



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Título: Síntesis de Nanofibras de CuO, puro y Dopadas con Metales de Transición.

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Presenta:
I.Q. Manuel Fidel Piñón Espitia**

**ASESOR:
Dra. Martha T. Ochoa Lara**

**COASESOR:
Dr. Francisco Espinosa Magaña**

CHIHUAHUA, CHIH.

Enero, 2017

RESUMEN

Los óxidos de metales de transición (MO) a escala nanométrica han atraído mucho la atención debido a sus propiedades físicas y químicas únicas dependientes del tamaño y en particular como nano-estructuras unidimensionales (1D). Las nanofibras de CuO son de particular interés debido a las propiedades y aplicaciones en baterías, supercondensadores, celdas solares, sensores de gas, biosensores, catálisis, principalmente.

Las síntesis de nanofibras de CuO, puras y dopadas con metales de transición (Mn), se realizaron mediante el método de Electrospinning. Las nanofibras fueron caracterizadas por DRX, MEB, TGA-DSC, TEM, XPS, EELS (bajas energías) y MicroRaman principalmente. La fabricación de nanofibras fueron sintetizadas mediante: PVA (Polivinil alcohol) y acetato de cobre II (99.995% de pureza, Sigma Aldrich). En este sentido, las nanofibras mostraron una morfología distribuida homogéneamente con granos regulares y diferentes nanoestructuras. Se obtuvo una composición $\text{Cu}_2\text{O}_{1.24}$, $\text{Cu}_{1.0}\text{O}_{1.58}$ y $\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{3.72}$ a partir de los ajustes de los picos principales Cu 2p, teniendo en cuenta el Shirley – Slope – Background. El ajuste para los picos se hizo usando líneas Voigt, Gaussian, Lorentzian, mediante el método de bloques. También se obtuvo un pico no reportado en los shake – up de las ramas ($j=3/2$ y $j= 1/2$). Se observó que el método de síntesis es el adecuado para tener nanofibras con morfología distribuida, y por consiguiente sus propiedades ópticas y electrónicas.

ABSTRACT

The metallic elements of transition (MO) on a nanometric scale have attracted much attention due to their unique physical and chemical properties dependent on the size and in particular as one-dimensional structures of nano (1D). CuO nanofibers are of particular interest due to the properties and applications in batteries, supercapacitors, solar cells, gas sensors, biosensors, catalysis, mainly.

The synthesis of CuO nanofibers, pure and doped with transition metals (Mn), were carried out by the Electrospinning method. The nanofibers were characterized by DRX, MEB, TGA-DSC, TEM, XPS, EELS (low energies) and MicroRaman mainly. The fabrication of nanofibers were synthesized by: PVA (Polyvinyl alcohol). Therefore, the nanofibers showed a homogeneously distributed morphology with regular grains and different nanostructures. A composition was obtained $\text{Cu}_2\text{O}_{1.24}$, $\text{Cu}_{1.0}\text{O}_{1.58}$ and $\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{3.72}$ from the adjustments of the main peaks Cu 2p, taking into account the Shirley - Slope - Background. The adjustment for the peaks was made using Voigt, Gaussian, Lorentzian lines, using the block method. A peak not reported in the shake - up of the branches was also obtained ($j = 3/2$ and $j = 1/2$). It was observed that the synthesis method is acceptable to have nanofibers with distributed morphology, and therefore their optical and electronic properties.

Índice de Contenido

<i>Índice de Contenido</i>	<i>iv</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>v</i>
<i>Índice de Tablas</i>	<i>viii</i>
<i>Índice de ecuaciones</i>	<i>ix</i>
<i>AGRADECIMIENTOS</i>	<i>x</i>
<i>RECONOCIMIENTOS</i>	<i>xi</i>
<i>Capítulo 1: Introducción</i>	<i>2</i>
<i>Semiconductores</i>	<i>2</i>
<i>Química del CuO</i>	<i>8</i>
<i>Nanociencia y Nanotecnología</i>	<i>12</i>
<i>Propiedades Electrónicas</i>	<i>17</i>
<i>Equipos</i>	<i>19</i>
<i>Antecedentes</i>	<i>31</i>
<i>Capítulo 2: Metodología</i>	<i>36</i>
<i>Capítulo 3: Resultados y Discusiones</i>	<i>45</i>
<i>Capítulo 5: Conclusiones</i>	<i>84</i>
<i>Literatura Citada</i>	<i>87</i>

Índice de Figuras

<i>Fig. 1. Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos. Si existen muchos átomos cada nivel de energía se divide en un conjunto casi continuo de niveles que constituyen una banda.</i>	4
<i>Fig. 2. Metales, Semiconductores y Aislantes desde el punto de vista de la Teoría de Bandas.</i>	5
<i>Fig. 3. Generación y recombinación de electrones en un semiconductor tipo p. (a) describe la transición directa de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. (b) ilustra los mecanismos del par electrón – hueco.</i>	6
<i>Fig. 4. Semiconductor extrínseco tipo n. Se muestra la conductividad para un componente pentavalente y como efecto la creación e – h. Generalmente el material dopante da uno de sus electrones.</i>	8
<i>Fig. 5. Semiconductor extrínseco tipo p. Dopaje tipo p, habiendo un exceso de huecos, debido a que se liberan los electrones débilmente unidos al átomo.</i>	8
<i>Fig. 6. Estructura Cristalina del CuO Simulada con el Software Vesta [1].</i>	9
<i>Fig. 7. Ejemplo de Espacios confinados en diferentes direcciones espaciales.</i>	13
<i>Fig. 8. Proyección del Área Superficial de un cubo al disminuir el tamaño.</i>	15
<i>Fig. 9. Comparación de tamaños de diferentes Estructuras.</i>	16
<i>Fig. 10. Esquema del método de Electrospinning.</i>	21
<i>Fig. 11. a) Formación del cono de Taylor y b) Equipo de Electrohilado en CIMAV Chihuahua. (Se puede apreciar un cable conectado a la aguja, suministrado a 9000 volts y se observa un plato colector a un ángulo de 60°).</i>	22
<i>Fig. 12. Microscopio Electrónico de Barrido HITASHI, SU3500, presión variable del Laboratorio Nacional de Nanotecnología – CIMAV, S.C.</i>	24
<i>Fig. 13. Equipo XPERT PRO de CIMAV, S.C - Chihuahua.</i>	25
<i>Fig. 14. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión.</i>	26
<i>Fig. 15. Equipo Micro Raman Horiba Jobinyvon modelo Olympus bx41, CIMAV, S.C. Laboratorio Nacional de Nanotecnología.</i>	29
<i>Fig. 16. Diagrama del proceso de Análisis para el estudio de las nanofibras de CuO, puro y dopado con Metales de Transición.</i>	36

<i>Fig. 17. Representación de las etapas de experimentación: (a) Solución de PVA hidrolizada, (b) Solución de PVA con acetato de Cobre (II), (c) nanofibras poliméricas depositadas y (d) nanofibras de CuO calcinadas.</i>	<i>37</i>
<i>Fig. 18. Reacción de adición polimérica polar de PVA y la adición de acetato de cobre (II).</i>	<i>40</i>
<i>Fig. 19. Micrografías de nanofibras de PVA + H₂O + Cu (CH₃CHOOH)₂*H₂O obtenidas por electrohilado (colector fijo). (a) nanofibras de CuO, puro y (b -d) nanofibras de Cu_xMn_{1-x}O₂ dopadas al 1.0%, 2.5% y 10%.</i>	<i>45</i>
<i>Fig. 20. Gráfico de datos de los diámetros de nanofibras calcinadas a 800 °C en una rampa de 3 °C / min.</i>	<i>46</i>
<i>Fig. 21. Micrografías de nanofibras de óxido de cobre después de la calcinación.</i>	<i>47</i>
<i>Fig. 22. Micrografías de óxido de cobre dopada con Mn después de la calcinación.</i>	<i>47</i>
<i>Fig. 23. Análisis TGA – DSC de las nanofibras poliméricas de CuO.</i>	<i>50</i>
<i>Fig. 24. Análisis TGA – DSC de las nanofibras poliméricas de Cu_{1-x}Mn_xO₂.</i>	<i>51</i>
<i>Fig. 25. Resultados de Difractogramas para las nanofibras de CuO pura y dopada con Mn a diferentes porcentajes.</i>	<i>53</i>
<i>Fig. 26. Picos (110), (-111) y (111) de DRX de las cuatro muestras de CuO y Cu_{1-x}Mn_xO₂ en diferentes porcentajes donde se observaron desplazamientos respecto al CuO comercial.</i>	<i>55</i>
<i>Fig. 27. Micrografías electrónicas de nanofibras de CuO, puro (a-b) y dopadas al 1.0%(c-d), 2.5% (e-f) y 10.0%(g-h) modo STEM campo claro y oscuro (HRTEM).</i>	<i>57</i>
<i>Fig. 28. Micrografías electrónicas obtenidas con TEM CM200 para el CuO tomadas a: a) 15 000 X, b) 20 000 X, c) 38 000 X, d) 310 000 X, e y f) 66 000.</i>	<i>58</i>
<i>Fig. 29. Micrografías electrónicas obtenidas con TEM CM200 para el CuO dopado con Mn al 1.0% tomadas a: a) 11 500 X, b) 11 500 X, c) 20 000 X, d) 88 000 X.</i>	<i>59</i>
<i>Fig. 30. Micrografías electrónicas de CuO dopadas al 2.5% obtenidas mediante el TEM CM200, caracterizadas a 20 000 X.</i>	<i>59</i>
<i>Fig. 31. Micrografías electrónicas obtenidas mediante el TEM CM200 para el CuO dopado con Mn al 10.0% con aumentos de: a) 15 000X, b) 20 000X, c) 50 000X y d) 88 000X, respectivamente.</i>	<i>60</i>
<i>Fig. 32. Micrografías electrónicas de CuO, puro sintetizadas con PVA obtenidas mediante el TEM CM200 a diferentes aumentos: a) 15 000X, b) 15 000X, c) 15 000X, d) 50 000X, e) 66 000X Y f) 88 000X, respectivamente.</i>	<i>61</i>
<i>Fig. 33. Micrografías electrónicas para el CuO dopado al 10.0% obtenidas mediante TEM CM200 con aumentos de: a) 5 000X, b) 6 600 X, c) 6 600 X, d) 6 600 X, e) 6 600 X y f) 6 600 X, respectivamente.</i>	<i>61</i>

<i>Fig. 34. Espectros Raman de las nanofibras de CuO puro y dopado con Mn al 1.0%, 2.5% y 10.0% sintetizadas mediante la técnica de Electrospinning.....</i>	<i>63</i>
<i>Fig. 35. Curvas de ajuste para el Cu 2p y O 1s para las nanofibras de CuO, puro. a) Representa los picos característicos 2p_{3/2} y 2p_{1/2}. b) espectro O 1s, donde se señalan los picos enlazados al Cu 2p.....</i>	<i>68</i>
<i>Fig. 36. Curvas de Ajuste de los espectros Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2} calculados mediante el Software Aanalyzer [19]. El inciso (a) representa a las nanofibras de CuO, (b) nanofibras de CuO, dopadas al 1.0% de Mn y (c) nanofibras de CuO, dopadas al 2.5%.....</i>	<i>69</i>
<i>Fig. 37. Curvas de Ajuste de los espectros Mn 2p_{3/2} y Mn 2p_{1/2} calculados mediante el Software Aanalyzer [19]. El inciso (a) representa al pico Mn 2p dopado al 10% de Mn (II) (b) representa al pico Mn 2p al 2.5% de Mn (II) y (c) representa al pico Mn 2p dopadas al 1.0% de Mn (II).....</i>	<i>72</i>
<i>Fig. 38. Curvas de ajuste para el O 1s analizados mediante el software Aanalyzer. a) corresponde el O 1s al Cu 2p de nanofibras de CuO, puro. b) pico O 1s para las nanofibras de CuO, dopadas al 2.5% y c) pico O 1s para las nanofibras de CuO, dopadas al 1.0%.....</i>	<i>74</i>
<i>Fig. 39. Modelo hipotético para determinar la composición química de las nanofibras de CuO puro, y dopado con Mn determinados mediante el método MLM [34]......</i>	<i>76</i>
<i>Fig. 40. Modelo cilíndrico para las nanofibras de CuO, puro y dopado con Mn utilizando el método de Compton mediante topofactores.....</i>	<i>78</i>
<i>Fig. 41. Se presenta las funciones dieléctricas de los materiales de CuO, puro procesados mediante el software Micrograf Digital a partir de un modelo semi-cuántico, el grosor de la muestra es de 40 nm aproximadamente calculada mediante la función Kramer – Kroning.(a) Representa el pico elástico con una resolución de 0.48 FHMW (b) Representa la función pérdida. (c) función dieléctrica Imaginaria, (d) función real.....</i>	<i>81</i>
<i>Fig. 42. Se presenta las funciones dieléctricas de los materiales de CuO, dopado al 2.5% procesados mediante el software Micrograf Digital a partir de un modelo semi-cuántico, el grosor de la muestra es de 20 nm aproximadamente calculada mediante la función Kramer – Kroning.(a) Representa el pico elástico con una resolución de 0.32 FHMW (b) Representa la función pérdida. (c) función dieléctrica Imaginaria, (d) función real.....</i>	<i>81</i>
<i>Fig. 43. Se presenta las funciones dieléctricas de los materiales de CuO, dopado al 1.0% procesados mediante el software Micrograf Digital a partir de un modelo semi-cuántico, el grosor de la muestra es de 32 nm aproximadamente</i>	

calculada mediante la función Kramer – Kroning. (a) Representa el pico elástico con una resolución de 0.42 FHMW
 (b) Representa la función pérdida. (c) función dieléctrica Imaginaria, (d) función real.82

Fig. 44. Se presenta las funciones dieléctricas de los materiales de CuO, dopado al 10.0% procesados mediante el software Micrograf Digital a partir de un modelo semi-cuántico, el grosor de la muestra es de 10 nm aproximadamente calculada mediante la función Kramer – Kroning. (a) Representa el pico elástico con una resolución de 0.32 FHMW
 (b) Representa la función pérdida. (c) función dieléctrica Imaginaria, (d) función real.82

Fig. 45. Densidad de Estados para el CuO. Se describen: la DOS total y sus parciales para los orbitales s, p y d...83

Índice de Tablas

Tabla 1. Datos Cristalográficos del material bajo estudio, CuO, puro [1]	9
Tabla 2. Longitudes de Onda del electrón cuando está sometido a diferentes voltajes de aceleración.	26
Tabla 3. Estado del Arte para las nanofibras de CuO, puro y dopadas con Metales de Transición.....	32
Tabla 4. Energías libres de Gibbs y constantes de equilibrio K (log K) de las reacciones (16), (17) y (18). Datos obtenidos con HSC Chemistry 9.5 (http://www.hsc-chemistry.com/).	49
Tabla 5. Datos Cristalográficos del material a partir de datos experimentales que se obtuvieron en el difractor Xpert Pro – CIMAV Chih.	52
Tabla 6. Datos de tamaño de nanocristales a partir de calcular la intensidad del Pico (-111) con la ecuación de Scherrer, correspondientes a las nanofibras CuO, Cu _{1-x} Mn _x O ₂ ; 1.0%, 2.5% y 10.0%.	54
Tabla 7. Diámetro de Nanocristales por Scherrer para nanofibras.....	56
Tabla 8. Enlaces de la molécula de CuO (monoclínica, grupo espacial C2h6). Distancias en nm [13].	62
Tabla 9. Comparación de las nanofibras de CuO puro y dopado con Mn al 1.0%, 2.5% y 10.0% a partir de datos calculados teóricamente para el CuO y Cu ₂ O ₃ [15].	64
Tabla 10. Parámetros ajustados para el Cu 2p, que se aprecian en la Fig. 36 a, b y c. Los valores de incertidumbre calculados son: 3.7282 x 10 ⁻⁵ , 3.0625 x 10 ⁻⁵ y 3. 6574 x10 ⁻⁵	66
Tabla 11. Parámetros ajustados para el Mn 2p dopado al 10%, 2.5% y 1.0%, que se aprecian en la Fig. 45 a, b y c. Los valores de incertidumbre calculados son: 4.05987 x 10 ⁻⁵ , 3.06967 x 10 ⁻⁵ y 4.02732 x10 ⁻⁵	73
Tabla 12. Calculo de composición Química para nanofibras de CuO, puro y dopado con Mn empleando topofactores.	77

Tabla 13. Datos asociados al electrón a diferentes voltajes de operación en el TEM CM – 200. 79

Tabla 14. Contribuciones Plasmónica de volumen y bulto (función dieléctrica imaginaria), corrimientos del borde de Ionización M 2, 3 para los bordes de baja energía – EELS. 80

Índice de ecuaciones

Ecuación (1). $2 dhkl \sin\theta = n \lambda$ 27

Ecuación (2)..... 30

Ecuación (3)..... 44

Ecuación (4) $2Cu(CH_3CHOOH)_2(s) + 7.50g \xrightarrow{200^\circ C} Cu_2O + 8CO_2g + 6H_2O(g)$ 48

Ecuación (5) $Cu(CH_3CHOOH)_2s + 4O_2g > 200 \text{ hasta } 800^\circ C \rightarrow CuO + 4CO_2g + 3H_2O(g)$ 48

Ecuación (6) $Cu_2O + 1/2O_2(g) \rightarrow 2CuO$ 48

Ecuación (7) $\tau = k \lambda \beta \cos\theta$ 54

Ecuación (8) $I_0/I_0^\infty I_s/I_s^\infty = 1 - \exp(-a)(1 - \exp(-2Cb)(1 - \exp(-a)))dA \exp(-Ba)(1 - \exp(-2BCb)) dA$ 77

Ecuación (9) $I = I_0 t \pi a_0 m_0 v^2 I_m - I \varepsilon(q.E) \ln(1 + \beta \theta E^2)$ 79

AGRADECIMIENTOS

Estoy consciente de la limitación que tengo para plasmar mi agradecimiento, ya que la tesis completa no permitiría agradecer a todos los que de una u otra forma se han involucrado en esta maestría.

