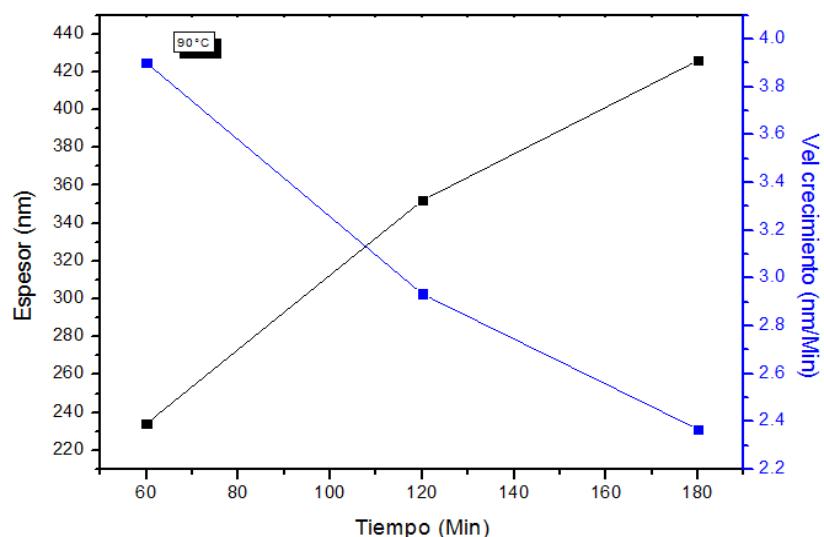


Figura 27. Variación del espesor y la velocidad de crecimiento de las películas CdSe en función del tiempo de depósito, sintetizadas a 90 °C.

En la figura 28, se presenta la relación entre el tiempo de depósito y el espesor para las películas crecidas a las temperaturas de síntesis seleccionadas en esta investigación. La temperatura tiene un efecto marcado en el espesor de las películas, éste aumenta significativamente. Por ejemplo, al comparar las películas crecidas a 60 y 90°C durante 60 minutos, se observa un incremento en el espesor de alrededor de 780 %, cambiando de 30 a 234 nm.

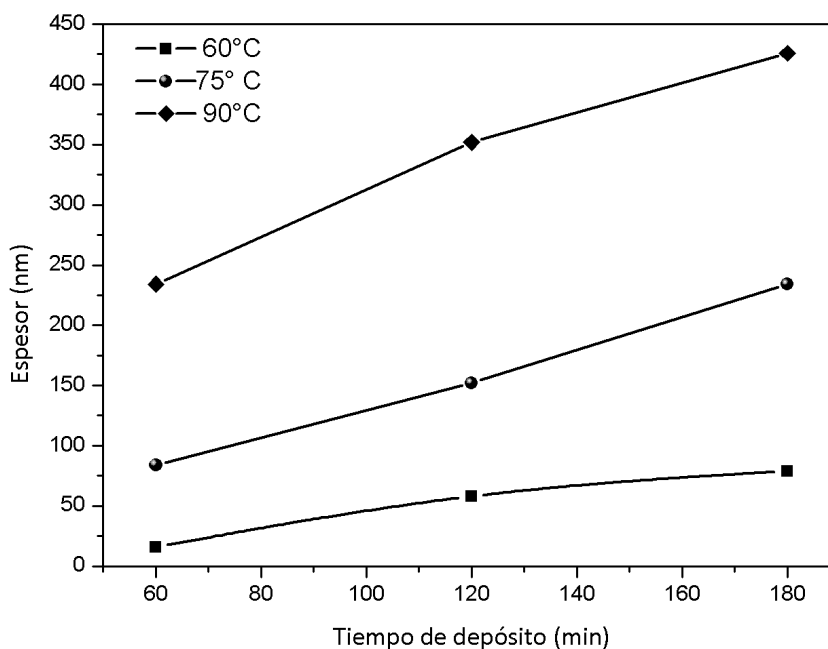


Figura 28. Variación del espesor en función del tiempo de depósito, para las películas crecidas a diferentes temperaturas.

En la figura 29, se muestra la influencia de la temperatura de síntesis en la velocidad de crecimiento. Se observa que a medida que la temperatura de depósito es mayor, la cinética de reacción se ve favorecida, provocando un incremento en la velocidad de crecimiento, este efecto es más evidente a 90°C.



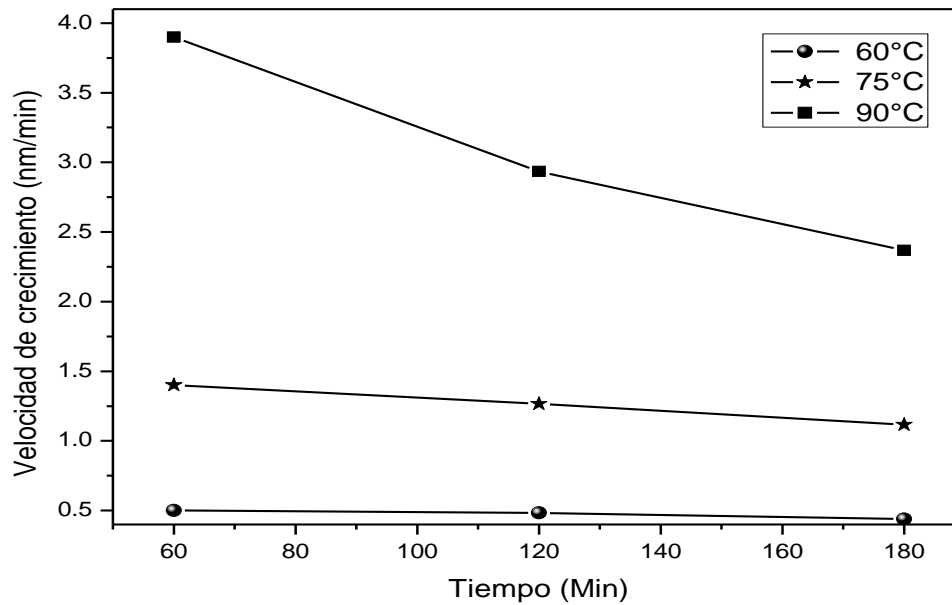


Figura 29. Variación de la velocidad de crecimiento de las películas CdSe con respecto al tiempo para diferentes temperaturas de depósito.

---

## 4.2 Depósito de las películas de p-ter-butil-calix[4]areno

Las películas semiconductoras de CdSe son funcionalizadas con p-ter-butil-calix-[4]-areno (C4A) con el fin de hacer la superficie sensitiva a iones metálicos. A partir de este momento y en lo sucesivo, por practicidad, se hará referencia al p-ter-butil-calix-[4]-areno como C4A. La película de C4A funciona como una membrana orgánica la cual será la encargada de captar los iones de Plata.

### 4.2.1 Estructura química de las películas p-terbutil-calix[4]areno (C4A) mediante Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

Con el objetivo de determinar si la estructura química de la molécula de p-terbutil-calix[4]areno sufrió alguna modificación o degradación durante la evaporación térmica, se caracterizó el polvo y una película de C4A depositada sobre vidrio, los resultados se muestran en la Figura 30 y en la tabla 9 se enlistan las bandas principales del espectro IR del C4A, así como sus frecuencias de vibración. La banda correspondiente al O-H del grupo fenol se presenta alrededor 3127, este pico es característico de los calix[n]arenos y representa la presencia de enlaces OH del grupo fenol así como los puentes de hidrógeno intramoleculares, responsables de la forma de cono de la molécula. Las vibraciones de estiramiento y deformación de los grupos metilo y metileno se encuentran entre 2880 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  y entre 1350 y 1460  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. La vibración de los enlaces C=C se presentan alrededor de 1604 y 1480  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que los enlaces C-C-O absorben en 1240  $\text{cm}^{-1}$ . La deformación en el plano de los enlaces C-H del anillo se observan entre 1200 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  y las vibraciones fuera del plano se ubican entre 1000 y 750  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro de la película presenta los mismos picos que el espectro del polvo, no se observan cambios en la posición de los mismos. En base a esto, se puede decir que la técnica de evaporación térmica no alteró la estructura química del C4A, por lo cual es una técnica viable para el depósito de este compuesto en forma de película. Cabe

mencionar que el espectro de la película presenta una fuerte contribución del sustrato de vidrio entre 800 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  debido al bajo espesor de la misma.