En primer lugar agradezco a Dios por la vida y haberme ayudado maravillosamente en cada paso de esta investigación, facilitando y abriendo caminos, y sobre todo por haberme inspirado. A mi madre por estar en todo momento. Gracias a CIMAV – Chihuahua y CIMAV – Monterrey por haberme aceptado y ser parte de ella y abrir las puertas al conocimiento científico, así como también a los docentes, técnicos y personal que brindaron sus conocimientos y apoyo para seguir adelante día a día.

Agradezco también a mi asesora la Dra. Martha Teresita Ochoa Lara por su ejemplo y haberme brindando la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento científico, así como por su guía durante el desarrollo de la tesis.

También agradezco al Dr. Francisco Espinosa Magaña por su apoyo en el clúster CIMAV, y su conocimiento brindado.

Agradezco a los miembros del Comité de Evaluación, que cada semestre sugirieron y aportaron ideas para mejorar el trabajo: Dr. José Duarte Moller y Dr. Federico Sion Olive.

Quisiera hacer mención del Dr. Guillermo Herrera por haberme ayudado a inspirarme en la técnica XPS que ha sido punta de lanza en la investigación de tesis, además de su ejemplo como investigador.

RECONOCIMIENTOS

Agradezco al centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., y reconocimiento especial a CONACYT por el financiamiento otorgado que permitió la realización de la Maestría.

También la valiosa colaboración del grupo LPCN CINVESTAV – Querétaro que dirige el Dr. Alberto Herrera Gómez, en especial al Ing. Joaquín Borgoño, Dr. J. A. Torres Ochoa, Dra. Lizeth Gómez Muñoz y Dr. Orlando Cortázar Martínez por su apoyo en la interpretación, procesamiento y caracterización por XPS.

Reconozco a los miembros de Nanotech por su asistencia técnica, especialmente a: M.C. Karla Campos Venegas, M.C. Raúl Armando Ochoa Gamboa, M.C. Carlos Elías Ornelas Gutiérrez, M.C. Pedro Piza, M. A. Roberto Talamantes, M.C. Ernesto Guerrero Lestarjette.

Agradezco a CIMAV – Monterrey por proporcionar la asistencia para caracterizar por XPS, especialmente a: Dr. Luis Gerardo Silva Vidaurri.

Capítulo 1: Introducción.

Semiconductores

El estudio de las propiedades físicas de los materiales semiconductores y sus aplicaciones en el desarrollo técnico de dispositivos eléctricos, representan una de las revoluciones científico-tecnológicas de mayor impacto en la actualidad. Para tener una idea de la real magnitud de esta revolución pensemos por un momento en los transistores, probablemente la aplicación tecnológica más importante de los semiconductores. Una computadora personal puede llegar a tener algunos miles de millones de transistores.

Teoría de bandas de energía

La conductividad σ varía enormemente entre aislantes y conductores. El cociente de conductividades entre los mejores conductores (como el cobre a bajas temperaturas) y los mejores aisladores $\sigma_{Cu}/Cu_{aislador} \approx 10^{32}$, representa el rango de los valores más amplio para una propiedad física de los sólidos. La enormidad de este rango constituye un fuerte indicio de que las propiedades de transporte de carga no son susceptibles de una explicación basada en un modelo clásico. En los siguientes párrafos, se explica este fenómeno que solo puede explicarse por la mecánica cuántica.

La teoría cuántica nos enseña que los átomos tienen niveles de energía discretos cuando están aislados unos de otros. Sin embargo, si consideramos una gran cantidad de átomos la situación cambia dramáticamente. Por ejemplo, en un experimento de un conjunto de N átomos idénticos inicialmente aislados son gradualmente acercados entre

sí para formar una red cristalina. Se pueden observar algunos cambios en la estructura electrónica:

- Cuando los N átomos se encuentran muy próximos, las funciones de onda electrónicas se empiezan a traslapar y la interacción entre ellos ocasiona que cada nivel energético se divida en N niveles con energías ligeramente diferentes.
- En un sólido macroscópico, N es el orden de 10^{23} , de modo que cada nivel se divide en un número muy grande de niveles energéticos llamadas bandas. Los niveles están espaciados casi continuamente dentro de una banda.
- Las bandas de energía, llamadas también bandas permitidas, se encuentran separadas unas de otras por brechas, denominadas bandas prohibidas. El ancho de estas bandas dependerá del tipo de átomo y el tipo de enlace en el sólido. Las bandas se designan por las letras s , p , d , de acuerdo al valor del momento angular orbital del nivel energético al cual están asociadas.

En base al principio de exclusión de Pauli (este principio enuncia que no es posible que dos fermiones posean idénticos números cuánticos dentro del mismo sistema [39]), si consideramos un cristal compuesto por N átomos, cada banda podrá aceptar un máximo de $2(2l + 1)N$ electrones, correspondientes a las dos orientaciones del espín y a las $2l + 1$ orientaciones del momento angular orbital. Finalmente, de no ser por el principio de exclusión, los electrones se agolparían en su estado de mínima energía haciendo imposible la formación de bandas (Fig. 1).

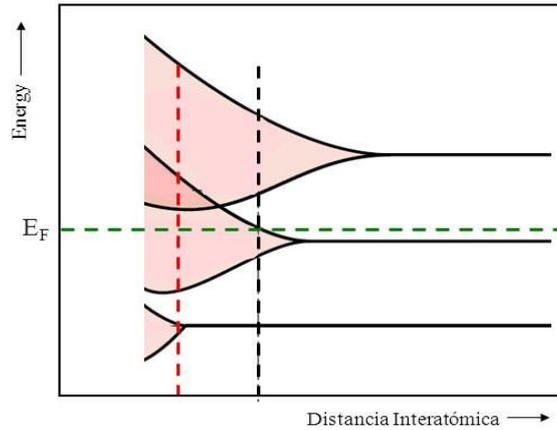


Fig. 1. Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos. Si existen muchos átomos cada nivel de energía se divide en un conjunto casi continuo de niveles que constituyen una banda.

Metales, semiconductores y aislantes

Las bandas asociadas con las capas completas internas en los átomos originarios tienen en sus capas los electrones exactos, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli. En estas bandas los orbitales no tienen alteraciones significativas y conservan su carácter atómico al formarse el sólido. Si la banda más externa no está completamente llena, se denomina *banda de conducción*. Pero, si está llena, se llama *banda de valencia* y la banda vacía que queda encima de esta última recibe el nombre de *banda de conducción*.

Ante estas últimas anotaciones se pueden definir los distintos tipos de materiales de acuerdo a sus propiedades de transporte de corriente eléctrica:

- Conductor es toda sustancia en que la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra inmediatamente adyacente a la energía del último estado electrónico ocupado. En otros términos, un conductor es un

material en el cual la última banda ocupada no está completamente llena o hay traslape de bandas.

- Aislante es toda sustancia en que la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra separada, por una brecha finita, de la energía del último estado electrónico ocupado.
- Semiconductor es un material aislador en que el ancho de banda prohibida es mayor a 1 eV y los de banda ancha mayor a 3 eV.

A fin de precisar la definición de semiconductor se debe considerar que a temperatura ambiente ($T \approx 300\text{ K}$) la energía térmica transferida a un electrón de la red es del orden de $K_B T \approx 0.025\text{ eV}$. Esto según la mecánica estadística, predice que una pequeña fracción de los electrones en la banda de valencia puede “saltar” a la banda desocupada. Sin embargo, a temperatura 0 K ningún electrón podrá ocupar la banda superior. Por lo tanto, los semiconductores a $T = 0\text{ K}$ son aislantes. Esto ayuda a definir los semiconductores como aislantes de banda prohibida angosta. La Fig. 2 muestra esquemáticamente la diferencia existente entre las tres clases de sólidos de acuerdo a sus propiedades de transporte de carga.

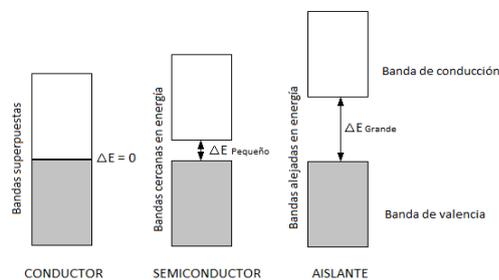


Fig. 2. Metales, Semiconductores y Aislantes desde el punto de vista de la Teoría de Bandas.

Generación y Recombinación de electrones y huecos

Los procesos de generación incluyen cualquier mecanismo en donde se transfiere energía suficiente a un electrón para que pase de la banda de valencia a la banda de conducción. La generación directa banda a banda de un electrón en la banda de conducción resulta en la creación de un hueco en la banda de valencia. Cuando este par electrón – hueco se genera por una transición banda a banda, la energía necesaria para completar este proceso debe ser del orden del gap de energía. Electrones y huecos también pueden ser generados desde niveles de energía que se encuentran en la banda prohibida, esto incluye la re – excitación de electrones que previamente pudieron haber quedado atrapados en algún nivel de energía en esta zona (ver Fig. 3).

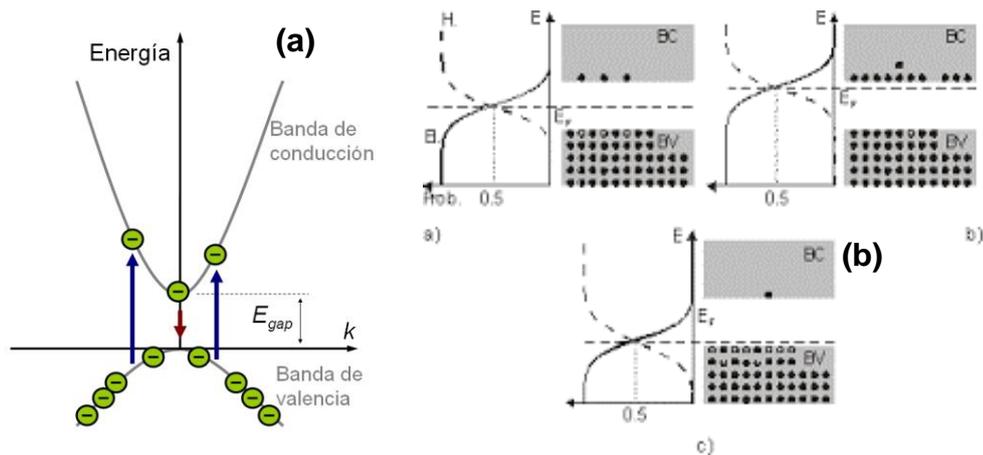


Fig. 3. Generación y recombinación de electrones en un semiconductor tipo p. (a) describe la transición directa de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. (b) ilustra los mecanismos del par electrón – hueco.

Cuando un semiconductor es sacado de su estado de equilibrio, por ejemplo al ser golpeado por una fuente energética (electrones, fotones, rayos – x, principalmente), la concentración de electrones (n) y huecos (p) tiende a regresar a su estado de equilibrio a través de un proceso llamado recombinación en donde los electrones caen a la banda de conducción a la banda de valencia y elimina el hueco.

Semiconductores extrínsecos

En principio son aquellos semiconductores que definimos como aislantes de banda prohibida angosta. Sin embargo, estos materiales tienen características eléctricas específicas “a la medida” agregando, de manera controlada, impurezas a éstos. Este proceso se denomina dopado, se realiza adicionando al semiconductor, partes por millón de materiales trivalentes o pentavalentes.

Los efectos de estas impurezas introducidas repercuten en las propiedades electrónicas, ópticas, eléctricas, magnéticas, pues el mecanismo electrón hueco es favorecido apreciándose una disminución en el gap. En base al tipo de dopaje, los semiconductores extrínsecos se clasifican en:

- Semiconductores tipo n. Si el silicio o el germanio se dopan con elementos pentavalentes (As, P, Sb), con cinco electrones en la última capa, lo que permite la formación de cargas negativas adicionales o portadores mayoritarios, siendo impurezas los donadores (Fig. 4).

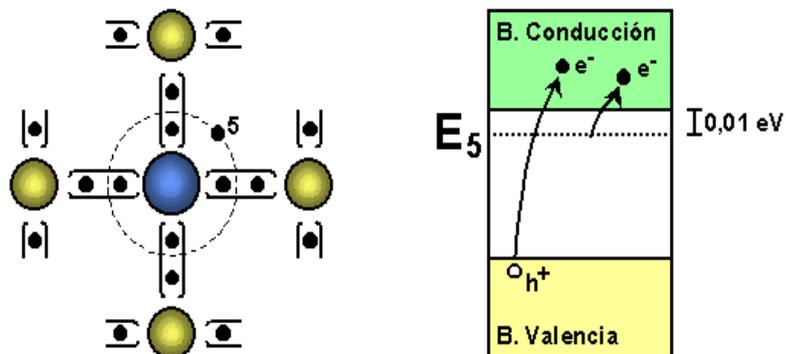


Fig. 4. Semiconductor extrínseco tipo n. Se muestra la conductividad para un componente pentavalente y como efecto la creación e – h. Generalmente el material dopante da uno de sus electrones.

- Semiconductor extrínseco tipo p. En este caso el dopado se lleva a cabo con elementos trivalentes (Al, B, Ga, In). Con valencia 3+, generando un exceso de huecos, portadores mayoritarios (Fig. 5).

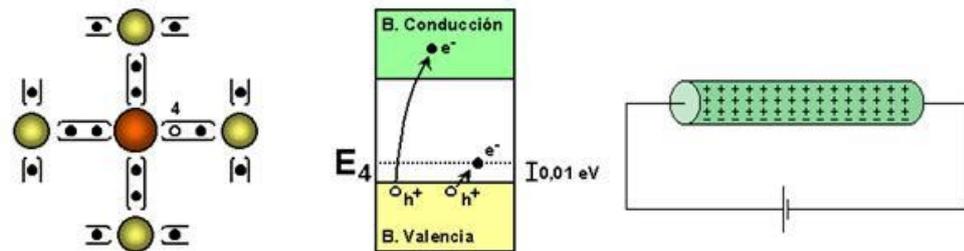


Fig. 5. Semiconductor extrínseco tipo p. Dopaje tipo p, habiendo un exceso de huecos, debido a que se liberan los electrones débilmente unidos al átomo.

Química del CuO.

El óxido de cobre (II) pertenece al sistema monoclinico, con un grupo cristalográfico de 2m o C2h. El grupo espacial de su celda unidad es C2/c, y sus parámetros de red se muestran en Tabla 1. El átomo de cobre está coordinado por cuatro átomos de oxígeno en una configuración aproximadamente cuadrangular plana [23] (Fig. 6Fig. 6).

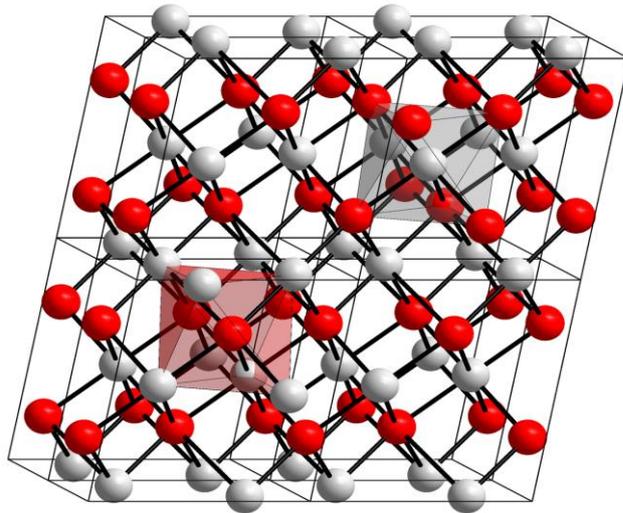


Fig. 6. Estructura Cristalina del CuO Simulada con el Software Vesta [1].

En la siguiente tabla se muestran los datos cristalográficos correspondientes a las nanofibras de estudio.

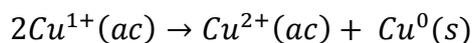
Tabla 1. Datos Cristalográficos del material bajo estudio, CuO, puro [1]

Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Parámetros de Celda
C2/C (15)	Monoclínico	$a = 4.683$, $b = 3.4226$, $c = 5.1288$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99.54^\circ$

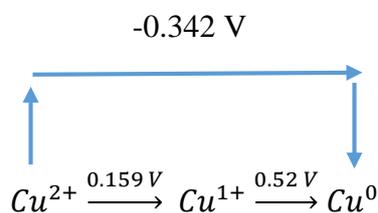
La tenorita es un óxido mineral de cobre con la fórmula química CuO. Dicho material tiene un color gris opaco y se produce en la intemperie que se forma del sublimado volcánico [5,12,13].

El cobre pertenece a la familia del grupo IIB de la tabla periódica. En el estado de oxidación cero el cobre presenta una configuración electrónica [Ar] 3d¹⁰ 4s¹, y sus estados de oxidación más comunes son el Cu (1+), Cu (2+).

En disolución acuosa los iones de Cu¹⁺ tienen una configuración electrónica 3d¹⁰ y son muy inestables, se desproporcionan con facilidad en:



Por medio de esta reacción y considerando que el Cu¹⁺ se oxida fácilmente a Cu²⁺ y Cu⁰, debido a su potencial estándar de reducción.



Por lo general en disolución, el estado de oxidación 2+ es el más común y muchas sales de Cu²⁺, entre ellas Cu (NO₃)₂, CuSO₄ y CuCl₂, son solubles en agua.