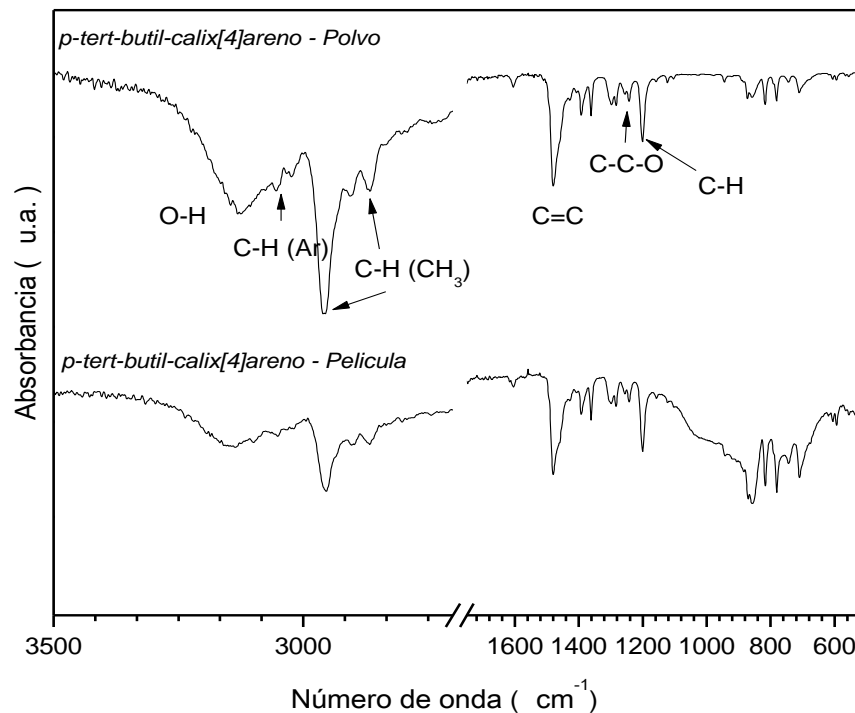


Figura 30. Espectros FT-IR a) p-terbutil-calix[4]areno- Polvo, b) p-terbutil-calix[4]areno – Película (sobre  $\text{SiO}_2$ )

Tabla 9. Frecuencias de vibración de los grupos funcionales del p-terbutil-calix[4]areno

p-terbutil-calix[4]areno (C4A)	Frecuencia de Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	Película	Polvo
OH ( estiramiento)	3144	3129
C-H de aromáticos (estiramiento)	3049	3051
C-H del grupo $-\text{CH}_3$ (estiramiento asimétrico)	2955	2959
C-H del grupo $-\text{CH}_3$ (estiramiento simétrico)	2902	2904
C=C aromático (estiramiento asimétrico)	1602	1604
C=C del aromático (estiramiento simétrico)	1480	1482
C-C-O del aromático ( deformación)	1240	1243
C-H deformación aromático( <b>deformación fuera del plano</b> )	1200	1202

---

## 4.2.2 Efecto de la Evaporación Térmica de C4A en la estructura cristalina del CdSe

Para analizar el efecto de la incorporación de la capa orgánica de C4A en la estructura cristalina del CdSe se realizó un análisis de XRD. Cabe mencionar que estos resultados fueron obtenidos en un difractómetro que opera en configuración  $\theta/2\theta$ . En la figura 31 se muestran los patrones de difracción de una película semiconductor de CdSe sintetizada durante 60 minutos a 90°C, y funcionalizada con C4A, así como una película de C4A depositada sobre vidrio. Como se puede observar, la estructura cristalina del semiconductor no se ve afectada por el proceso de depósito del compuesto orgánico C4A (190°C durante 45 minutos) puesto que la apariencia y posición de los picos del CdSe es la misma. Sin embargo, en el difractograma de la película CdSe/C4A se observa la presencia de picos bien definidos alrededor de 20, 21 y 29° atribuidos a la cristalización del C4A por efecto de la temperatura y por efecto de la cristalinidad del sustrato cristalino (película de CdSe) a diferencia del polvo, el cuál fue depositado sobre un sustrato amorfo (vidrio). El compuesto orgánico C4A puede presentar un ordenamiento de corto alcance, pseudo tetragonal o monoclinico, dado por el acomodo de los conos. Estudios en monocristales revelan que las moléculas de C4A se acomodan en un arreglo de empaquetamiento de bicapas de conos, donde los conos están colocados frente a frente pero desplazados lateralmente, de tal forma que cada una de las moléculas introduce uno de sus grupos terbutilo en las cavidades vecinas [61].

Un análisis detallado del difractograma de la bicapa indica que existe un ligero corrimiento de los picos de CdSe a ángulos menores (de 25.83 a 25.69°), lo que indica que el parámetro reticular aumenta ligeramente (de 5.98 a 6.02 nm) y disminuyen los esfuerzos en las películas por efecto de la temperatura, mientras que, el tamaño de cristal aumenta ligeramente de 6.37 a 6.60 nm [58].

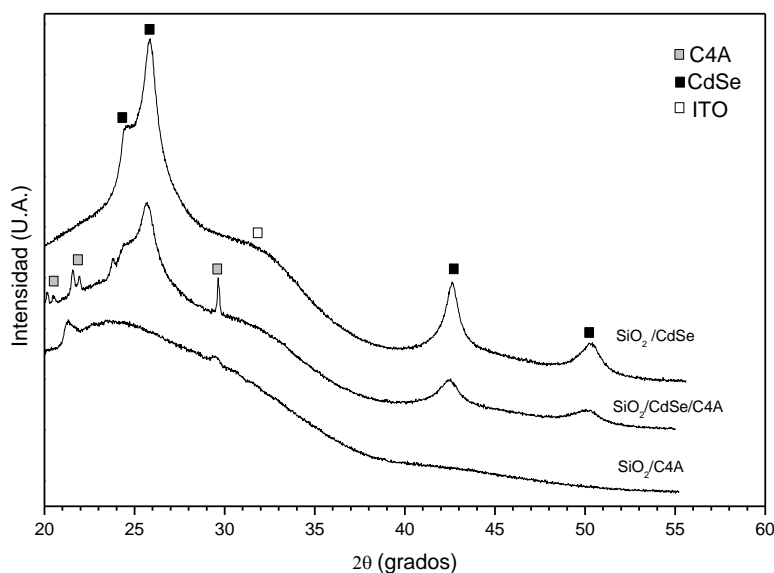


Figura 31. Patrón de difracción de películas CdSe crecidas a 60°C.

#### 4.2.3 Morfología superficial de la bicapa CdSe/C4A.

Las películas bicapa CdSe/C4A fueron analizadas con la técnica Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con el objetivo de observar la influencia del tiempo y temperatura de depósito de los semiconductores crecidos a 30, 60, 75 y 90°C empleados como sustrato, en el crecimiento, distribución y morfología de las películas orgánicas de C4A. En la figura 32 se presentan las micrografías a 10,000X de la superficie de la capa orgánica. Se observa que las partículas de C4A con geometrías irregulares están homogéneamente distribuidas sobre la superficie. Así mismo, se puede apreciar que conforme se incrementa la temperatura de síntesis del sustrato, el tamaño de los cristales orgánicos conserva el mismo orden de magnitud, teniendo una distribución de tamaños ancha (1-6  $\mu\text{m}$ ). Sin embargo, en el caso de las películas crecidas sobre los sustratos depositados a 60°C los cristales son de mayor tamaño ( $\sim 6 \mu\text{m}$ ) con geometrías más definidas y superficies más planas. Esto podría estar relacionado con la rugosidad de las películas semiconductoras, a medida que la rugosidad aumenta (con la temperatura) el

tamaño de los cristales de C4A disminuye. De manera análoga, el tamaño de los cristales disminuye conforme aumenta el tiempo de depósito del semiconductor, debido a una mayor rugosidad del semiconductor.