Las sales de Cu^{1+} suelen ser insolubles en agua y en su mayoría de color blanco. Sin embargo, el Cu^{1+} se puede estabilizar con compuestos de baja solubilidad o bien por la formación de complejos con ligandos de carácter π – aceptor como (ciano, bipyridina, fenol, por mencionar algunos n donadores).

Las soluciones acuosas Cu^{2+} , en las que el iòn cobre está coordinado a moléculas de agua, de forma tetraédrica u octaédrica presentan coloración azul o verde sea cual sea su geometría [25], esto se debe a la existencia de una banda de absorción electrónica, ancha y asimétrica, que se sitúa en la región entre 600nm y 900 nm que contiene varias transiciones. Ciertos complejos de este metal de transición, absorben significativamente en la región visible (400 – 800nm), debido a las transiciones del tipo $d-d$ y, en la región ultravioleta (200 – 400nm) se observan fuertes absorciones debido a las transiciones por transferencia de carga $M-L$ y $L-M$, donde L es el ligando.

En los complejos tetraédricos solo se observa una banda característica bastante ancha en la región aproximada de 600 – 900nm y los complejos octaédricos presentan la misma banda solo que su rango es mayor a 820nm, además de presentar absorción en la región visible.

Nanociencia y Nanotecnología

Mientras que un material de orden micrométrico aun presenta propiedades similares a la de un sólido macrocristalino en materiales de dimensión nanométrica, puede ocurrir que sus propiedades se modifiquen respecto del material en bulto [3].

Los nanomateriales se pueden clasificar de acuerdo a su dimensión:

Sistemas 0D.

- Es la estructura más simple de las construcciones de bloques para diseñar nanomateriales.
- Se identifican indistintamente como coloides, nanopartículas, nanomateriales, clúster, nanoestructuras, partículas de tamaño cuántico, partículas -Q, puntos cuánticos y partículas ultrafinas.
- Usualmente tienen diámetros de 1 a 100 nm.

Sistemas 1D.

- Se identifican como nanotubos, nanofibras, nanoalambres y nanorods.
- Una Característica de todas estas nanoestructuras es que su diámetro debe estar dentro del rango de 1 – 100nm, mientras que sus longitudes miden del orden de micras.
- En el caso específico de un nanotubo éste presenta una morfología tubular, mientras que el resto de las nanoestructuras, son totalmente sólidos.

Sistemas 2D.

En el caso de los sistemas 2D, el crecimiento de las partículas se ve favorecido en dos de sus dimensiones, dando origen a sistemas laminares con áreas de tamaño indefinido, manteniendo su espesor en el orden de 1 nm a 100 nm, como en el caso de películas delgadas.

Sistemas 3D.

En el caso de los sistemas 3D. Éstos se encuentran formados por arreglos tridimensionales de átomos, moléculas o iones, los cuales ocupan posiciones específicas, con un ordenamiento regular bien definido y repetitivo a largo alcance [26].

Algunos ejemplos son los materiales nanoestructurados, policristales, nanobobinas, nanoflores, etc.

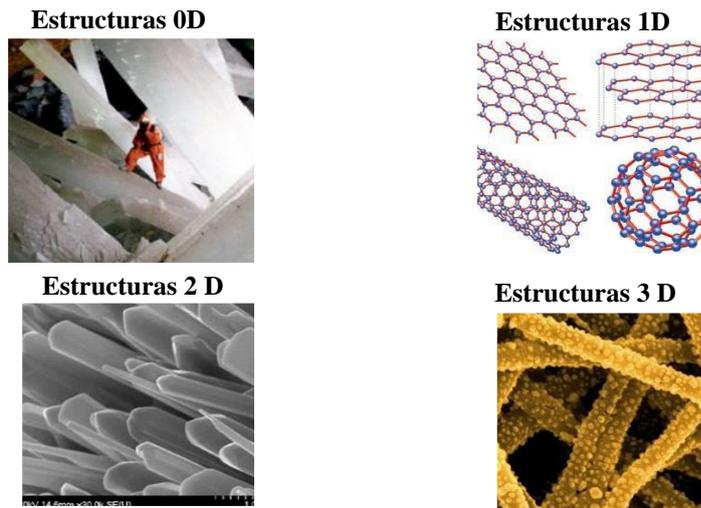


Fig. 7. Ejemplo de Espacios confinados en diferentes direcciones espaciales.

Propiedades de las macro, micro y nanoestructuras

A medida que la dimensión de las partículas se reduce, sobre todo en el intervalo de 1 a 100nm los efectos de superficie son cada vez más notables. Comúnmente los nanomateriales se clasifican en términos de sus dimensiones (x, y, z) para representar tanto sus formas geométricas como las direcciones del confinamiento espacial, el cual se encuentra relacionado con el efecto de tamaño (ver Fig. 7), lo que implica una posible manifestación de efectos cuánticos en el material y que pueden percibirse a través de sus propiedades de eléctricas, magnéticas y ópticas [8, 9, 10].

Por otra parte, los efectos de superficie adquieren mucha mayor importancia, cuando se trata de sistemas nanométricos (aumento del área superficial), reflejándose en la relación superficie/volumen (S/V).

En la Fig. 8, se muestra un ejemplo de este fenómeno, partiendo de un pequeño cubo que tiene caras con un área de a^2 , el total del área es $6a^2$, pero si ahora lo dividimos en 8 cubos, si a su vez esos 8 cubos se dividen en 32, el área aumentará a $32a^2$, y así sucesivamente, mientras el volumen no sufre cambios.

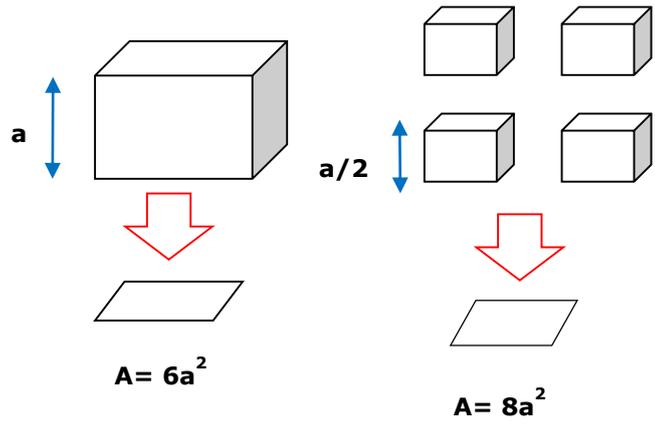


Fig. 8. Proyección del Área Superficial de un cubo al disminuir el tamaño.

Esta dependencia explica claramente la gran importancia que adquieren los fenómenos de superficie en materiales con dimensiones nanométricas.

Otra propiedad de las nanopartículas es la disminución de los puntos de fusión, debido a que éstas tienen casi todos sus átomos en la superficie, en la cual éstos están menos restringidos en su capacidad para vibrar que los que se encuentran en el interior, es decir se incrementa su energía libre superficial.

Las nanofibras poliméricas son filamentos que presentan un diámetro menor a los 500 nm.

Por otra parte, en los últimos años, se han sintetizado nanofibras inorgánicas, llamadas también cerámicas, caracterizadas por poseer un diámetro menor a los 100 nm. Especialmente llaman mucho la atención que presentan propiedades semiconductoras o ferroeléctricas [7].

Actualmente, la fabricación de las nanofibras cerámicas se realizan principalmente mediante la técnica de electrohilado (Electrospinning) constituye una vía sencilla y versátil para la producción. En una primera etapa, se generan nanofibras poliméricas que incluyen los precursores de los materiales inorgánicos, y posteriormente, mediante una calcinación es posible obtener el material cerámico e inorgánico [3, 6].

Las precursoras de las nanofibras tanto orgánicas como inorgánicas, son las fibras desarrolladas para la industria textil desde 1902, por los norteamericanos JF Cooley y WJ Morton, que crearon los primeros dispositivos para pulverizar líquidos empleando cargas eléctrica y fue en 1934 cuando Antón Formhals realizó la primera patente que describe el electrohilado de polímeros. Fue hasta mediados de la década de los años 90 del siglo XX, cuando los investigadores observaron que las fibras, tanto orgánicas como inorgánicas, llevadas a tamaño nanométrico, poseen un potencial importante [3].

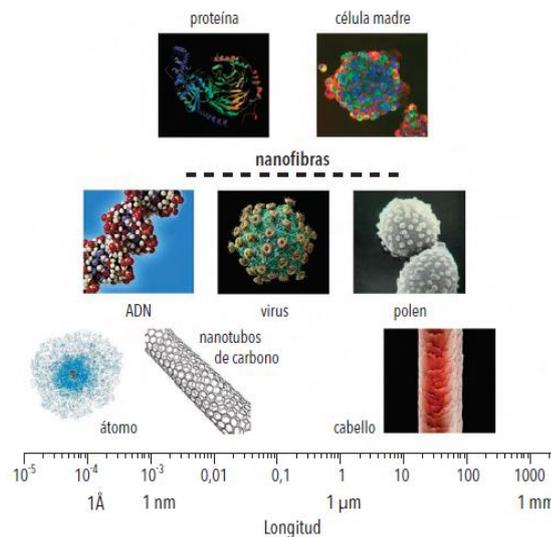


Fig. 9. Comparación de tamaños de diferentes Estructuras.

Propiedades Electrónicas

Las propiedades de los materiales, tales como las mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, han sido estudiadas macroscópicamente y en cuestión de aplicaciones se ha tenido éxito. Sin embargo, los modelos macroscópicos no permiten comprender los mecanismos de cómo ocurren los fenómenos o cómo pueden estar conectadas las propiedades macroscópicas ópticas, las eléctricas y las térmicas de un material.

La explicación de los procesos seguidos por los distintos fenómenos físicos, o la posible conexión entre varios de ellos, ha llevado al estudio de la estructura cristalina de los materiales, lo que ha implicado el desarrollo de teorías microscópicas tanto sobre la estructura atómica, como sobre la estructura electrónica de los materiales [65].

Las propiedades electrónicas son singulares debido a la falta de simetría en la estructura interna de los sólidos (el caso de los cristales la falta de periodicidad provoca cambios en las capas atómicas cercanas a la superficie).

¿Qué es la estructura Electrónica?

La estructura electrónica no se limita a la aplicación de la Regla de Hund, sino que va más allá, y en ello está implicada la Física Moderna mediante la Mecánica Cuántica, debido a que define a la estructura electrónica a partir de la distribución energética de los electrones en estados o niveles cuyos valores de energía son los eigen valores que junto con las funciones propias resuelven la ecuación de Schrödinger

correspondiente. El qué es la estructura electrónica debe definirse a partir de su distribución energética de Fermi y de la localización de los electrones. Un electrón no puede tomar cualquier energía debido a que está cuantizada, cumple las reglas de selección. El espacio probable u orbital ocupado por un electrón en un átomo o molécula debe ser obtenido a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger.

A partir del principio clásico de que la energía no se crea ni se destruye, que también se cumple en la física cuántica, se toma la ecuación de la energía mecánica y sus partes que son la energía cinética y potencial, que se interpretan cuánticamente, generando el operador Hamiltoniano, base de la ecuación de Schrödinger.

Equipos

Electrohilado (Electrospinning)

La técnica de electrospinning o electrohilado, ha sido ampliamente utilizada durante los últimos años, para la síntesis de nanomateriales, en especial fibras en escala micro y nanométrico para una gran diversidad de aplicaciones, en áreas como biotecnología, espintrónica, electrónica. La técnica se caracteriza por ser versátil y de fácil ensamble permitiendo procesar una gran variedad de polímeros, integrando en los últimos años cerámicos, semiconductores y dieléctricos. [29].

El proceso de electrospinning utiliza fuerzas electrostáticas para la generación de fibras poliméricas nanométricas. Al aplicar un campo electrostático de alto voltaje, las gotas de polímero son sometidas a una inestabilidad, formándose fibras al ser superada la tensión superficial de la gota de solución polimérica. Los parámetros a considerar para variar los diámetros de las fibras obtenidas son la distancia entre la aguja y el colector de fibras, así como el voltaje aplicado, incluso el número de aguja utilizado (diámetro y largo).

El método requiere la preparación de una solución que contiene las soluciones precursora. En el caso de este trabajo, se utilizan acetatos, solventes, entre otros, es decir sustancias orgánicas que formará parte del semiconductor que se desea obtener. Se combina con una solución que contiene un polímero polar como el Polivinilpirrolidona (PVP) o el Polivinil alcohol (PVA). Esta solución final se vacía en una jeringa (Fig. 10).

En esta tesis se usará el método de pantalla estática con flujo horizontal, por el efecto de la polarización y la carga originada por el campo eléctrico, la solución es arrojada en forma de chorro o cono hacia una superficie conductora conectada con tierra a una distancia entre los 5 y 30 cm del cono a la aguja. Durante la creación del chorro, el disolvente gradualmente se evapora y el producto obtenido (polímero) se deposita en forma de manta de fibra no - tejida compuesta de nanofibras con diámetros entre 10 nm y 300 nm. A lo largo del flujo las cargas son inducidas en el fluido a través de la distancia de separación de los electrodos y esto provoca una rotura de la tensión superficial. Un hecho relevante es el proceso de transformación de la gota polimérica en fibra. Este hecho es debido a que la gota líquida está sujeta el extremo de la aguja por su tensión superficial hasta que la repulsión mutua de las cargas en la superficie de la gota es más fuerte y provoca una fuerza en sentido contrario a la contracción de la gota. La superficie de la gota sufre progresivamente el efecto de esta fuerza hasta que comienza a alargarse y a formar un cono inverso, llamado cono de Taylor. El proceso de elongación llega a un límite en el que la concentración de la carga es tan elevada que sobrepasa a la tensión superficial y da lugar a un haz en la punta del cono. El haz recorre varias trayectorias inestables durante las cuales se alarga, reduce su diámetro y pierde todo el disolvente (evaporándose o solidificándose)

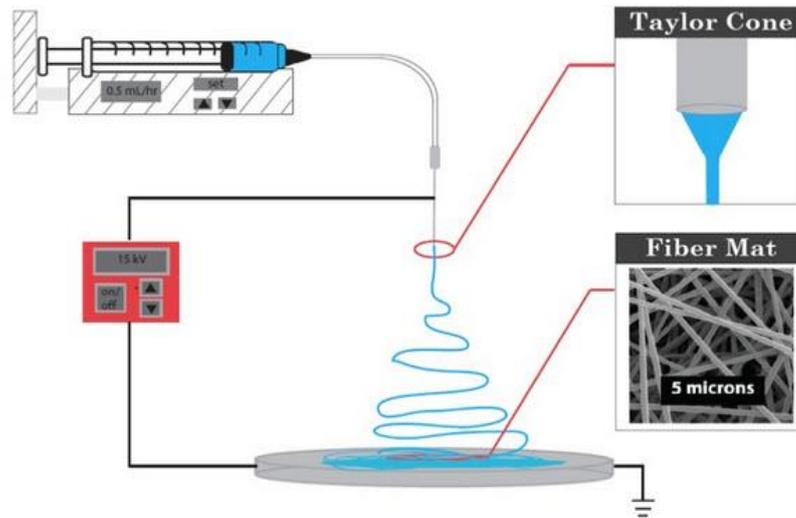


Fig. 10. Esquema del método de Electrospinning.

No siempre es posible obtener resultados positivos, ya que en ocasiones, según la naturaleza del disolvente empleado para la realización del polímero, la concentración de éste o las variables de la máquina de electrospinning, podemos observar que el polímero no se transforma en nanofibra, simplemente se queda como polímero (en forma de gota) o fibras mezcladas con gotas (electrospray).

El cono está denominado como cono de Taylor en honor a Geoffrey Ingram Taylor, quien en 1900, produjo la primera discusión teórica de la interacción de una gota de fluido con el campo eléctrico (*Fig. 11*).

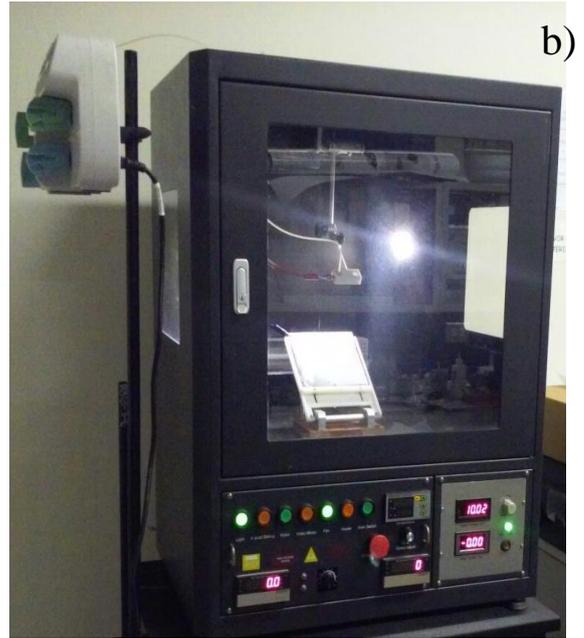
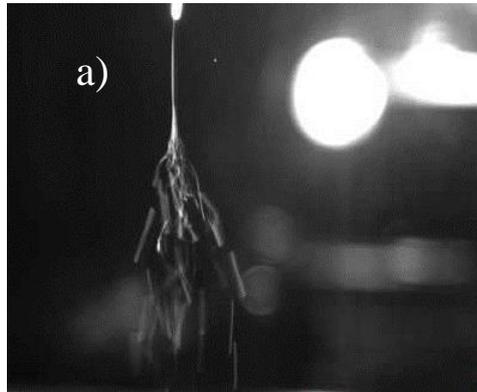


Fig. 11. a) Formación del cono de Taylor y b) Equipo de Electrohilado en CIMAV Chihuahua. (Se puede apreciar un cable conectado a la aguja, suministrado a 9000 volts y se observa un plato colector a un ángulo de 60°).