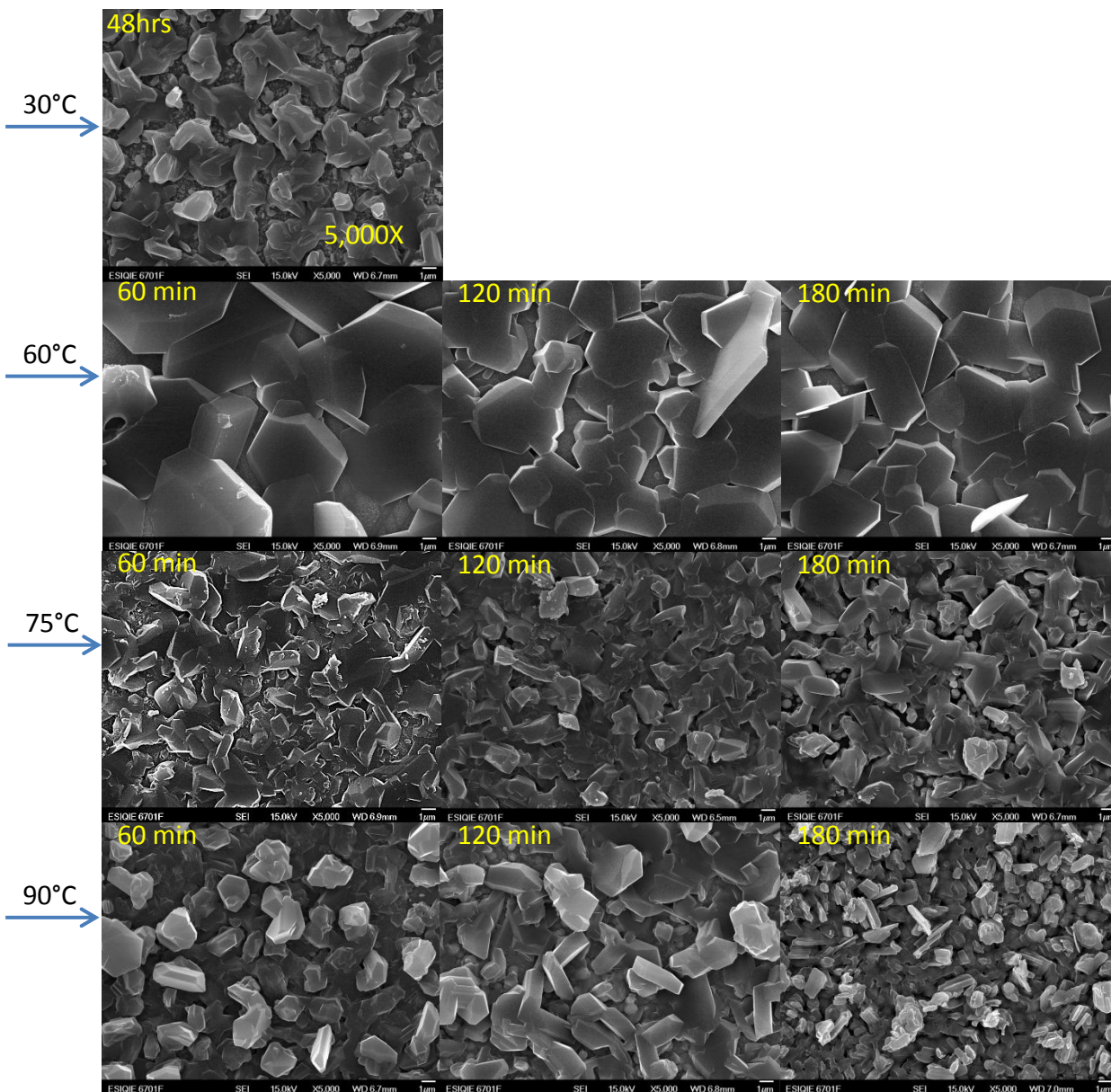


Figura 32. Morfología de las películas de C4A depositadas sobre CdSe sintetizadas a diferentes temperaturas. Magnificación 5000X



#### 4.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

Se analizó la topografía de las películas bicapa con la finalidad de observar la distribución de las moléculas de p-terbutil-calix[4]areno sobre las películas CdSe. La figura 33 muestra las imágenes de las películas orgánicas depositadas sobre los semiconductores durante 30 minutos. En la figura puede observarse que el crecimiento de las películas es homogéneo sobre el CdSe, la superficie rugosa del semiconductor favorece la formación rápida de núcleos de p-terbutil-calix[4]areno.

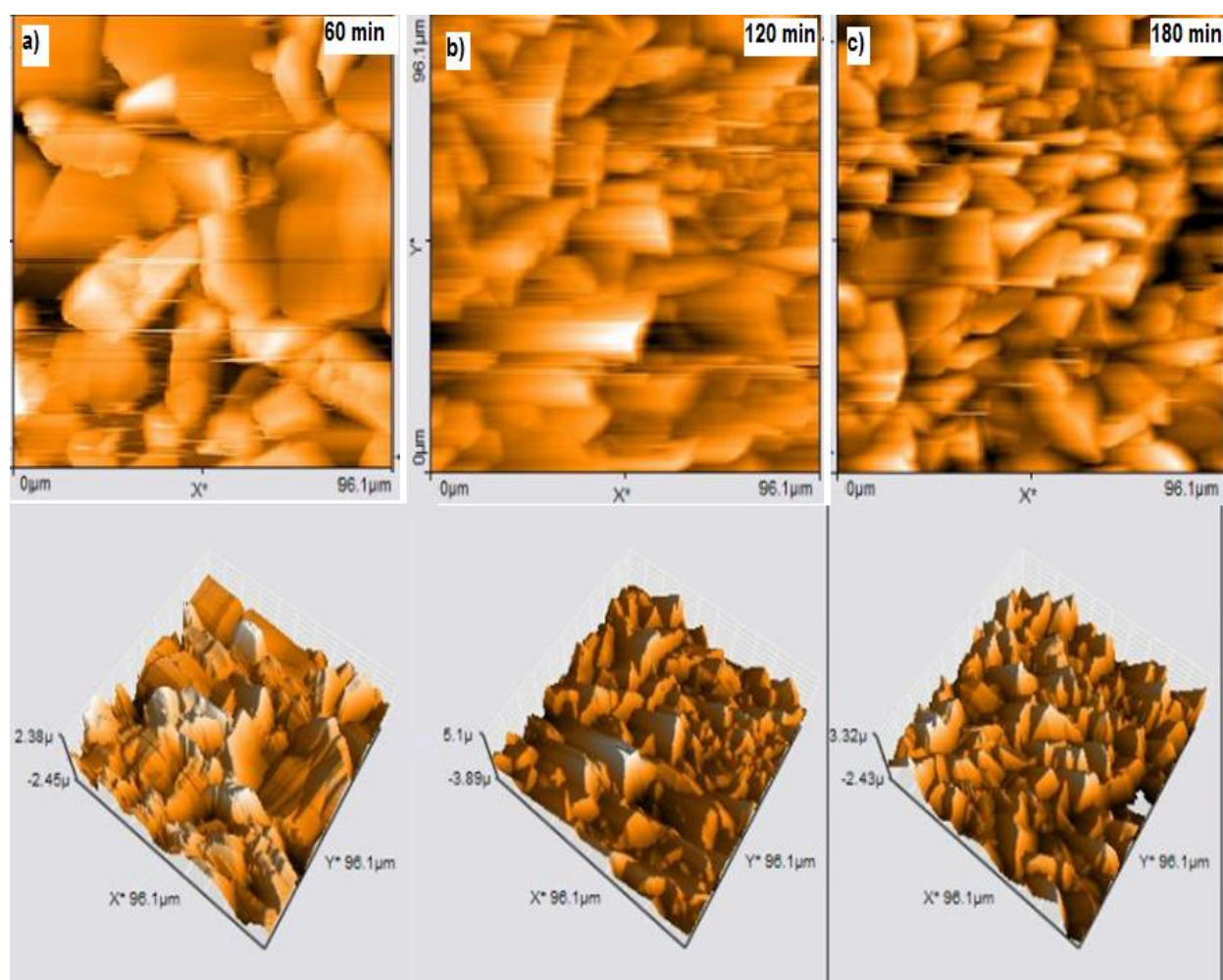


Figura 33. Imagen de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) a 96μm sobre CdSe sintetizado a 60°C, durante a) 60, b) 120 y c) 180 minutos.