Análisis Termogravimétrico

El análisis Termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. Se pueden definir, básicamente, tres tipos de análisis Termogravimétrico:

- Análisis Termogravimétrico isotérmico, en el que los cambios de masa se registran a una temperatura constante.
- Análisis Termogravimétrico cuasi – isotérmico, en el que la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo los cambios de masa.

- Análisis Termogravimétrico dinámico, en que la muestra se calienta, en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada.

En general el análisis térmico es un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la variación de temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Esta propiedad física debe ser medida y expresada en función de la temperatura así como por un programa controlado de temperatura.

Otro factor importante en este análisis es la entalpía la cual es una magnitud termodinámica, cuya variación expresa la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinámica (cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno).

Para el caso de nuestro estudio y la determinación de la temperatura de calcinación se realizó un barrido para las nanofibras poliméricas, a continuación se esquematizan el gráfico obtenido

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la *Fig. 12*, se muestra un microscopio de barrido electrónico (HITASHI, SU3500), de presión variable, es un equipo convencional que cuenta con filamento de Tungsteno, trabaja a un voltaje de aceleración de 1 a 30 kV a 3.5 nm y 2.0 de resolución, así como una amplificación que va desde 45x a 250000x, finalmente cuenta con detectores de electrones Secundarios y Retrodispersados y un sistema de microanálisis EDS.

Mediante el Microscopio Electrónico de Barrido se adquieren imágenes de una muestra a partir de su interacción con un haz de electrones enfocado sobre la misma. Esta interacción puede dar lugar a diferentes tipos de respuestas del material analizadas en función de la energía del haz de electrones incidente y las características de la propia muestra. La emisión de electrones secundarios (SE), ofrece información sobre la morfología superficial de la muestra, así como también de los Rayos X generados por la interacción de los electrones con el material. Los electrones retrodispersados son aquellos que surgen de los electrones secundarios al incidir el haz de electrones sobre la muestra.

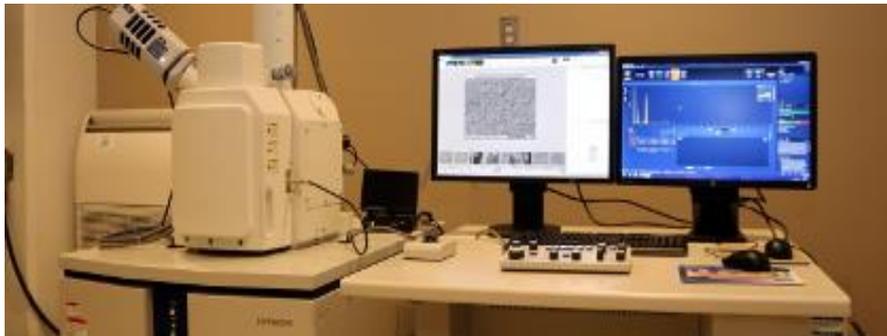


Fig. 12. Microscopio Electrónico de Barrido HITASHI, SU3500, presión variable del Laboratorio Nacional de Nanotecnología – CIMAV, S.C.

Difracción de Rayos X

Los rayos-X son ondas electromagnéticas de alta energía (200 eV - 1 MeV) que se producen al desacelerar rápidamente partículas cargadas negativamente. El proceso involucrado en la desaceleración de los electrones es una colisión inelástica que ocurre entre un electrón ubicado en un orbital cercano al núcleo atómico y un electrón libre. Esta interacción inelástica promueve una transición electrónica que origina un rayo-X característico del material. El análisis de difracción de rayos-X (DRX) de los materiales

fue llevado a cabo a temperatura ambiente en un difractor automático Panalytical (modelo c) que se muestra en la Fig. 13, equipado con un monocromador de cuarzo (Cu- $K\alpha$ $\lambda= 1.54056 \text{ \AA}$).



Fig. 13. Equipo XPERT PRO de CIMAV, S.C - Chihuahua.

Microscopio Electrónico de Trasmisión

En la microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) la muestra a estudiar es “iluminada” por la parte posterior. El cañón que genera el haz de electrones que “ilumina” la muestra está situado en la parte superior del microscopio. Este cañón puede ser termoiónico (W o LaB₆) o de emisión de campo (ver *Fig. 14*).

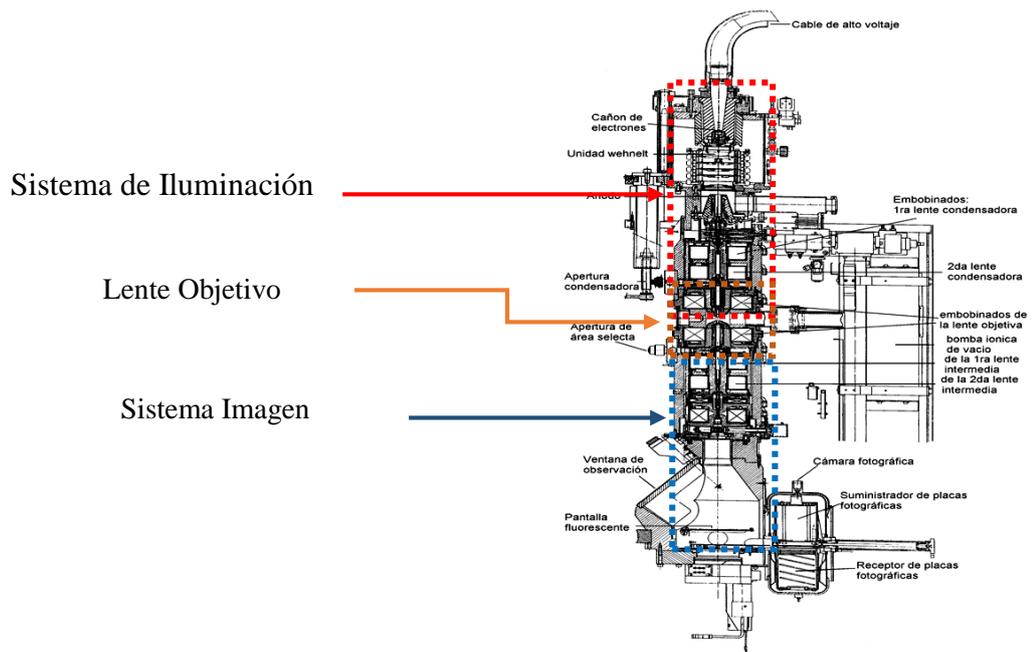


Fig. 14. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión.

Cuando el haz interactúa con la muestra tiene lugar varios procesos: procesos elásticos en que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados pueden ser focalizados para formar una imagen. Esta lente de objetivo tiene una importancia crítica, por tanto, en el proceso de formación de la imagen.

Tabla 2. Longitudes de Onda del electrón cuando está sometido a diferentes voltajes de aceleración.

kV	100	200	300	400
λ (Å)	0.0370	0.0251	0.0197	0.0164

Cuando el haz pasa a través del cristal los electrones son dispersados o reflejados por los planos del cristal con índices de Miller hkl . De acuerdo con la ley de Bragg la interferencia constructiva entre los haces dispersados tienen lugar cuando:

$$\text{Ecuación (1). } 2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Donde:

d_{hkl} es la distancia interplanar,

θ es el ángulo incidente

n es el número entero

El fenómeno de difracción es igual al que tiene lugar con los rayos X excepto que estos no están cargados, con lo cual no se puede focalizar y consecuentemente no pueden formar una imagen. Los rayos X son sensibles a la distribución electrónica del dispersor mientras que los electrones lo son a la distribución del potencial electrostático. Otra gran diferencia es que la interacción de los electrones con la materia es mucho más intensa que la de los rayos X, por lo que la difracción está dominada por efectos dinámicos y la aproximación cinemática no se puede aplicar salvo en el caso de cristales muy delgados.

Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Las imágenes de microscopía de transmisión electrónica de alta definición (HRTEM) se forman por medio de un proceso llamado contraste de fase. Este se basa en las diferencias en el índice de refracción de diferentes materiales para diferenciar entre las estructuras bajo análisis. Este proceso permite obtener imágenes de muy alta resolución, por lo que es posible distinguir los átomos individuales entre sí por sus diferentes índices de refracción.

El contraste se logra por la interferencia constructiva o destructiva de la onda electrónica cuando atraviesa un material. No es usada la apertura del objetivo; la apariencia de la imagen puede ser cambiada alterando el enfoque.

Las imágenes se forman mediante la eliminación de la apertura del objetivo total o mediante el uso de una apertura de objetivo muy grande. Esto con el fin de que no sólo el haz transmitido sirva, sino también los difractados se les permita contribuir a la imagen.

La simulación de imágenes es necesaria para verificar la interpretación de la imagen grabada.

Como consecuencia de que la formación de imágenes de contraste de fase se basa en las diferencias de fase entre los electrones que salen de la muestra, los cambios de fase adicionales que se producen entre la muestra y la pantalla de visualización pueden hacer que la imagen sea difícil de interpretar. Por lo que es necesario un muy bajo grado de aberración del objetivo y por ende los avances en la corrección de la aberración esférica han permitido alcanzar resoluciones más complejas.

Espectroscopia Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica que utiliza el fenómeno del esparcimiento de la luz por medio de los enlaces del material. La interacción entre la especie química y una pequeña cantidad de luz esparcida está asociada con una pérdida de energía que origina la radiación Raman. Es una técnica que provee información de la estructura química, fases, polimorfismo, cristalinidad e interacciones moleculares [38, 40]. Los espectros Raman fueron obtenidos en el equipo Horiba Jobinyvon modelo Olympus bx41.

La Espectroscopia Raman se utiliza para estudiar los modos de baja frecuencia de vibración, rotación, y otras en un sistema. Se basa en el efecto Raman de dispersión inelástica de luz monocromática. Esta interacción con las vibraciones resultantes y la energía de los fotones incidentes se desplaza en la estructura cristalina del material. El cambio de energía presente en la frecuencia de vibración y la proporción de la luz dispersada de manera inelástica, se define por el derivado espacial de la polarización macroscópica o microscópica, según sea el caso a analizar (ver Fig. 15).



Fig. 15. Equipo Micro Raman Horiba Jobinyvon modelo Olympus bx41, CIMAV, S.C. Laboratorio Nacional de Nanotecnología.

Espectroscopía de Pérdida de Energía de los Electrones

EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy por su acrónimo en inglés) es una técnica analítica acoplada al MET que mide el cambio en la energía cinética de los electrones después de haber interactuado con la muestra. Mediante los espectros de EELS es posible obtener información acerca de la composición química, estados de oxidación y de la plasmónica del material. El plasmón es una oscilación colectiva coherente y resonante de los electrones en un material. La interacción entre el haz de electrones y los electrones en las fases provoca una dispersión elástica que da como resultado la densidad

electrónica experimental del material compuesto. La obtención de plasmones de las nanofibras de CuO, puro y dopado fue llevada a cabo con el detector PEELS 766 en el microscopio electrónico de transmisión PHILIPS CM-200 en modo transmisión y en modo barrido.

Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos - X

Es una técnica de caracterización que proporciona información del estado elemental y química de la parte superior de 5 a 10 nm, de una superficie sólida. Cuando los rayos X de una energía conocida (Al-K α , 1486.7 eV) interactúan con un átomo, un fotoelectrón puede ser emitido vía efecto fotoeléctrico. La energía cinética del electrón emitido (E_k) puede ser medida y el nivel de energía de enlace del núcleo atómico (E_b) en relación con el nivel de Fermi (E_F) de la muestra, se determinado usando:

Ecuación (2)

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_{sp}$$

Donde Φ_{sp} es la función de trabajo del espectrómetro, $h\nu$ Energía del fotón de Rayos -X, E_k Energía cinética del electrón emitido y E_b energía de ligadura del fotoelectrón.

Los diversos niveles del núcleo de energía de enlace identifican elementos; información del estado químico también puede ser extraído, porque las energías de enlace son sensibles a la química ambiental del átomo

Antecedentes

El CuO se ha sintetizado como nanorods, nanosheets, nanowires, nanobelts, películas delgadas, nanopartículas y nanofibras, entre otras nanoestructuras.

El CuO ha sido combinado con diferentes materiales, algunos ejemplos son el dopado con Rutenio relacionado con las propiedades de supercapacitancia [12]; con litio para disminuir el gap de la banda de energía del CuO [13]; con Zn para modificar comportamiento fotocatalítico [14]; con Ce el CuO adquiere ferromagnetismo y aumenta la fluorescencia [15]; con manganeso el material adquiere magnetismo [16, 17, 18], etc., Por otra parte, las nanofibras de CuO se han dopado con paladio para uso en glucómetros. Sin embargo, las nanofibras de CuO no han sido dopadas ni con manganeso, níquel, ni con cobalto.

Por lo que se refiere a estudios de caracterización de propiedades electrónicas, realizados en CuO, en particular para nanofibras no se han utilizado la espectroscopias: EELS, XPS, Raman, principalmente [2, 9 20, 21,22]. Dichas nanofibras de CuO, se han sintetizado a partir de PVA [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 31].

Lo que respecta al estudio de propiedades eléctricas y ópticas, no se han reportado por el momento, específicamente para Nanofibras de CuO, puras y dopadas.

A continuación en la Tabla 3 se describe mediante un cuadro las principales aportaciones que se han investigado.

Tabla 3. Estado del Arte para las nanofibras de CuO, puro y dopadas con Metales de Transición.

Autor	Investigación	Aportación
R. Suhay., et. Al. (2012)	Comparación de conductividad en películas delgadas de CuO sintetizadas para celdas solares.	Incremento del Band Gap de 1.76 eV en relación a un material en Bulto 1.2 eV. Y la relación del tamaño de cristal llevadas a cabo de diferentes temperaturas [39].
Yu Dongliang., Ge Chuannan., Du Youwei. (2009)	Síntesis de nanocables de CuO mediante Deposición Química (CVD).	Obtención de un Band Gap de 2.18 eV por UV – Vis. [40].
Xiulan Hu., et.al. (2014)	Estudio de propiedades Físicas y Químicas del CuO, mediante la síntesis de nanofibras y nano Flowers de CuO y ZnO, respectivamente.	Síntesis mediante Plasma y eliminación de radicales libres por tratamiento de gas Inerte (Ar) [41].
Sun – Woo Choi., Jae Young Park., Sang Sub Kim. (2011)	Comportamiento de crecimiento y propiedades de detección de nanogranos en nanofibras de CuO.	Crecimiento de nanogranos y su aplicación en sensores de gas (CO y NO ₂) [42].
Seema Sharma., et. Al. (2013)	Estudio de defectos por temperatura de Calcinación en Nanofibras de CuO mediante Electrospinning a partir de PVA y Acetato de Cobre II.	Efecto de contenido/concentración en la síntesis y el análisis de su morfología mediante SEM [43].
Hui Wu., Dandan Lin., Wei Pan. (2006)	Aplicación de Nanofibras de CuO sintetizadas mediante electrospinning a partir de PVA y acetato de cobre II.	Medición de conductividad por FE – SEM en nanofibras de CuO, para aplicaciones en Transistores de efecto de campo (FETs) [44].
Haifan Siang., et al. (2011)	Síntesis de Nanofibras de CuO mediante Electrospinning a partir de PVP y Acetato de Cobre II.	Estudio de porosidad en nanofibras obtenidas. Disminución de diámetro (de 334 a 58 nm) a partir de la concentración (1:6 a 1:8) [45].
Ícaro A. Simon., et al. (2015)	Detección de glucosa a partir de Nanofibras de CuO, sintetizadas por el método de Electrospinning y determinación de la Oxido reducción.	Límites de detección de glucosa y obtención de Voltamperogramas para determinar los estados oxido reductivos del nanomaterial [46].

Justificación

El óxido de cobre es un semiconductor importante a nivel bulto como nanométrico, ya que presenta propiedades variadas, en especial electrónicas.

Las nanofibras de CuO puro y dopadas no han sido estudiadas aún por las técnicas de EELS y XPS, por lo que en este trabajo se busca conocer sus propiedades con dichas caracterizaciones.

El dopado de nanofibras de CuO con manganeso, no se ha realizado aún, de acuerdo a una exhaustiva revisión de la literatura.

Las aportaciones principales del trabajo aquí propuesto es, por un lado, la obtención de un nuevo material nanoestructurado, y por otro, conocimiento sobre las propiedades eléctricas, cristalográficas y ópticas del material dopado y del no dopado.

Hipótesis

Las nanofibras de CuO, puro y dopada con Mn^{2+} , mostrarán diferencias en sus propiedades ópticas y electrónicas.

Objetivo

Sintetizar nanofibras de CuO (II), puro y dopado con Mn²⁺ mediante el método de electrospinning y caracterizarlas por TGA, DRX, MEB, TEM, MicroRaman, EELS y XPS.

Objetivos Particulares

1. Establecer el método para sintetizar las nanofibras de CuO, puras y Dopadas con Mn, mediante la técnica de electrospinning.
2. Hallar las condiciones óptimas de calcinación a través de la técnica de TGA.
3. Establecer los parámetros de la estructura cristalina del material sintetizado utilizando la técnica de Rayos X.
4. Obtener mediciones para determinar las propiedades ópticas y eléctricas mediante las caracterizaciones de Espectroscopias: MicroRaman, EELS y XPS.

Aportación a la Investigación

Las contribuciones importantes de este trabajo de tesis son: La primera, el estudio de las propiedades electrónicas mediante las técnicas de caracterización por EELS y XPS. La segunda es realizar dopajes con metales de transición (Mn), la tercera es realizar el análisis comparativo de la literatura respecto a las propiedades obtenidas en relación al CuO, puro y dopado con Mn y la cuarta determinar cuantitativamente la composición

química mediante el comparativo de los métodos MLM y el empleo de topofactores a partir de una geometría cilíndrica para las nanofibras.

Capítulo 2: Metodología

Desarrollo Experimental a Nivel Laboratorio

El desarrollo se dividió en tres etapas para obtener las nanofibras ilustrado en la

Fig. 16.

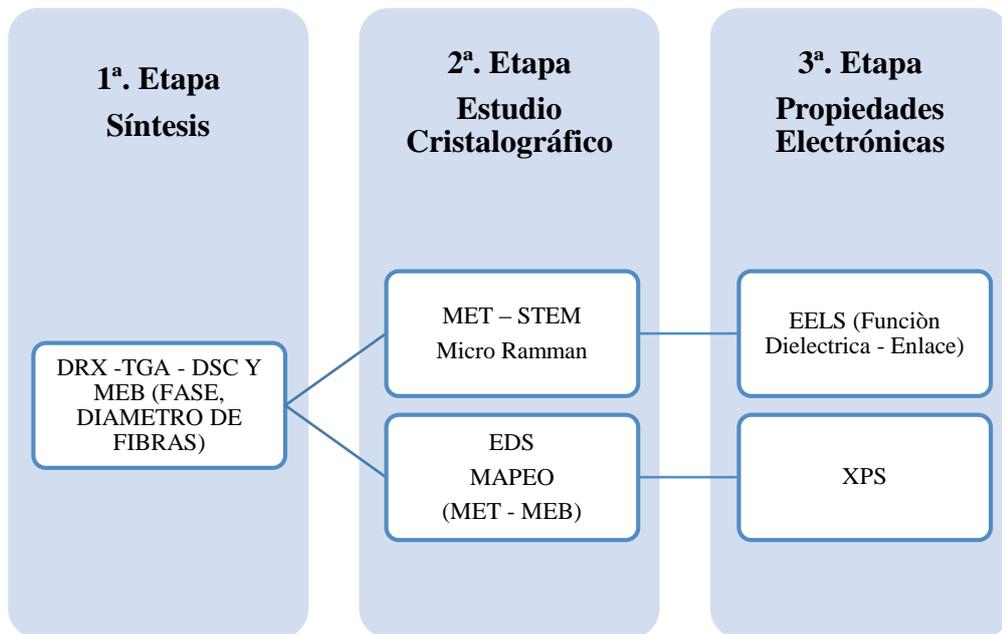


Fig. 16. Diagrama del proceso de Análisis para el estudio de las nanofibras de CuO, puro y dopado con Metales de Transición.

I. Primera Etapa: la síntesis

1.1 Preparación de la solución

Para esta primera etapa, se preparó una solución polimérica de PVA (peso molecular = 80 000 Da) con diferentes porcentajes (10.0%, 9.0%, 8.5%, 8.0%, 7.5%, 7.0%, 6.5% y 6.0%) de PVA, disolviendo con H₂O tridestilada (agua ultrapura, 1.1 μohmos/cm) según el porcentaje a tratar, esta solución fue agitada a 120 rpm, de manera separada se preparó una solución de 1 gr de acetato de Cobre (II) y 2 ml de H₂O se agitó

magnéticamente por 2 hrs a 50 °C. Una vez integradas dichas soluciones se agitaron por 600 rpm a 25 °C por 24 hrs. Para el caso de las nanofibras dopadas con Mn se preparó la misma solución, pero además a este proceso se agregó acetato de Manganeso (II) ($(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en un 10%, 5%, 2%, 1%. Estos reactivos corresponden a la marca Sigma Aldrich. A Todas estas soluciones se les realizaron pruebas de viscosidad y pH.

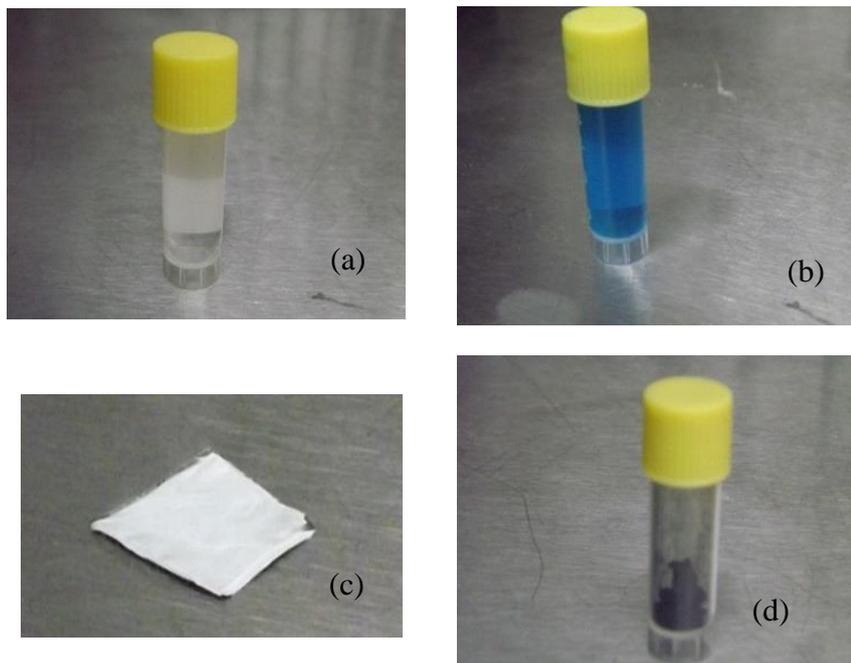


Fig. 17. Representación de las etapas de experimentación: (a) Solución de PVA hidrolizada, (b) Solución de PVA con acetato de Cobre (II), (c) nanofibras poliméricas depositadas y (d) nanofibras de CuO calcinadas.

Se realizó de manera adecuada la limpieza de la cámara del electrospinning mediante un tren de alcoholes (metanol, acetona e isopropanol), eliminando previamente los residuos visibles. Se preparó el plato colector forrándolo con papel aluminio para la recolección de las nanofibras poliméricas. Finalmente, se procedió al llenado de una jeringa de 10 ml de la solución homogénea de PVA – acetato, conectándola a una manguera de 20 cm de largo, con una aguja colocada en su extremo. Este conjunto se

insertó en la cámara del electrospinning, como se ilustra en la Fig. 11 – b. Frente a la aguja, se situó un plato colector de aluminio a 20 cm de la aguja de manera vertical (Fig. 11). Los parámetros elegidos para la bomba de inyección (Fig. 11), para la realización de la síntesis fueron:

1. Flujo en 0.1 ml/h
2. 10 ml totales inyectados al electrohilado
3. 8 kV

Para comprobar que la síntesis es reproducible se prepararon tres muestras, (M1, M2, M3), en los cuales se usaron diferentes concentración de 6.5%, 7.0% y 7.5%.

1.2.Caracterización por MEB

Para esta caracterización se utilizó el MEB HITASHI, SU3500 que opera con un voltaje máximo de 30 kV, con resoluciones de 2.0 nm a 30 Kv a alto vacío y de 3.0 nm a 30 kV a bajo vacío. El equipo cuenta además con un sistema de microanálisis por EDS (espectroscopía por dispersión de energía de Rayos - X).

Finalmente, se realizaron las pruebas MEB a partir de un trozo de las nanofibras depositadas en papel aluminio (1 cm x 1 cm) y nanofibras calcinadas, con el objetivo de comprobar la morfología de fibras, así como el diámetro de las mismas.

1.2.1 EDS

Para esta caracterización se utilizó un equipo HITASHI SU3500 con filamento de tungsteno con voltajes de aceleración <3 kV debido a la baja conductividad del sustrato. Este microscopio tiene acoplado un sistema Inca-Oxford de espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS), el cual se utilizó para realizar micro análisis semicuantitativos de especies.

1.3 TGA - DSC

En esta prueba se utilizó el equipo TGA – DSC Q600, en el que se colocaron 4.5 miligramos del material en un portamuestra especial, para determinar la temperatura de calcinación del compuesto, con la cual se realizará posteriormente la reacción química en la mufla, para obtener los óxidos esperados (CuO, puro y dopado con Mn).

La Fig. 18 esquematiza las reacciones químicas (propuestas en este trabajo) que ocurren durante el calcinado de la solución polimérica.

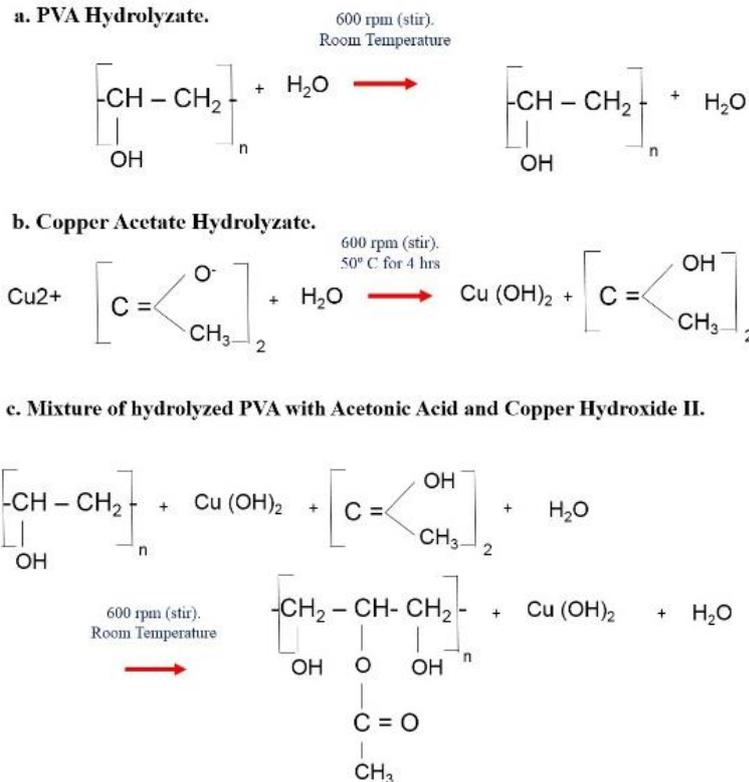


Fig. 18. Reacción de adición polimérica polar de PVA y la adición de acetato de cobre (II).

1.4 Reacción química

En base a las curvas obtenidas por TGA, el material fue calcinado a 800 °C, con el fin de obtener nanofibras de CuO puras y de igual forma se procedió en el caso de las nanofibras dopadas con Mn.

La Fig. 23 y Fig. 24 ilustra las reacciones químicas que se llevan a cabo durante la calcinación del material, hasta obtener el CuO puro y dopado.

1.5 DRX

La estructura cristalográfica se comprobó en esta etapa, mediante los patrones de DRX, utilizando el equipo X Pro. Los resultados fueron comparados contra la base del programa Match, tanto para el caso de las nanofibras puras de CuO como para el caso de las dopadas con Mn.

La comprobación del dopado con Mn se basó en obtener los picos correspondientes al CuO puro. Si realmente existe un dopado no aparecerán picos asociados a fases extras y se presentarán pequeños desplazamientos angulares.

II. Segunda Etapa y Tercera Etapa

2.1 TEM - HRTEM.

2.1.1 Preparación de la muestra para la caracterización por MET

Se prepararon las muestras de CuO, puro y dopadas con Mn, a partir de las nanofibras calcinadas, dicho material fue colocado en un vial de 5 ml en donde se añadieron 2 ml de isopropanol y ~ 0.25 miligramos de la muestra a analizar. Una vez que se mezcló el material con el alcohol se dispersó en un tiempo de 90 minutos en un equipo de ultrasonido marca BRANSON 2510. Se hizo la limpieza previa de la rejilla de Cu, modelo 01883 – F Cu con malla # 300 sin membrana de carbón. Una vez dispersada la muestra se realizó una deposición de una gota de la solución, secando al aire posteriormente.

2.1.2 Estudio morfológico por HRTEM

Previamente antes de analizar la muestra en el TEM, ésta fue sometida a una limpieza con plasma, con el fin de eliminar impurezas que pudieran afectar la obtención de la imagen, durante el estudio morfológico.

La morfología de las muestras fue analizada en el HRTEM Jeol22000F, con resolución de 0.19 nm, bajo un voltaje de 200 KV.

2.2 Espectroscopía Vibracional micro Raman

Empleando el equipo de microraman, **LabRam HR VIS – 633** Horiba, se realizó un barrido de frecuencia de 180 cm^{-1} hasta 1000 cm^{-1} con objetivos de 10X, 50X, 100X. Y rejillas de 600 y 1800 groves / mm.

2.3 EELS, en el entorno del MET CM200, Philips.

Este estudio permitirá conocer los cambios de estructura electrónica y composición química, como ha sido explicado en la introducción. Para la obtención de los espectros se usó un Gatan (PEELS modelo 766) adjunto al TEM Philips CM200. Los espectros fueron adquiridos en modo de difracción con 0.2 eV/channel , apertura del área selecta número 4, y longitud de la cámara de 170 mm.

Para la adquisición del espectro, se selecciona un área delgada en la muestra, se coloca la apertura de área selecta. Se elige el modo de difracción y el detector de PEELS y se coloca el haz en el círculo pequeño, en la parte de arriba, del lado derecho, mediante los botones de multifunction en el microscopio y se levanta la pantalla.

Para la obtención de los espectros EELS, se utilizó el programa de PEELS settings. Los espectros de altas energías analizados fueron: C (200 eV), O ($520 - 560\text{ eV}$), Cu ($900 - 1000\text{ eV}$) y Mn ($600 - 650\text{ eV}$) con sus energías correspondientes.

2.4 XPS

La preparación de las muestras a analizar consistió en depositar las nanofibras en una cinta de cobre en el portamuestra del equipo Thermosience Fisher, Escalb Xi, con parámetros de: paso de energía 10 eV, resolución 0.1 eV, dwell time 200 mseg, con 40 barridos a un ángulo de 90 °, el análisis se realizó con una fuente monocromática de Al ($K\alpha_1 = 1486.7$). Dicha muestra fue sometida a una precámara con una presión de 10^{-6} Torr y a una cámara de análisis de 10^{-10} Torr. El ángulo del monocromador y el haz fotoelectrónico está localizado a 2χ (45°).

Se empleó la relación de las ramas $j= 3/2$ y $j= 1/2$ para conocer el branching ratio a partir del Phi Handbook.[9]. a nivel core - level Cu 2p (0.5164). Los picos de las ramas antes mencionadas se ajustaron usando formas de líneas Voight; los parámetros de picos asociados, separación de picos, anchuras Gaussianas y Lorentzianas, son importantes para realizar el ajuste.

La evaluación de la línea de emisión fotoelectrónica para cada uno de los picos en el espectro XPS se determinó a partir de la intensidad que se proponen en la base de datos NIST.[10]. Una vez que se determinaron los picos particulares de cada elemento, se realizaron los ajustes correspondientes a cada uno de los espectros obtenidos, finalmente una vez que se determinaron las áreas (atribución a la energía cinética) se propuso un modelo en bulto para determinar la composición química. El modelo empleado toma en cuenta una capa superficial de Carbón, de modo que la densidad de cada componente ρ (n) está dada por $I_n K_n / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega \lambda_n} \sin \theta \right)$ a partir de los componentes $n = \text{Cu, O, C}$. I_n es la contribución de la señal fotoelectronica. K_n Corresponde a la energía cinética de cada uno de los picos de interés, $d\sigma/d\Omega$ el diferencial fotoelectronic cross section

(probabilidad de los electrones salgan en cierta dirección), λ_n the effective attenuation length, and θ ángulo de escape del electrón (mesuared from the surface).[11].

La evaluación para la composición química emplea factores de atenuación y sección eficaz, densidad de los átomos que componen el material, peso molecular de las especies, y la energía cinética de la interacción entre los rayos X con la superficie. El enfoque cuantitativo que se empleó para dicha evaluación aprovecha las intensidades de los picos y parámetros físicos mencionados anteriormente, la cual se expresa en la *Ecuación (3)*:

Ecuación (3)

$$\rho_i \sim \frac{I_{i,nl}}{\frac{d\sigma_{i,nl}}{d\Omega} \lambda_i \cos\theta A_i}$$

Donde ρ_i es la densidad atómica del elemento i (proporcional a su coeficiente estequiométrico) $I_{i,nl}$ es la intensidad (área), nl core – level del pico, $\frac{d\sigma_{i,nl}}{d\Omega}$ es el diferencial fotoelectrónico obtenido del cross section, λ_i longitud efectiva de atenuación correspondiente a la energía cinética y angular, θ ángulo de incidencia del electrón (medición de la superficie), A_i es la eficiencia del espectrómetro de la energía cinética correspondiente[12].