#### 4.2.5 Perfilometría

El espesor de la capa orgánica de C4A medido para todas las películas varía en el orden de 97 a 112 nm. Ya que las condiciones de depósito son las mismas para todas las muestras esta variación puede ser atribuida al error experimental del depósito de C4A, así como del área donde se midió el espesor. Por ejemplo, en la figura 34 se presenta la variación del espesor de las películas de CdSe depositadas a diferente tiempo a 60°C y del sistema bicapa CdSe/C4A. Se podría considerar un valor promedio constante de ~100 nm la capa orgánica, excepto para la película de 30°C donde el valor fue de 60 nm.

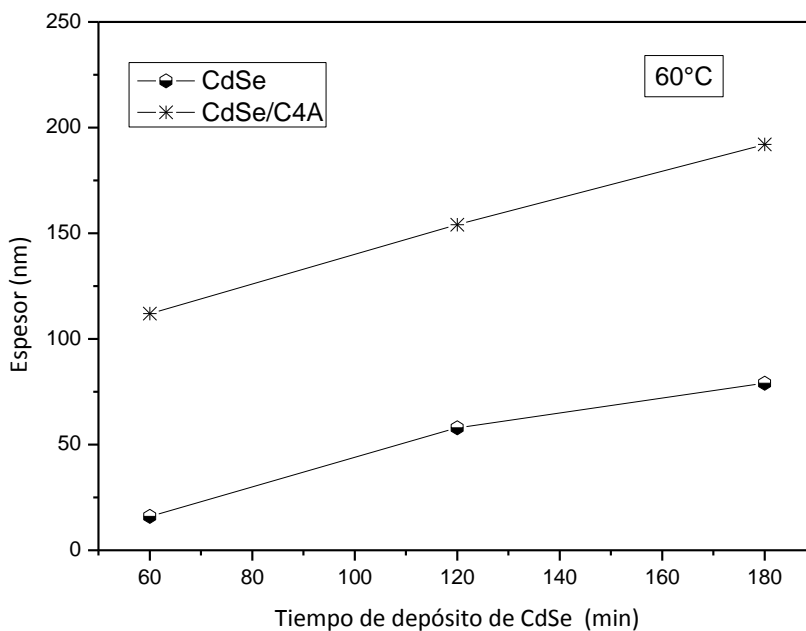


Figura 34. Comparativa de espesores de CdSe y CdSe/C4A



### 4.3 Caracterización Eléctrica

Para evaluar la viabilidad del dispositivo propuesto como un sensor químico, las películas semiconductoras de CdSe antes y después de la funcionalización con C4A (CdSe/C4A) así como después de haber sido expuestas a la solución de  $\text{AgNO}_3$  (CdSe/C4A/ $\text{Ag}^+$ ) fueron evaluadas eléctricamente mediante curvas corrientes–voltaje (I-V) así como mediante la técnica de 4 puntas para calcular su resistencia.

Para dicho fin, como una primera aproximación se determinaron las características (I-V) de las películas en las que la tintura de plata del contacto cubría toda la superficie del C4A. En la figura 35, se muestran las curvas I-V de una película de CdSe (sintetizada a  $90^\circ\text{C}$  durante 60 minutos), funcionalizada con C4A (CdSe/C4A) y expuesta a  $\text{AgNO}_3$  (CdSe/C4A/ $\text{Ag}^+$ ). En la gráfica se puede observar que la película de CdSe muestra una relación directamente proporcional entre la diferencia de potencial aplicada y la corriente, lo cual es característico de un comportamiento óhmico. Cuando la película se funcionaliza con moléculas de C4A, su resistencia aumenta considerablemente, ya que dicha capa inhibe el flujo de la corriente eléctrica. Por otra parte, al comparar las películas bicapa con y sin presencia de iones de  $\text{Ag}^+$  se puede apreciar un fuerte incremento en la corriente, siendo aún mayor que el valor de la película del semiconductor.

Por ejemplo, a un voltaje aplicado de 0.30 Volts, la señal de intensidad de corriente eléctrica se intensifica 8.02 mA entre las películas CdSe/C4A y CdSe/C4A/ $\text{Ag}^+$ . Éstos resultados muestran que los diferentes sistemas presentan una respuesta eléctrica medible y diferenciable, siendo evidente que la formación del complejo C4A/ $\text{Ag}^+$  modifica significativamente la señal eléctrica (de 0.82 a 8.82 mA a 0.3V). El sistema CdSe/C4A presenta buena sensibilidad a la captación de iones de  $\text{Ag}^+$  pudiendo diferenciar las señales de los diferentes sistemas lo cual dio la pauta para continuar con el desarrollo de esta investigación.

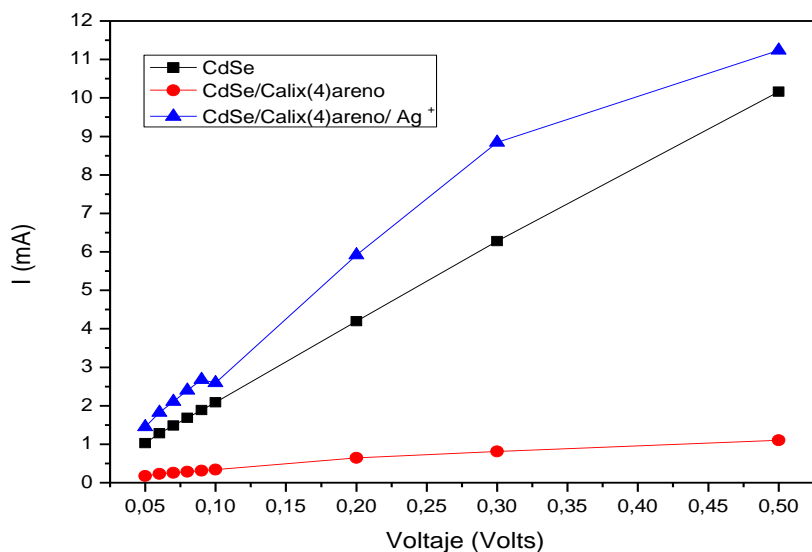


Figura 35. Curvas I-V de una película CdSe sintetizada a 90°C, funcionalizada y expuesta a 0.1M de Ag<sup>+</sup>

Sin embargo, al seguir incrementando el voltaje se encontró que las películas presentan una carga máxima de voltaje aplicado (punto de ruptura), mostrando un mensaje de “sobre corriente” en la pantalla del equipo, lo cual impidió que se pudiera continuar haciendo la medición de la corriente. El punto de ruptura es diferente para cada material, siendo de 0.7 V para la muestra de CdSe, de 1 Volt para la película bicapa CdSe/C4A y de 0.5 V para la muestra CdSe/C4A/Ag<sup>+</sup>, lo que indica que la funcionalización le confiere características resistivas a la película semiconductor.

### 4.3.1 Técnica de las 4 puntas

Mediante esta técnica se obtuvieron los valores de resistencia eléctrica de las películas semiconductoras de CdSe así como del dispositivo sensor propuesto. Las mediciones fueron obtenidas aplicando una diferencia de potencial constante de 0.1 V, el valor de la resistencia que se obtiene de manera directa del electrómetro. La resistencia de las películas CdSe se resume en la tabla 10.

Tabla 10. Resistencia de películas CdSe.

Tiempo de depósito	Temperatura de depósito			
	30°C	60°C	75°C	90°C
60 min		7 -11 kΩ	2.7 kΩ	2-3 kΩ
120 min		190-200 kΩ	12-17 kΩ	15.78 kΩ
180 min		50 kΩ	43-47 kΩ	5 y 6 kΩ
48 Hrs.	4 kΩ			

Las películas CdSe/C4A mostraron altos valores de resistencia, por lo que el análisis se llevó a cabo únicamente en películas sintetizadas a 60 min y 48 hrs, obteniéndose resistencias en un intervalo de 100 a 300 MΩ, siendo las más resistivas las crecidas sobre el sustrato sintetizado a 90°C y 60 minutos. Después de la complejación de las películas CdSe/C4A con el ion Ag<sup>+</sup> la resistencia de las películas disminuyó considerablemente, obteniéndose valores de resistencia para el sistema CdSe/C4A/Ag<sup>+</sup> presentados en la tabla 11.

Tabla 11. Resistencia de películas CdSe/C4A/Ag<sup>+</sup>

Tiempo de depósito	Temperatura de depósito			
	30°C	60°C	75°C	90°C
60 min		14 kΩ	2.3 kΩ	51.23 Ω
120 min		43 kΩ	4 kΩ	30.25 Ω
180 min		55 kΩ	18 kΩ	52 kΩ
48 Hrs.	1.18-1.50 kΩ			

De forma general se aprecia un incremento de la resistencia a medida que se incrementa el tiempo de depósito, lo cual está vinculado a un mayor espesor de las películas. Por otro lado, se aprecia un ligero decremento en la resistencia conforme se incrementa la temperatura de síntesis del CdSe lo que se atribuye a una mayor calidad cristalina. Sin embargo, por la variabilidad de los valores obtenidos, no es posible determinar una tendencia clara. Si bien la técnica de las 4 puntas es sumamente utilizada, únicamente proporcionó información superficial de las muestras y no la resistencia volumétrica. En el caso de este trabajo es importante relacionar las propiedades del volumen de los sistemas con la resistividad. Por ese motivo, se realizaron curvas corriente voltaje (I-V) de las muestras encapsuladas para conocer de manera más específica el comportamiento del dispositivo.

### 4.3.2 Curvas Corriente-Voltaje (I-V)

La obtención de las curvas corriente voltaje (I-V) de los dispositivos permite observar el comportamiento eléctrico de los materiales cuando se les somete a una diferencia de potencial determinada. En la figura 36 se muestra el comportamiento de los materiales semiconductores crecidos a 30, 60, 75 y 90°C. En las figuras se observa un comportamiento lineal en función de la diferencia de potencial aplicado, a este tipo de comportamiento que sigue la ley de Ohm se le conoce como óhmico.

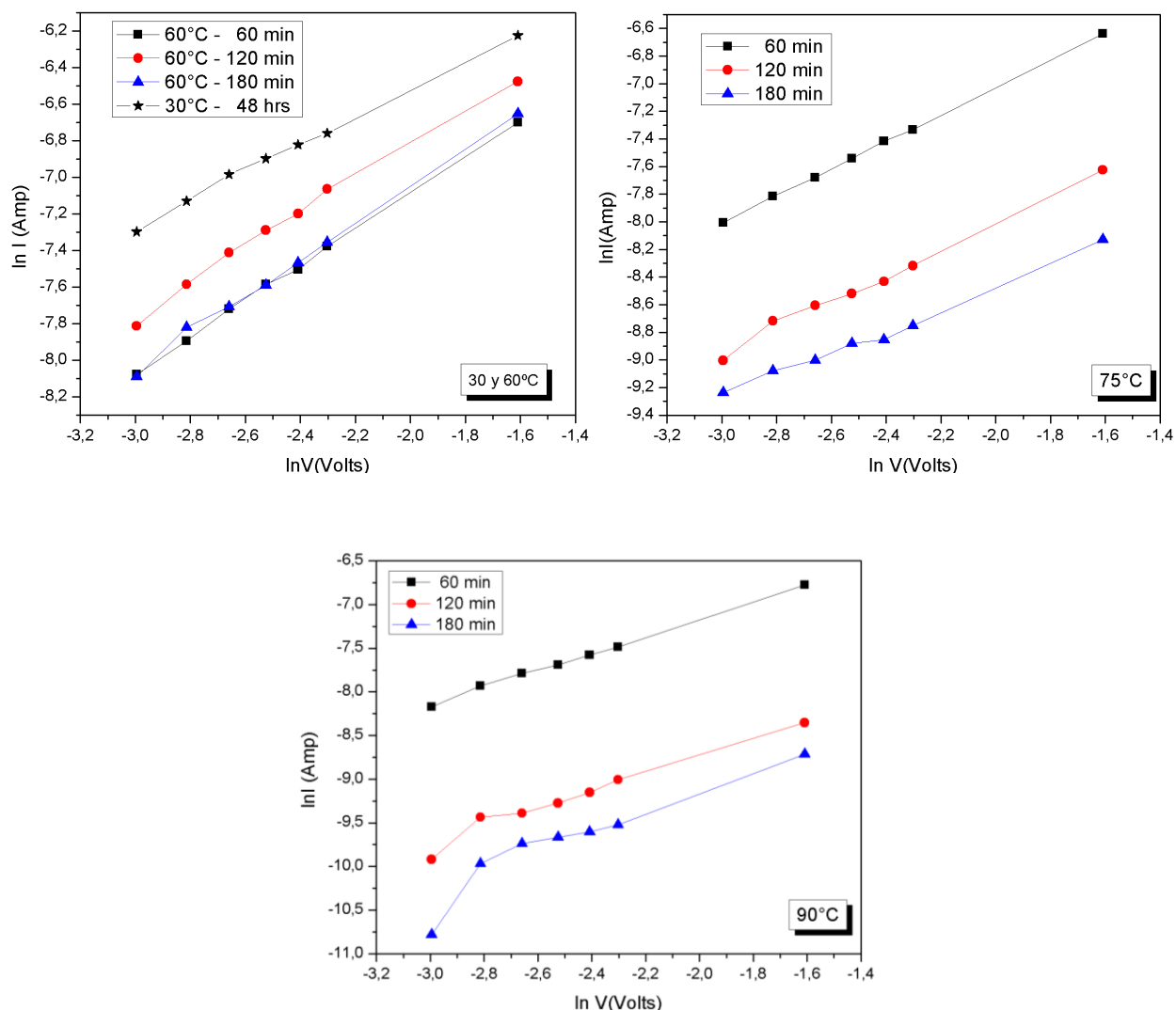
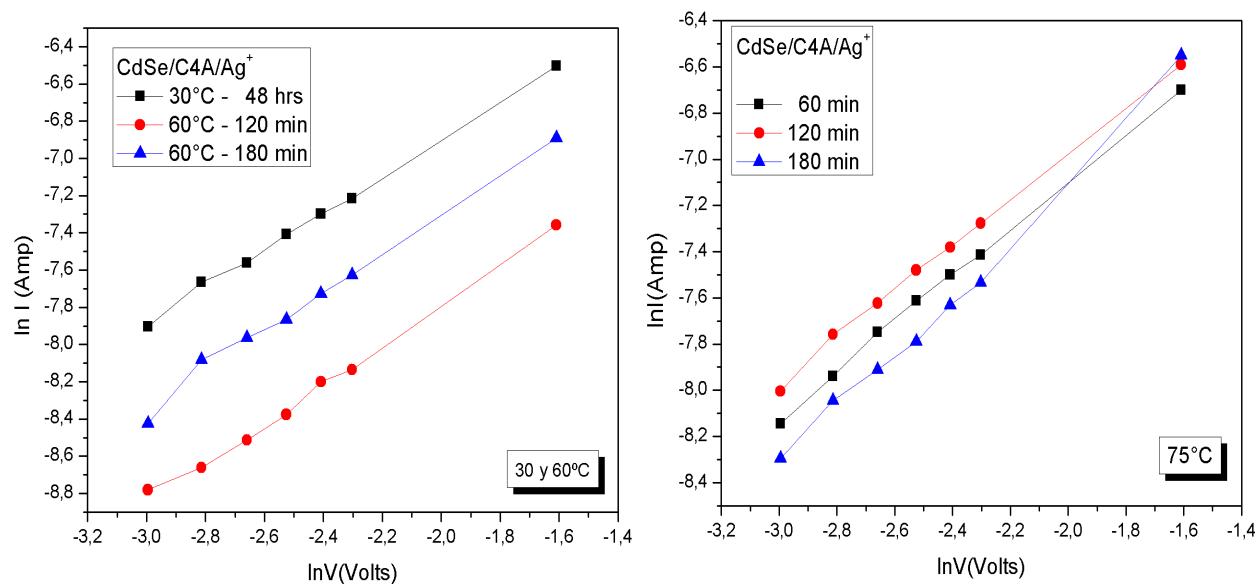


Figura 36. Curvas I-V de las películas CdSe.