Capítulo 3: Resultados y Discusiones

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Como se ha mencionado anteriormente la síntesis de nanomateriales se llevaron a cabo mediante el método de colector fijo, por lo cual en el caso de las caracterizaciones por medio de MEB, se realizaron dos estudios, los cuales se presentan a continuación:

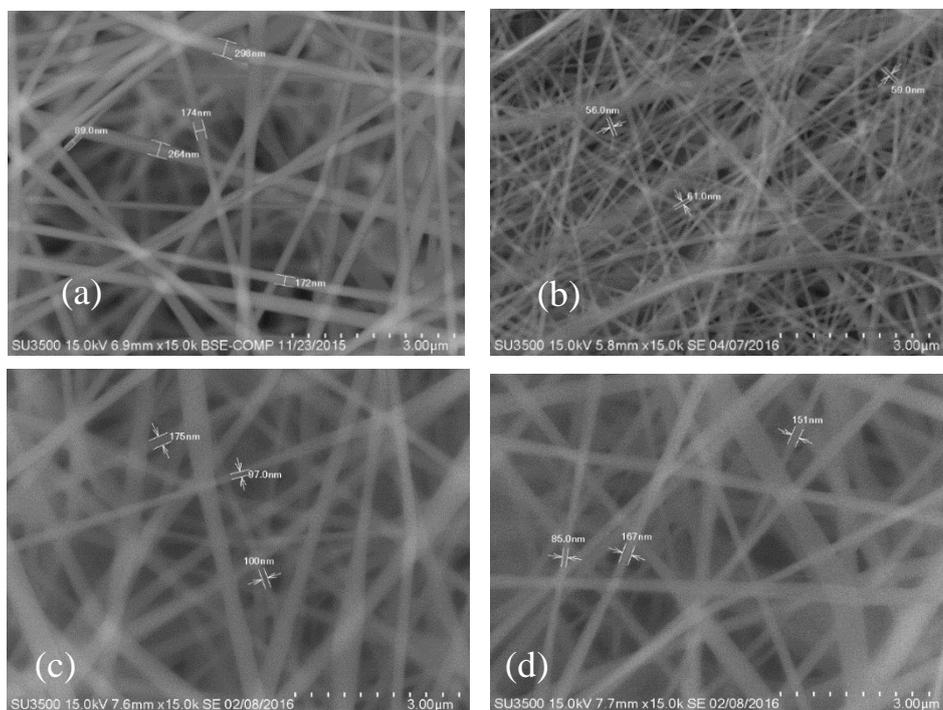


Fig. 19. Micrografías de nanofibras de PVA + H₂O + Cu (CH₃COOH)₂*H₂O obtenidas por electrohilado (colector fijo). (a) nanofibras de CuO, puro y (b -d) nanofibras de Cu_xMn_{1-x}O₂ dopadas al 1.0%, 2.5% y 10%.

Nanofibras electrohiladas en colector fijo: El material colectado en el papel aluminio, se utilizaron para analizarlo con el MEB modelo HITASHI, SU3500 (Fig. 12) en modo detector de electrones secundarios con una aplicación de voltaje de 5 kV con una amplificación de 15000X. Para esta caracterización se tomó una muestra de las

nanofibras poliméricas, respectivamente, la mayoría de los nanomateriales midieron menos de 100 nanómetros, por lo que se puede pronosticar que dichos materiales generaran características muy similares. Esto se comprobará al someter los nanomateriales a calcinar.

Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) después de la calcinación y análisis de composición Química (EDS)

También se empleó la técnica de MEB y EDS, para comprobar la morfología (forma y tamaño) y la composición química de las nanofibras de CuO, puro y dopado con Mn. En este caso las imágenes se obtuvieron con el mismo microscopio de barrido, también en modo detector de electrones secundarios, con un nivel de voltaje de 10 kV, y con una amplificación 6000X y para el caso de las nanofibras de CuO dopadas con Mn se empleó un voltaje de 10 kV, y una amplificación de 6000X y 50000X, obteniendo dimensiones morfológicas para ambos nanomateriales menores a 100 nm y con una composición química de Cu, O, Mn, en una relación 1:1. En la Fig. 20 se muestran los diámetros obtenidos para cada material después de calcinarse.

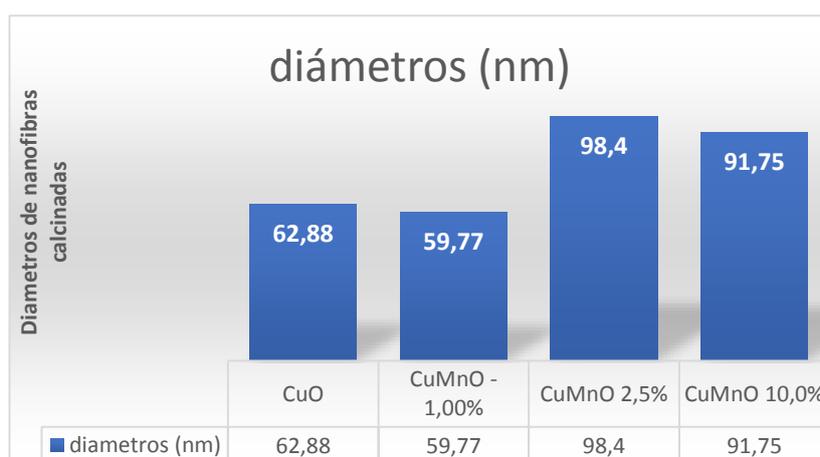


Fig. 20. Gráfico de datos de los diámetros de nanofibras calcinadas a 800 °C en una rampa de 3 °C / min.

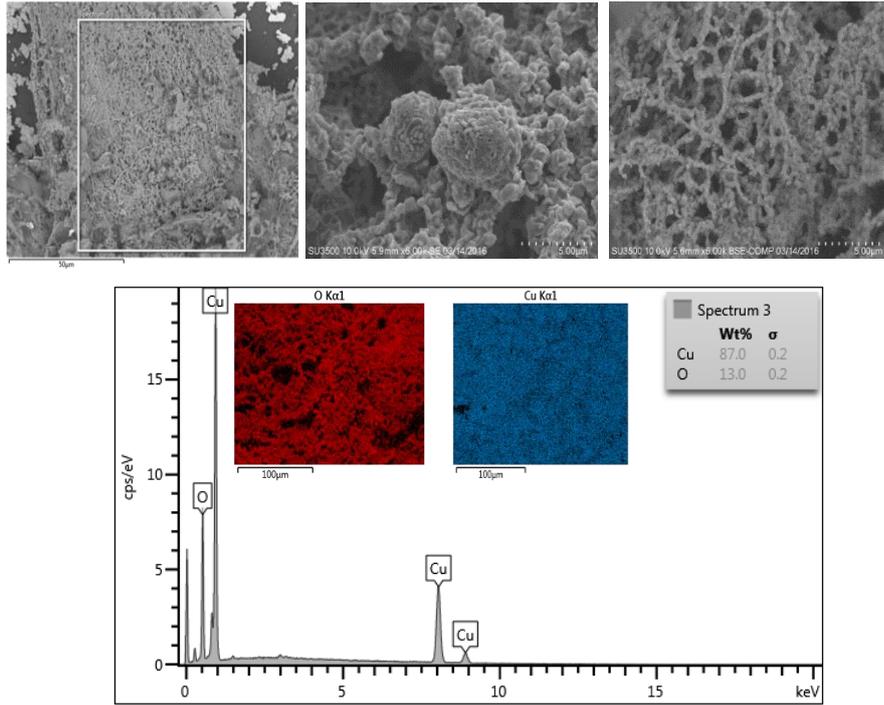


Fig. 21. Micrografías de nanofibras de óxido de cobre después de la calcinación.

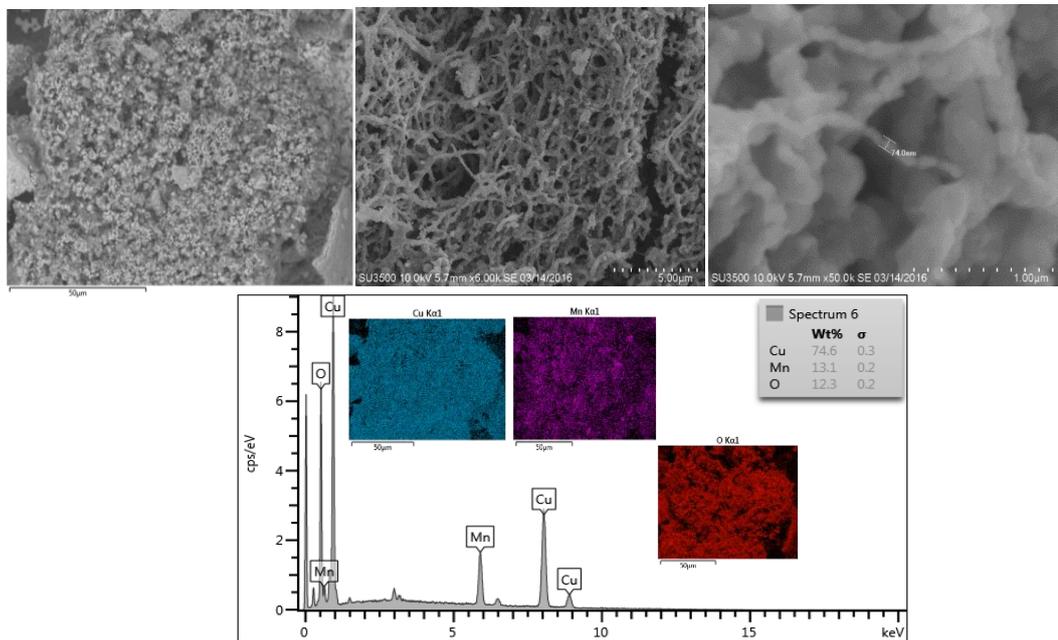
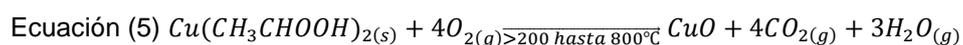
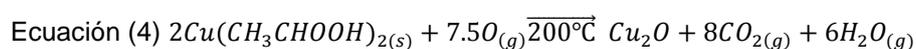


Fig. 22. Micrografías de óxido de cobre dopada con Mn después de la calcinación.

Análisis Termogravimétrico (TGA – DSC)

Existe una reacción presente mostrada en la *Ecuación (4)* que se genera a temperatura desde los 30 °C hasta los 200 °C a partir del acetato de Cobre II monohidratado $[(CH_3CHOOH) Cu^{2+} H_2O]$ en su forma cristalina, identificado en la tarjeta PDF (027 - 0145), a medida que se deshidrata comienza la descomposición térmica del acetato de cobre para dar lugar al Cu_2O (cuprita) y una cantidad muy baja de CuO (tenorita). Ambas fases se identifican con las tarjetas PDF (05 – 0667) Y (045 - 0937), respectivamente. Durante esta etapa ocurren dos reacciones simultáneamente:



En la Tabla 4 se indican los valores de formación del Cu_2O es termodinámicamente más favorecida que el CuO desde los 30 grados hasta los 600 °C. Por tal razón a 200 °C domina la reacción (16) y hay más Cu_2O presente. A 300 °C según la literatura [13] aun coexisten las fases Cu_2O y CuO , sin embargo, ésta última aumenta notoriamente. Cuando la temperatura alcanza los 800 °C como se observa en la Fig. 23 y Fig. 24 la única fase presente es CuO (PDF 45 – 0937), mismo que se cristaliza cada vez más al aumentar la temperatura. Esto sugiere que el Cu_2O se oxida a CuO de acuerdo a la reacción:

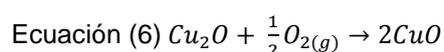


Tabla 4. Energías libres de Gibbs y constantes de equilibrio K ($\log K$) de las reacciones (16), (17) y (18). Datos obtenidos con HSC Chemistry 9.5 (<http://www.hsc-chemistry.com/>).

Reacción (Eq. 16)			Reacción (Eq. 17)		Reacción (Eq. 18)	
T °C	ΔG_R^0	$\log K$	ΔG_R^0	$\log K$	ΔG_R^0	$\log K$
30	-3293	308	-1701,0	293	-339,2	58
100	-3374	308	-1737,1	243	-327,4	46
200	-3471	308	-1780,3	197	-310,7	34
300	-3554	308	-1816,4	166	-294,1	27
400	-3627	281	-1848,1	143	-277,7	22
500	-3698	308	-1878,5	127	-261,3	18
600	-3779	225	-1911,8	114	-245,0	15
700	-3774	284	-1948,7	101	-229,7	11
800	-3941	290	-1983,0	88	-213,66	7

Se realizó un análisis Termogravimétrico con el fin de determinar la temperatura de calcinación más adecuado para la síntesis de nanofibras de CuO, puro y CuO dopado con Mn, mediante la observación de los cambios de masa de los compuestos de las fibras precursoras.

El análisis se realizó con un analizador Termogravimétrico Q600, con una muestra de 16.2250 mg de las nanofibras poliméricas correspondientes realizando una rampa de 10 °C/min a 1000 °C con aire.

La Fig. 23 muestra los resultados del análisis Termogravimétrico derivado de la pérdida de masa con respecto a la temperatura y la reacción correspondiente a ésta misma (TGA – DSC). El estudio por dicha caracterización muestra los eventos térmicos: (i) Fig. 32 el rango de temperatura entre 30 y 100 °C son atribuidos a la pérdida de solventes, alcohol – agua. Se muestra levemente además un pico exotérmico debido a la reacción. Sin embargo, es más notorio el pico exotérmico para la evaporación del agua químicamente ligada al acetato de cobre monohidratado a los 200 °C. (ii) en el rango de 100 a 300 °C se describe particularmente a la descomposición del grupo acetato al igual que PVA. El pico exotérmico a 300 °C se atribuye a la reacción que se muestra en la Fig. 32. Esos picos agudos DSC exotérmicos entre 250 y 300 °C son consistentes con la descomposición antes mencionada, en el cual se comienza con la formación del CuO

(Rahul Shay, et. al., 2012) y, como se mencionó anteriormente en la ecuación 16 y 17 de las reacciones que se simularon en el software de química HSC, el CuO comienza a formarse mediante la temperatura de exposición a 300 °C. (iii) El rango de temperatura a 300 – 500 °C corresponden a la descomposición del PVA. Sin embargo se decidió optar por 800 °C con una rampa de 3 °C/min sin atmosfera controlada, debido a que a los 600 °C se presenta un escalón a lo cual se atribuyó una fase de Cu₂O.

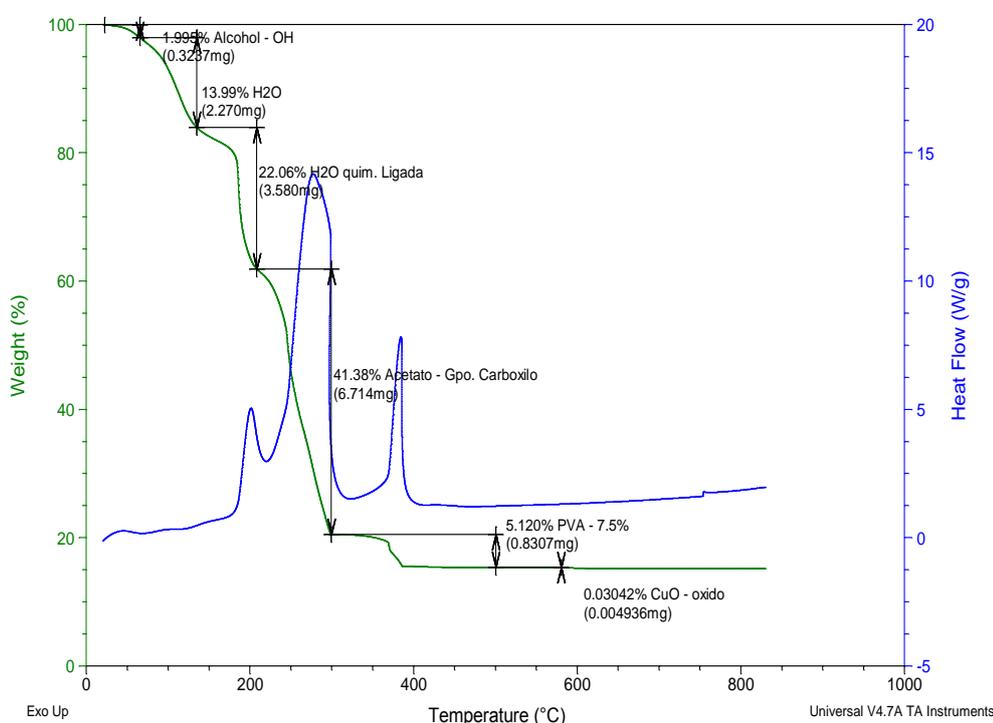


Fig. 23. Análisis TGA – DSC de las nanofibras poliméricas de CuO.

La Fig. 24 ilustra el análisis TGA – DSC para las nanofibras poliméricas de CuO dopadas con Mn, en el cual se observan reacciones exotérmicas notablemente para los grupos: carboxilo y polimérico - PVA. Dichas reacciones permiten elucidar los componentes con los cuales se sintetizaron las nanofibras poliméricas. Otra observación importante es el cambio de fase después de los 850 °C, por lo tanto se decidió calcinar a los 800 °C con una rampa de 3 °C/ min sin atmosfera controlada. Existen dos notables

diferencias en cuanto a las nanofibras CuO puras, en el rango de 200 – 500 °C la descomposición del grupo acetato y el grupo tetrahidratado del agua químicamente ligada del acetato de Mn (II) y el grupo monohidratado de Cu (II) se presentan en los picos exotérmicos después de los 200 °C, para cada pico de acetato la reacción se presenta aproximadamente a los 300 °C y el pico de PVA y su remanente como reacción secundaria antes de los 400 °C y a los 500 °C. Finalmente se encuentra después de los 700 °C una respuesta del DSC que se atribuye a la inserción del Mn a la estructura del CuO.