De forma general, en las gráficas, se puede observar una tendencia hacia valores menores de corriente en función de la variación de la temperatura y tiempo síntesis de los semiconductores. Conforme el tiempo se incrementa, el espesor de las películas también lo hace influyendo directamente en la respuesta eléctrica. Así mismo, la temperatura de síntesis influye en el comportamiento eléctrico ya que al incrementarse, como se observó mediante rayos X, la calidad cristalina se ve favorecida, ya que el tamaño de cristal de los semiconductores se incrementa y disminuye la cantidad de defectos.

Por otra parte, en la figura 37 se muestran los resultados de los diferentes dispositivos CdSe/C4A/Ag<sup>+</sup>. Puede observarse un comportamiento análogo al de las películas semiconductoras lo cual corrobora la influencia de los parámetros de síntesis del CdSe en el desempeño eléctrico global. En el sistema de estudio, la respuesta eléctrica del semiconductor se ve afectada por la contribución de las películas orgánicas pero al formarse el complejo C4A/Ag<sup>+</sup>, se compensa dicha contribución.



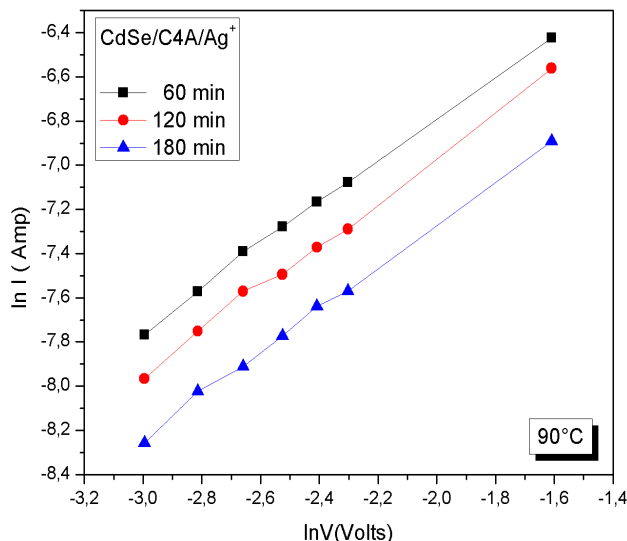


Figura 37. Curvas I-V de los dispositivos CdSe/C4A/Ag<sup>+</sup> propuestos como sensores químicos.

Los sistemas CdSe/C4A/Ag<sup>+</sup> sintetizados a 60°C - 180 min y 75°C - 60 min muestran valores de resistencia ligeramente diferentes a lo esperado, sin embargo, se mantienen en el mismo orden de magnitud que los otros sistemas, esto puede ser atribuido a un error experimental o de manipulación de la muestra.

Con los datos obtenidos mediante las curvas I-V, se calculó la resistividad en volúmen de las muestras considerando la geometría de las mismas. Las curvas obtenidas se presentan en la figura 37. Se puede observar que la resistividad disminuye conforme se incrementa el tiempo y temperatura de depósito, a excepción de la serie de películas crecidas a 90°C. Como se mencionó previamente, aunque el espesor de las películas aumenta, y esto se vería reflejado en una mayor resistencia, al mejorar sus propiedades estructurales y aumentar la cantidad de portadores de carga la oposición al flujo de corriente disminuye.

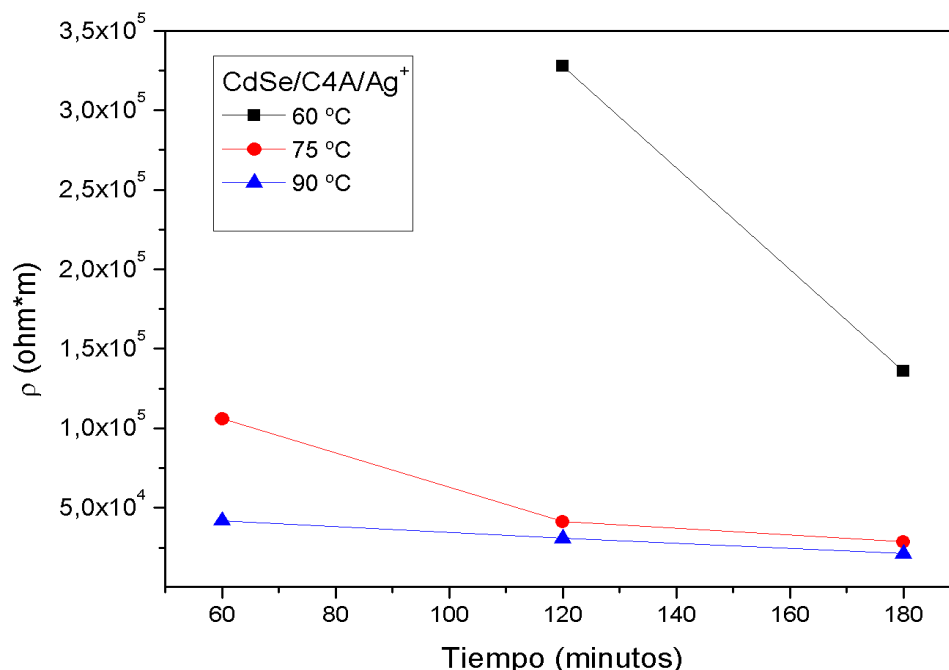


Figura 38. Curvas de resistividad del sistema CdSe/C4A/Ag<sup>+</sup>

El comportamiento eléctrico de los dispositivos están afectadas no solamente por la diferencia de potencial aplicada (0.05 – 0.3V) sino también por los parámetros de síntesis y propiedades de las diferentes capas del dispositivo. Conforme aumenta la temperatura y el tiempo de depósito, tanto el espesor de las películas de CdSe (de 16 a 426 nm) como la cantidad de portadores de carga, se incrementan influyendo en la resistividad de las películas de CdSe. Estos factores también modifican el tamaño de cristal y la calidad cristalina provocando un ligero aumento de tamaño (5.74 a 6.13 nm) y un ligero decremento del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) de 2.08 a 1.78eV, energía necesaria para la formación del par electrón-hueco y la conducción eléctrica.

Así mismo, las características del semiconductor influyen en la morfología y rugosidad de las películas con lo que se modifica el área superficial y la cantidad de sitios activos disponibles para la formación del complejo C4A/Ag<sup>+</sup>.

En base a los resultados obtenidos, los materiales que presentaron mejores características eléctricas, ópticas, morfológicas, y estructurales fueron los dispositivos preparados con películas de CdSe crecidas a 75 y 90°C.



### 4.3.2.1 Resistividad en bulto

La Resistividad ( $\rho$ ) de las películas fue calculada siguiendo la ecuación:

$$\rho = R A / t$$

Dónde:

$\rho$ = Resistividad en bulto ( $\Omega$  cm),

R= Resistencia en bulto

A= Área de contacto

t= Espesor de las películas

Las mediciones de resistividad están relacionadas directamente con las propiedades estructurales de las películas que constituyen el dispositivo.

En la tabla 12 se resumen los valores obtenidos de resistencia, conductividad así como resistividad de las películas sintetizadas. Se puede apreciar una tendencia creciente de la resistividad a medida que la temperatura y tiempo de depósito de síntesis del semiconductor aumentan. Por otra parte, la conductividad de las películas disminuye ligeramente por efecto de la temperatura a excepción de las películas crecidas a 90°C.

Tabla 12. Valores de Conductividad, resistencia y resistividad de películas de CdSe

Muestra	Muestra	Conductividad (S/cm) $\times 10^{-6}$	Resistencia ( $\Omega$ ) $\times 10^2$	Resistividad ( $\rho$ ) cm*Ohms $\times 10^5$
	30°C - 48 Hrs	2.33	3.03E+00	0.127
60°C	60 min	0.326	1.62	30.6
	120 min	1.46	1.29	6.86
	180 min	1.65	1.54	6.06
	60 min	1.84	1.52	5.42
75°C	120 min	1.23	4.09	8.10
	180 min	1.14	6.76	8.71
	60 min	4.21	1.76	2.37
90°C	120 min	1.31	8.49	7.64
	180 min	8.22	6.44E+05	9.17

Tabla 13. Valores de conductividad, resistencia y resistividad de películas del sistema CdSe/C4A/Ag<sup>+</sup>

	Muestra	conductividad (S/cm) x10 <sup>-6</sup>	Resistencia (Ω) x10 <sup>2</sup>	Resistividad (ρ) cm*Ohms x10 <sup>5</sup>
	CdSe 30°C - 48 Hrs	7.43	1.34	1.35
60°C	120 min	3.05	2.72	3.28
	180 min	7.36	1.96	1.36
75°C	60 min	9.48	1.62	1.06
	120 min	24.3	1.45	0.41
90°C	180 min	3.5.1	1.39	0.28
	60 min	23.8	1.23	0.42
	120 min	32.4	1.41	0.31
	180 min	16.3	1.02	0.21

Sin embargo, la resistividad de las muestras sintetizadas a 90 °C muestran un ligero incremento, sin embargo se mantienen en el mismo orden de magnitud. De esta forma, es posible determinar que los mejores resultados son los obtenidos a 75°C y 180 minutos de depósito

Los resultados de resistividad obtenidos en esta investigación están en el orden de magnitud de sistemas obtenidos mediante diferentes rutas de síntesis para materiales semiconductores, nanotubos de carbono, etc. teniendo valores en el orden de 10<sup>4</sup>Ωcm [62]

---

## Capítulo V Conclusiones

---

---

1) Se prepararon películas bicapa CdSe/C4A que mostraron propiedades eléctricas medibles pudiéndose revelar la presencia del ion plata en el sistema propuesto y su viabilidad como sensor de iones metálicos.

2) La técnica Depósito en Baño Químico (DBQ) permitió la síntesis de películas de CdSe variando la temperatura y tiempo de depósito, la resistividad eléctrica disminuye a medida que dichos parámetros de incrementan.

3) La técnica Evaporación Térmica permitió el depósito del compuesto p-terbutil-calix[4]areno (C4A) sobre las películas de CdSe, obteniéndose películas de C4A de aproximadamente 100 nm de espesor.

4) Las películas de CdSe están formadas por aglomerados semiesféricos de nanopartículas cristalinas (compuestas por una mezcla de fases cúbica y hexagonal) distribuidas homogéneamente sobre el sustrato de ITO. La temperatura y tiempo de depósito influyen significativamente en las propiedades de las películas, incrementándose el tamaño de los aglomerados (100 a 500 nm), la rugosidad (24.3 a 204.4 nm) y el espesor (30 a 234 nm) y disminuyendo la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) (de 2.08 a 1.78 eV).

5) El crecimiento de las películas orgánicas de C4A se ve influenciado ligeramente por la rugosidad del sustrato de CdSe, favoreciendo la formación rápida de núcleos de p-terbutil-calix[4]areno. El incremento de la rugosidad del sustrato promueve la formación de cristales más pequeños de 6 a  $1\mu\text{m}$ .

6) Se evaluó el comportamiento eléctrico de las películas CdSe, CdSe/C4A y CdSe/C4A /Ag<sup>+</sup> mediante la medición de curvas I-V y 4 puntas. Se observa un cambio en la respuesta obtenida cuando antes y después de que las películas bicapa son puestas en contacto con iones de Ag<sup>+</sup> (100 MΩ a 52 kΩ, películas sintetizadas a 75°C y 180 min). El C4A confiere a la película de CdSe un carácter aislante.

7) Los dispositivos que presentaron mejores características eléctricas, ópticas, morfológicas, y estructurales fueron los dispositivos preparados con películas de CdSe crecidas a 75 y 90°C. La resistividad de estos materiales es similar a la respuesta obtenida con otros semiconductores lo cual confirma la viabilidad de los sistemas propuestos para su potencial aplicación como sensores químicos.

---

## Capítulo VI Bibliografía

---

---

- [1] A.Khomane,P.Hankare.Journal of alloys and compound 489(2010)605-608
- [2] M.Sou,J. Lok,Y. Wang, M.Wong. Journal of Electronic Materials 39, No. 7 (2010)
- [3] F. Zhang,L. Xu, H. Li. Microchim Acta 166 (2009) 61-68
- [4] D.Noikaew, L.Chinvetkitvanich, D.Sripichai. Journal of Metals, 18 No.2 (2008) 49-52
- [5] R.Nasr, S. Kamoun, J. Kazari, L.Bennaceur. Thin Solid Films 500 (2006) 4-8
- [6] R.Baer, E.Gies, A.Wiersig, D.Jahnke. Physics Journal. B 50 (2006) 411-418
- [7] L.Shi, F.Xue, H.Li. Applied Surface Science 258 (2012) 7465-7469
- [8] E.More, C.Gunjakar, R.Lokhande. Applied Surface Science 255 (2009) 6067-6072
- [9] R.Jamieson, R.Bakhshi, V.Petrova. Biomaterials 28 (2007) 4717-4732
- [10] H.Li, W. Zhou, L.Sun, W.Tang, L. Ding. Microchim Acta 175 (2011) 113-119
- [11] E.Jayakrishnan, F.Hodes. Thin Solid Films 440 (2003) 19-25
- [12] C.Agrawal, L.Pancholi. Journal of Scientific and Industrial Research 68 (2009) 745-768
- [13] K.Sui, R.Orbulescu,W. Ji, D.Gattás, Journal of Cluster Science 14, No. 2 (2003) 123-133
- [14] W.Liu, L.Wang, H. Wang,T. Zhang. Thermochemica Acta 414 (2004) 65-70
- [15] O.Vigil, C.Morales, B.Ganadilla, L.Acevedo. Thin films Solids 515(2007)6085-6088
- [16] E.Ochoa, C.Sastre, J.Ramirez. Solar energy 84 (2010)208-214
- [17] D. Askeland. Ciencia e ingeniería de los materiales. Ed. Thompson. 4a. Edición. 2006
- [18] S.Erat, H.Metin, M.Ari. Materials Chemistry and Physics 111 (2008) 114-120.
- [19] L.Morales, R. Medina, F.González,O. Gande. Thin Solid Films 519 (2010) 512-516.
- [20] P. Lu, Z. Shi, D. Walker. Electrochimica Acta 55 (2010) 8126-8134.
- [21] D.Arreola, J.González, C. García. Thin Solid Films 519(2010)517-520.
- [21] E.Carrillo, D.Salas, D.Mejia, H.Aguirre. Thin Solid Films 520 (2012) 3107-3110.
- [22] H.Li, Y. Zhang, X.Wang. Sensors and Actuators B 127 (2007) 593-597.
- [23] R.Frasco, E.Vamvakaki. J Nanopart Res (2010) 12:1449-1458
- [24] Y.Cao,S.Wu, L. Ying . Journal of Molecular Structure 1031 (2013) 9-13.

- 
- [25] H.Li, W. Xiong, Y. Yan, H. Xu, X. Yang. *Materials Letters* 60(2006)703-705.
- [26] A.Pandya, K. Joshi, N. Modi, S. Meno. *Sensors and Actuators B* 168 (2012) 54– 61
- [27] D.Carrillo, E.Lendl, C.Simonet, D.Valcárcel. *Anal.Chem.*2011,83,8093-8100.
- [28] H.Li, Zohu, Sun Tang, Guo, Ding. *Microchem Acta* 175(2011) 113-119
- [29] H.Jin, W.Fuji, H.Sakata, W.Tamura. *ChemComm.*(2005) 2829-2831
- [30] C.Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, 6th Ed, New York:John Wiley, 1986.
- [31] J.Vicens, V.Bohmer. *Calixarenes: Klumber Academic Publishers*. 1990.
- [32] A. Zribi, J. Fortin, *Functional Thin Films and Nanostructures for Sensors Integrated Analytical Systems*, 10.1007/978-0-387-68609-7\_6
- [33] *Física de Sólidos*. Hall. Ed. Limusa 1970
- [34] C.Ferekides, et al, *Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Spec. Conf.* (1996) 751
- [35] T.Li, Y.Zhou, Junyong Sun, *Microchim Acta* 175 (2011) 113–119
- [36] A. de Queiroz, M., W. Soares, E. França. *Journal of Molecular Structure* 873 (2008) 121–129
- [37] N. Baer, C. Gies, J. Wiersig, F. Jahnke. *Eur. Phys. J. B* 50 (2006) 411–418
- [38] Y.Tun, J.Shanov, Z.Doung. *Nanotoday*(2007)30-37
- [39] T. Jamieson, R. Bakhshi, D. Petrova, *Biomaterials* 28 (2007) 4717–4732
- [40] S. Neeleshwar, C. L. Chen, C. B. Tsai, Y. Chen. *Physical Review B* 71, 201307(R) (2005)
- [41] S. Neeleshwar, C. L. Chen, C. B. Tsai, Y. Y. Chen. *Physical Review B* 71, 201307(R) (2005)
- [42] J. Murcia, David L. Shaw, Eric C. Long, *Optics Communications* 281 (2008) 1771-1780
- [43] Robert F. Pierret. *Fundamentos de semiconductores*. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana. Segunda edición. USA (1994)
- [44] Thomas L.Floyd. *Dispositivos electrónicos*. Edit. Prentice Hall. México (2008)
- [45] J. Llinares, *Electromagnetismo y Semiconductores*. Edit. Servicio de publicaciones (1997)
- [46] J. P. Mc Kelvey. *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*. Edit. Limusa. México (1996)
- [47] G. Hodes. *Chemical solution deposition of semiconductors films*. Ed. Marcel Dekker. 2003
- [48] M.Dhana, P.Manuj. *Materials chemistry and physics*. 107(2008)289-296
- [49] A. Wong, AUI, *Integrated Device Technology*
- [50] W. Chan, Dustin J Maxwell, X.Gao, *Biotechnology* 13 (2002) 40–46
- [51] Cuiping Han, Haibing Li. *Host. Anal Bioanal Chem* 397 (2010) 1437–1444