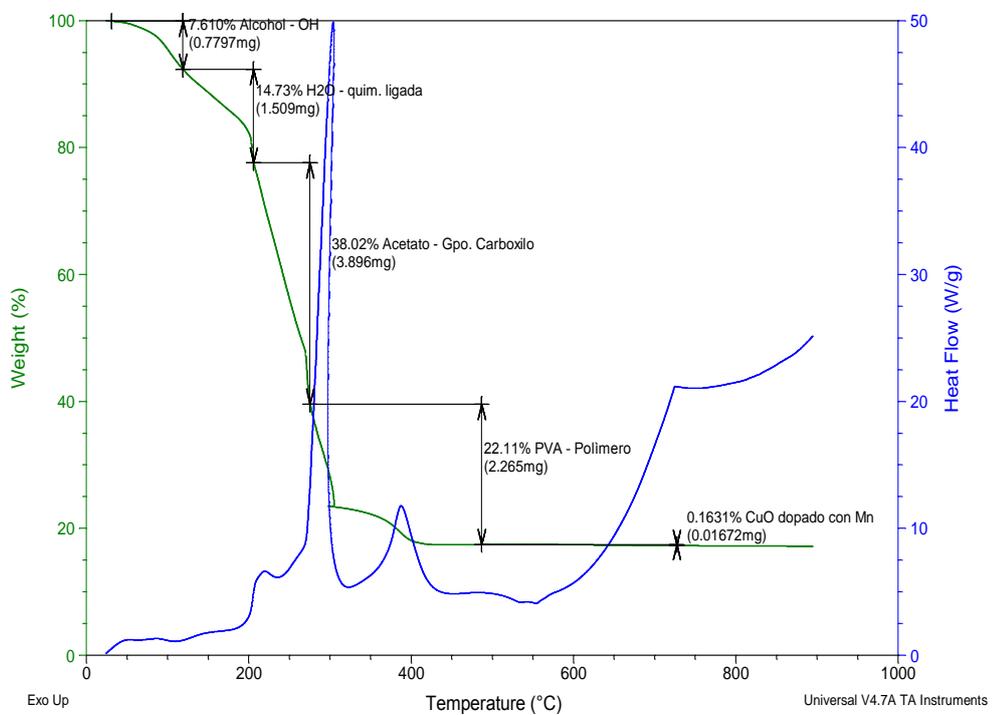


Fig. 24. Análisis TGA – DSC de las nanofibras poliméricas de $Cu_{1-x}Mn_xO_2$.

Difracción de rayos x

El análisis con el difractómetro automático Xpert Pro (Fig. 13), dio como resultados que las muestras obtenidas después de la calcinación, estaban compuestas de óxido de cobre y para el caso del material dopado no presento cambios de fase, dichas estructuras corresponden al grupo espacial C2/c (15), con valores $a=4.685 \text{ \AA}$ $b=3.423 \text{ \AA}$ $c=5.132 \text{ \AA}$ $\beta=99.52^\circ$, correspondiente al mineral de tenorita, de color negro (Tabla 5).

Tabla 5. Datos Cristalográficos del material a partir de datos experimentales que se obtuvieron en el difractómetro Xpert Pro – CIMAV Chih.

Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Parámetros de celda	Volumen de la celda
C2/c (15)	Monoclínico	$a= 4.6837 \text{ \AA}$ $b= 3.4226 \text{ \AA}$ $c= 5.1288 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta =90.0$ $\gamma= 99.54$	81.08 \AA^3

Se pueden observar que el DRX comercial, y para cada una de las nanofibras de estudio (puras, 1.0%, 2.5% y 10%) y con base a la información de la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data – por sus siglas en inglés), versión 2010, se obtuvieron las fases esperadas en cada uno de estos.

La muestra de referencia de CuO comercial Fig. 25, el patrón de difracción de rayos x, muestra una fase cristalina monoclínica; las reflexiones son características de la carta de referencia 00 – 041 – 0254 para el CuO (Tenorita, Syn).

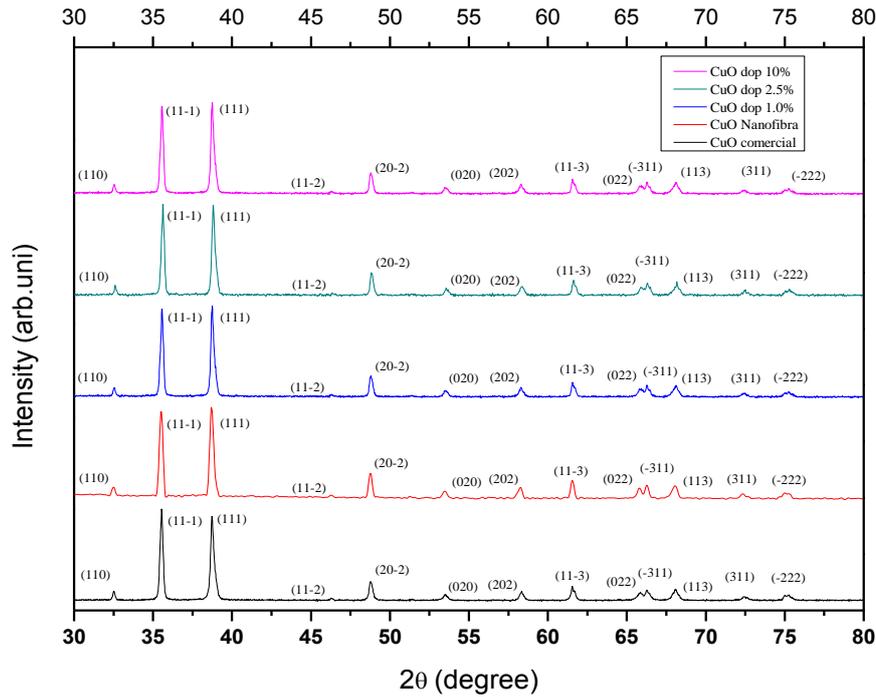


Fig. 25. Resultados de Difractogramas para las nanofibras de CuO pura y dopada con Mn a diferentes porcentajes.

En el caso del DRX de las nanofibras de CuO puro se observa la misma fase que el CuO comercial, por lo que es una fase cristalina monoclinica correspondiente al grupo espacial (15) C12/C estos datos pueden observarse en la *Tabla 5*.

La *Fig. 25* muestra para el caso de los materiales de estudio un mayor ancho de pico con respecto al comercial, y para el caso de las nanofibras dopadas al 1.0% la misma fase que la comercial, solo habiendo un pequeño desplazamiento en el pico (-111) de $+0.02^\circ$ por lo cual se considera un corrimiento a tensión. Para el caso del 2.5% ocurre el mismo desplazamiento al anterior, mientras que para el caso del dopado al 10.0% hay un desplazamiento en ese mismo pico de $+0.08^\circ$, sin embargo puede corroborarse que no existe ningún pico extra en el difractograma comparativo.

Se puede observar además en la *Fig. 26* detalladamente los picos más intensos y que se consideraron para el caso del estudio del diámetro de los nanocristales a partir de

los anchos de picos y altura media del pico (-111) que se calculó para cada uno de los materiales a partir de la ecuación de Scherrer.

$$\text{Ecuación (7)} \quad \tau = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

- τ es el tamaño del cristal.
- k es un factor de forma adimensional, con un valor cercano a la unidad, su valor mas usual es 0.9, pero varia por la forma de la cristalita.
- λ es la longitud de onda de Rayos x.
- β es el ancho a la altura media del pico más intenso (FWHM), después de la sustracción de la línea instrumental, en radianes. Esta cantidad es también denotada algunas veces como $\Delta(2\theta)$.
- θ es el ángulo de Bragg.

Tabla 6. Datos de tamaño de nanocristales a partir de calcular la intensidad del Pico (-111) con la ecuación de Scherrer, correspondientes a las nanofibras CuO, Cu_{1-x}Mn_xO₂; 1.0%, 2.5% y 10.0%.

Nanofibras	N total	Media (nm)	Coef. Var.	Mínimo (nm)	Medio (nm)	Máximo (nm)
CuO	40	18.62	0.2314	11.40	18.03	30.81
Cu _{1-x} Mn _x O ₂	40	8.25	0.2156	10.25	8.65	15.87
Cu _{1-x} Mn _x O ₂	40	15.25	0.2202	10.59	7.65	13.25
Cu _{1-x} MnO ₂	40	12.65	0.2112	12.36	6.25	16.14

De acuerdo a los datos de la *Tabla 6* relacionados con la *Fig. 26* muestra para los picos (110) y (111) desplazamientos a tensión y compresión de acuerdo al porcentaje propuesto. Siendo más significativo para el dopado al 10% con desplazamientos > 0.08°.

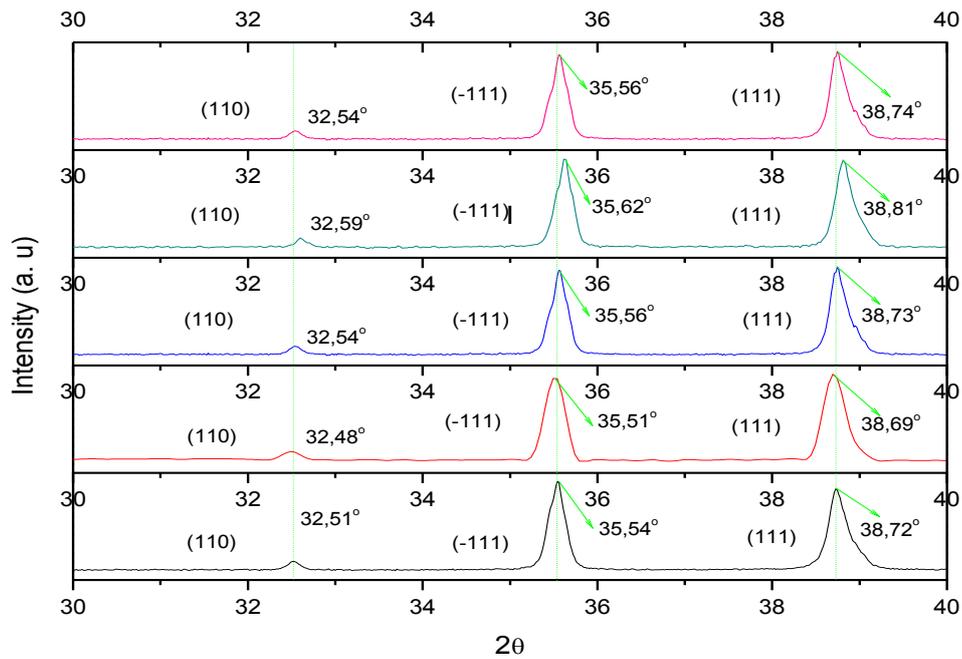


Fig. 26. Picos (110), (-111) y (111) de DRX de las cuatro muestras de CuO y $Cu_{1-x}Mn_xO_2$ en diferentes porcentajes donde se observaron desplazamientos respecto al CuO comercial.

En la *Tabla 7* se muestra el análisis Scherrer efectuado de las reflexiones que se muestran en la Fig. 26 específicamente para el plano (-111), donde pueden observar tamaños de: $\pm 11.42 \text{ nm}$ para el caso de las nanofibras de CuO, puro. Para el caso de los materiales dopados se tiene para los porcentajes de 1.0%, 2.5% y 10.0%: $\pm 6.20 \text{ nm}$, $\pm 11.87 \text{ nm}$ y $\pm 10.63 \text{ nm}$ estos datos se corroboraron a partir de un análisis de una nanofibra caracterizada por TEM.

Tabla 7. Diámetro de Nanocristales por Scherrer para nanofibras.

Nanofibra	Diámetro de Nanocristales (nm)
CuO	11.42
Cu _{1-x} Mn _x O ₂ dop 1.0%	6.20
Cu _{1-x} Mn _x O ₂ dop 2.5%	11.87
Cu _{1-x} Mn _x O ₂ dop 10.0%	10.63

Microscopía Electrónica de Transmisión.

De los experimentos previos y cuya información es mostrada arriba, el tipo de morfologías fueron que se observaron: nanofibras en forma de collar, nanocintas y nanopartículas. Estos materiales fueron estudiados por microscopía electrónica usando modos TEM y STEM. Las Imágenes modo STEM brindan información para el grosor de la muestra. En la Fig. 27 se muestran los materiales correspondientes a campo claro y campo oscuro (contraste Z), respectivamente, en donde la Fig. 27 a-b y g-h muestra la morfología de collar, cada una de estas, presenta una forma ovalada irregular y una heterounión. En la Fig. 27 c-d presenta una morfología tipo cinta, mientras que en esta misma figura para e-f se muestran nanopartículas en la nanofibra.

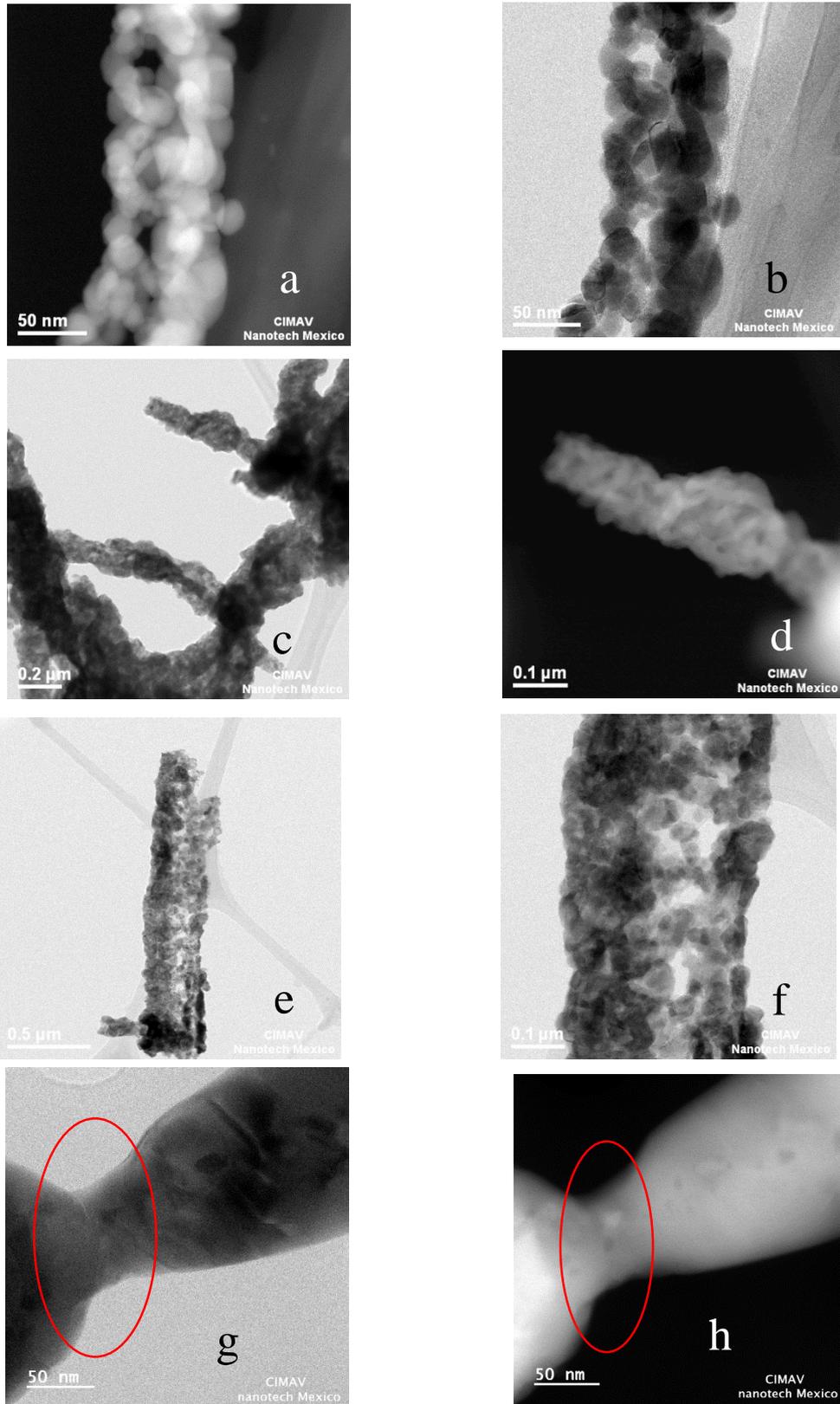


Fig. 27. Micrografías electrónicas de nanofibras de CuO, puro (a-b) y dopadas al 1.0%(c-d), 2.5% (e-f) y 10.0%(g-h) modo STEM campo claro y oscuro (HRTEM).

En la Fig. 28 se muestran las nanofibras de CuO, puro para diferentes magnificaciones, las cuales presentan arreglo de collar, se puede observar también que la Fig. 28 – e se aprecia la distribución de nanocristales en la nanofibra, aparentemente se encuentra una nanofibra en el centro de éste con un diámetro inferior a los 10 nm.

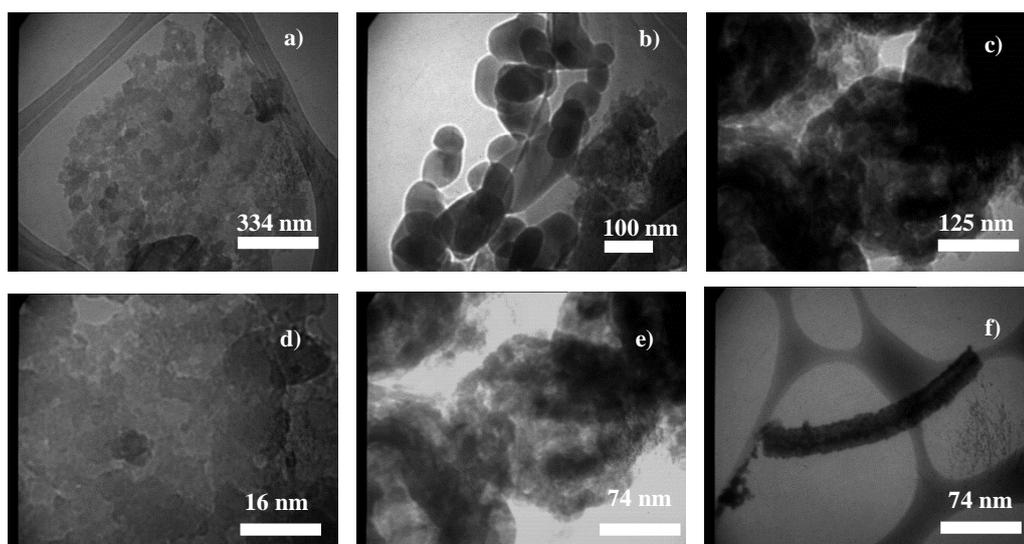


Fig. 28. Micrografías electrónicas obtenidas con TEM CM200 para el CuO tomadas a: a) 15 000 X, b) 20 000 X, c) 38 000 X, d) 310 000 X, e y f) 66 000.