- [52] A.Kulkurani,A.Shultz. Thin solid films 308-309 (11997)1-7
- [53] S.Khale,D. Lockhande. Materials chemistry and physics 62(2000)103-108
- [54] K. Lee, D. Choo, T. Kim, Journal of Material Science 46 (2011) 1239–1243
- [55] R. Chaabane, M. Gamoudi, Sensors and Actuators B31 (1996) 41-44
- [56] E.V. Anslyn, L. Baltzer, A.W. Coleman. Creative Chemical Sensor Systems. Volume Editor: Schrader, T.Vol277,2007
- [57]M.Dhanam,R.Prabhu. Materials chemistry and physics 107(2008)289-296
- [58] N.Gopakumar,P.Anjana. Journal of material science (2010) 45:6653-6656
- [59] B.Veigas,R.Branquinho. Biosensors and bioelectronics 52(2014) 50-55
- [60] M.Kassem, M.Bokova. Solid stateionics 181(2010)466-472
- [61] S,Gawali,C.Bhosale. Materials chemistry and physics 129(2011)751-755
- [62] Y.Tang,X.Hu. Electrochimica acta 54(2009)2742-2747
- [63] Vigíl, Osvaldo, Física de semiconductores. 1a Ed. México: Trillas, 2008. 221 p.
- [64] F. Wenner, A Method of Measuring Earth Resistivity, Bulletin of the Bureau of Standards, 12, 469-478, 1915

## Apéndice A

A continuación se muestra el espectro de transmitancia del sustrato ITO (Figura 39) empleado como sustrato de las películas sintetizadas en esta investigación.

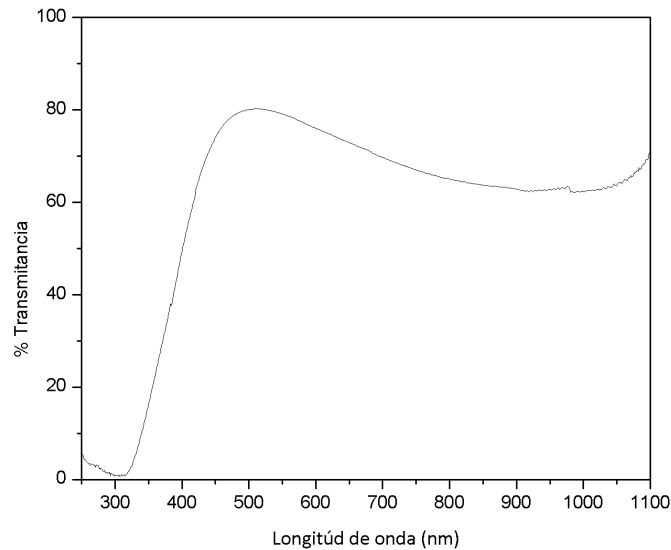


Figura 39. Espectro de transmitancia de ITO

### Curvas Corriente - Voltaje (I-V)

Esta es una técnica de caracterización eléctrica; consiste en hacer pasar a través de la muestra una diferencia de potencial y medir la corriente que circule por la misma. Nos permite saber si el material, materiales, sus interfaces y contactos son óhmicos o no-ohmicos.

Si los materiales son óhmicos, seguirán la ley de Ohm:

$$I = \frac{V}{R} \quad \dots 1$$

Si se toman  $n=1$  y  $R = 1/a$ , dicha ley se puede generalizar de la siguiente forma:

$$I = aV^n \quad \dots 2$$

Aplicando la función logaritmo a esta expresión, tenemos:



$$\ln(I) = \ln(a) + n\ln(V) \quad \dots 3$$

La cual es la ecuación de una línea recta de la forma:

$$y = b + mx \quad \dots 4$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} n &= m \\ \ln(a) &= b \end{aligned} \quad \dots 5$$

$$R = \frac{1}{e^b} \quad \dots 6$$

De esta forma, de la expresión 5 obtenemos un criterio para decidir si el contacto es óhmico; un contacto óhmico será aquel para el cual la pendiente sea la unidad. De 6 obtenemos una resistencia, esta es la suma de la resistencia del material y las resistencias de los contactos. La resistencia de los contactos debe ser muy pequeña comparada con la resistencia del material, para poder despreciarla; y a partir de una curva de I-V estimar la resistencia del material y posteriormente su resistividad. Si se sabe que el material se comporta de manera óhmica, y lo que se quiere estudiar es la ohmicidad de los contactos, referiremos los resultados de la prueba a los contactos. La resistencia eléctrica (R) depende de factores geométricos de la muestra. La resistividad eléctrica ( $\rho$ ) es un parámetro del material y depende de las condiciones en que éste ha sido obtenido. La relación entre estos dos parámetros se expresa a través de la ecuación de Poillet:

$$\rho = \frac{RA}{L} = \frac{Rad}{L} \quad \dots 7$$

Donde A es el área de la sección transversal de la película (a es el largo del contacto y d es el espesor de la muestra), L la separación entre dos contactos rectangulares, y R la resistencia [63].

### **Método de las cuatro puntas**

Un método de caracterización eléctrica muy utilizado para determinar la resistividad de películas semiconductoras es el llamado método de las cuatro puntas. El cuál fue propuesto por Wenner, las puntas generalmente poseen un arreglo en línea (figura 40) con igual espaciamiento, pero otras configuraciones también son posibles [64].

Este método es generalmente usado en materiales con baja resistividad ( $10^1 - 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ) en aquellos en los que no se conocen con exactitud los parámetros de la ecuación 7. El potencial  $V$  a una distancia  $s$  de un electrodo por el que circula una corriente  $I$  en un material de resistividad  $\rho$  está dado por la ecuación 8.

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \dots 8$$

Para puntas que descansan sobre un medio semi infinito, con corriente  $I$  entrando por la punta 1, saliendo por la 4, cuya diferencia de potencial ( $V$ ) es medida con un electrómetro de alta impedancia entre las puntas 2 y 3, la resistividad está dada por:

$$\rho = 4.532t \left( \frac{V}{I} \right)$$

Donde "t" es el espesor de la muestra.

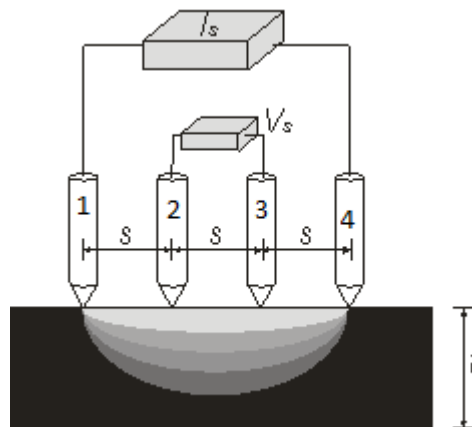


Figura 40. Esquema de la prueba de las cuatro puntas colineales.