En la Fig. 29, las nanofibras de CuO dopadas con Mn al 1.0%, presenta una morfología en forma de collar y forma ovalada irregular con diferentes diámetros, menores a 50 nm. Se observa en el inciso d nanoestructuras en forma de collar y óvalos irregulares, el inciso c a diferencia del anterior tiene una morfología de nanocintas, se muestra entonces y diámetros menores a los 100 nm.

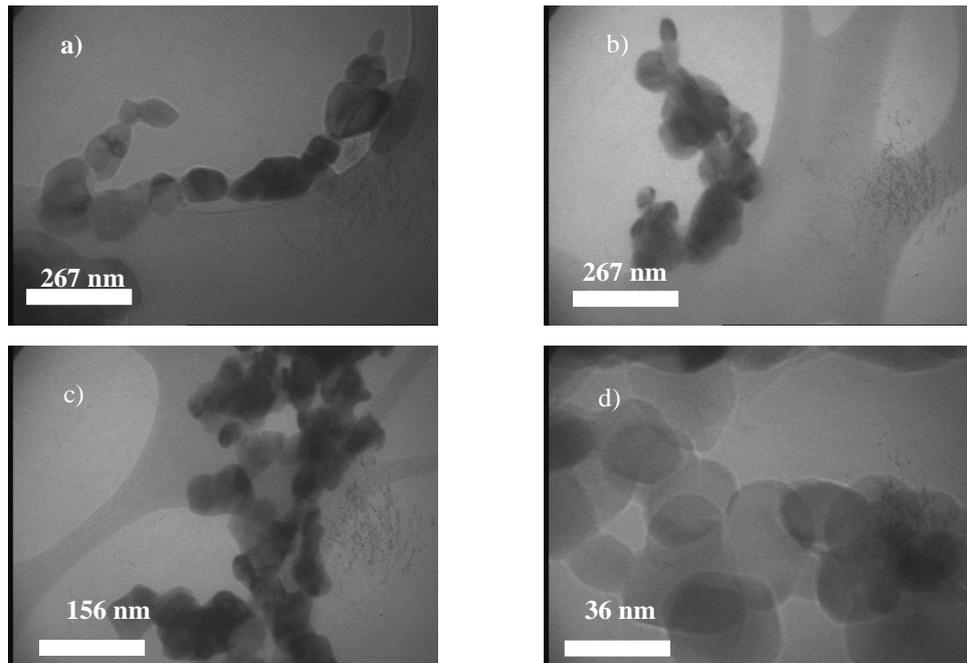


Fig. 29. Micrografías electrónicas obtenidas con TEM CM200 para el CuO dopado con Mn al 1.0% tomadas a: a) 11 500 X, b) 11 500 X, c) 20 000 X, d) 88 000 X.

Las nanofibras dopadas al 2.5% se muestran en la Fig. 30 donde en el inciso c muestra un cumulo de material, las cuales presentan una morfología de collar con dimensiones menores a los 100 nm, para el caso del inciso a y c; presentan misma morfología a la anterior.

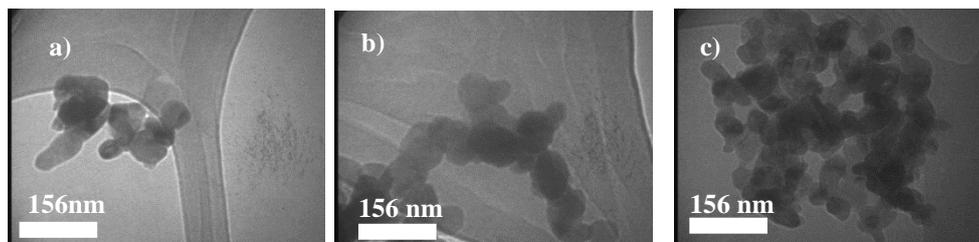


Fig. 30. Micrografías electrónicas de CuO dopadas al 2.5% obtenidas mediante el TEM CM200, caracterizadas a 20 000 X.

El material dopado con Mn al 10.0% se muestra en la Fig. 31 en donde puede observarse que la morfología presenta óvalos o círculos irregulares en forma de collar. Para el inciso a – b muestran una composición morfológica más acumulada de las nanopartículas que conforman las nanofibras.

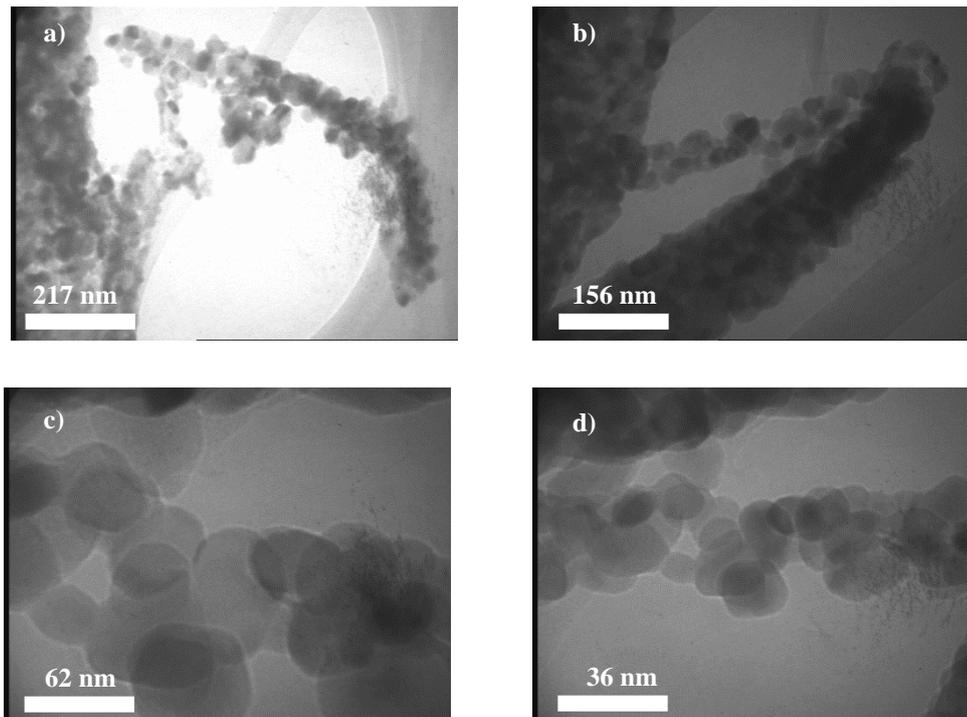


Fig. 31. Micrografías electrónicas obtenidas mediante el TEM CM200 para el CuO dopado con Mn al 10.0% con aumentos de: a) 15 000X, b) 20 000X, c) 50 000X y d) 88 000X, respectivamente.

Se decidió repetir el experimento de CuO, puro y dopado con Mn para estudiar la morfología y asegurar que las nanoestructuras conservaran una distribución a las anteriores Fig. 2827, 28, 29 y 30, se muestra el CuO, puro y dopado con Mn con morfologías antes descritas, dicha síntesis conservo las mismas propiedades a las anteriores (700 °C y una rampa de temperatura de 3 °C/ min). En los incisos de la Fig. 31 d – e muestran una morfología esperada compuesta de nanocristales inferiores a los 20 nm.

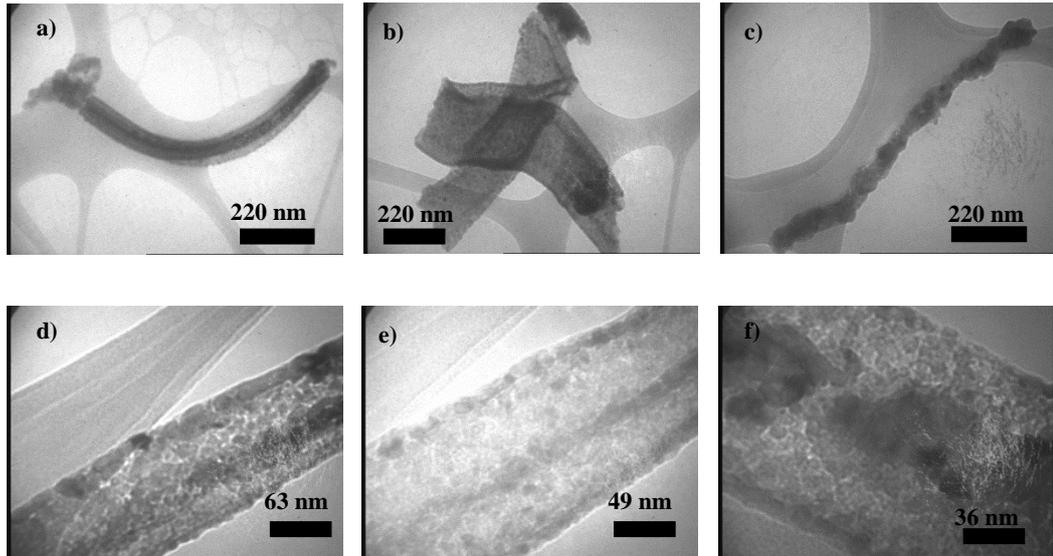


Fig. 32. Micrografías electrónicas de CuO, puro sintetizadas con PVA obtenidas mediante el TEM CM200 a diferentes aumentos: a) 15 000X, b) 15 000X, c) 15 000X, d) 50 000X, e) 66 000X Y f) 88 000X, respectivamente.

Para el experimento de CuO dopado con Mn al 10.0% se obtuvo una morfología de nanocintas con aumentos de 5500X y 6600X, los cuales se muestran en la Fig. 32. Se puede apreciar en el inciso a nanotubos, igualmente para el inciso b, y c; para este último inciso se muestra como el nanotubo envuelve a la nanofibra. Los incisos d – f muestran nanoestructuras de nanocintas (ver Fig. 33).

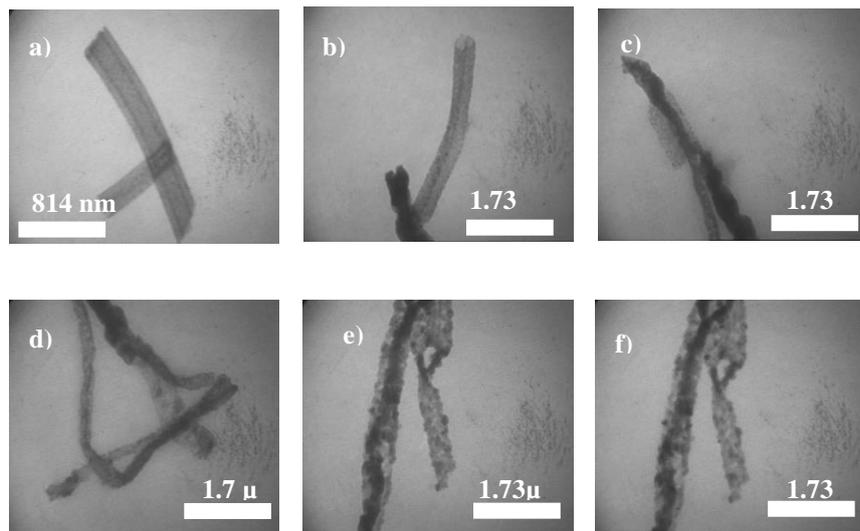


Fig. 33. Micrografías electrónicas para el CuO dopado al 10.0% obtenidas mediante TEM CM200 con aumentos de: a) 5 000X, b) 6 600 X, c) 6 600 X, d) 6 600 X, e) 6 600 X y f) 6 600 X, respectivamente.

RAMAN

La caracterización microestructural de las nanofibras de CuO, puro y dopadas con Mn al 1.0%, 2.5% y 10.0% se complementó mediante Espectroscopía Raman. El CuO en su forma de tenorita presenta el grupo espacial C_{2h}^6 . De acuerdo a los 12 enlaces presentes en la molécula de CuO que se describe en la **Error! Reference source not found**. Se presentan los 12 modos vibrantes de la molécula. La Fig. 34, se obtuvieron 3 vibraciones Raman ($A_g + B_g$). El confinamiento de las nanofibras se realizó bajo el modo de confinamiento del fonón.

Tabla 8. Enlaces de la molécula de CuO (monoclínica, grupo espacial C_{2h}^6). Distancias en nm [13].

Tipo de enlace:		Cu – Cu		Cu – O		O – O	
	Número	Distancia	Numero	Distancia	Número	Distancia	
	4	0.29021	2	0.19359	2	0.26118	
	4	0.30851	2	0.19683	4	0.29021	
	2	0.3181	2	0.2817			

En la Fig. 34 se muestra el espectro Raman de las nanofibras de CuO, puro y dopadas al 1.0%, 2.5% y 10.0%. Se puede observar que el espectro superior corresponde al CuO comercial, con tres bandas intensas 267.73 cm^{-1} , 338.88 cm^{-1} y 605.55 cm^{-1} . En la tabla 9 se describen los cambios de las bandas para las nanofibras sintetizadas.

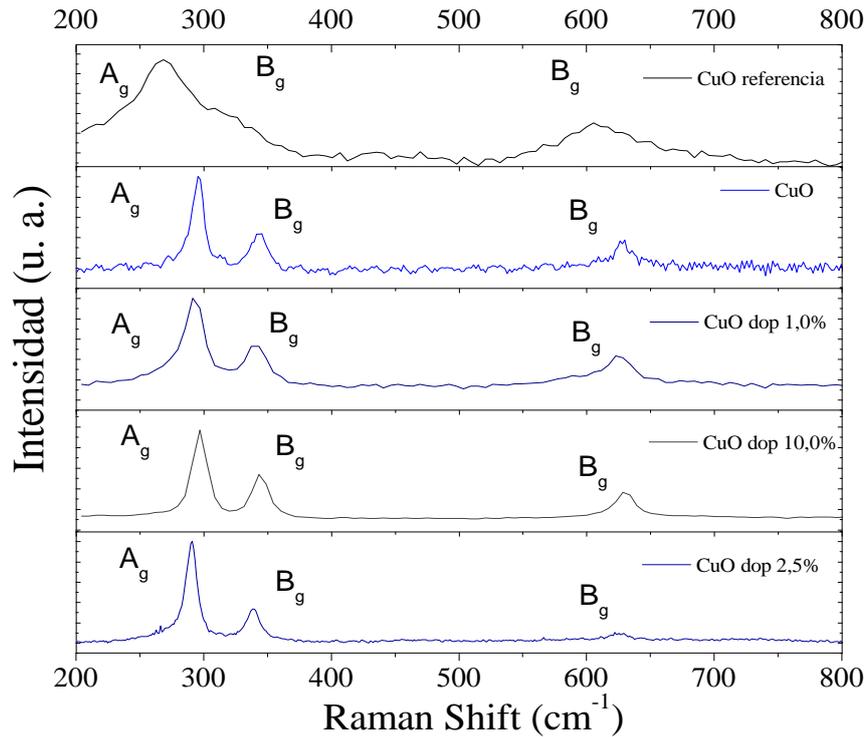


Fig. 34. Espectros Raman de las nanofibras de CuO puro y dopado con Mn al 1.0%, 2.5% y 10.0% sintetizadas mediante la técnica de Electrospinning.

En el material de referencia y las nanofibras, se obtuvo información comparativa de nanopartículas, con los mismos modos vibrantes antes mencionados, de los cuales se encontraron reportados en la literatura (288 cm^{-1} , 330 cm^{-1} y 621 cm^{-1}) [14]. Con estos datos se construyó una tabla para comparar los corrimientos de las bandas presentes en la Fig. 34 que se muestran a continuación.

Se observa en la Tabla 9 y Tabla 10 los datos experimentales en relación a los datos colectados de la literatura. Estos datos ayudan a elucidar los modos vibrantes, composición y estrés mecánico debido al método de síntesis. Las propiedades de las nanofibras y los nanocristales reportados ayudaron a integrar la información obtenida. De acuerdo a *J. F. Xu, et. al* (1999) menciona que los corrimientos de los picos brindan información a tensión (propiedades mecánicas) del crecimiento del CuO en las nanofibras, sin embargo para el material dopado con 2.5% de Mn tiene mayor corrimiento que el resto de los materiales.

Tabla 9. Comparación de las nanofibras de CuO puro y dopado con Mn al 1.0%, 2.5% y 10.0% a partir de datos calculados teóricamente para el CuO y Cu₂O₃ [15].

Material	LO (cm-1)		TO (cm-1)
	A _g	B _g	B _g
Referencia	296	346	631
CuO - comercial	267.71	338.43	605.14
CuO - NF	295.92	343.32	628.46
CuO - dop 1.0% Mn (II)	291.03	340.31	625.83
CuO - dop 10.0% Mn (II)	297.43	342.57	631.47
CuO - dop 2.5% Mn (II)	291.03	339.18	625.83

* LO - longitudinal Optical y TO - Transversal Optical, el grupo simétrico para dicho estudio es el grupo espacial C_{6v}². Mn (II) se refiere al acetato de Manganeso II que se añadió en el acetato de cobre (II) - ver metodología - Los valores tomados como referencia se tomaron de un artículo en donde se calcularon los picos para los tres estados oxidativos de CuO y Cu₂O₃.

Tabla 10. Comparación de las nanofibras de CuO puro y dopado con Mn al 1.0%, 2.5% y 10.0%. Se compara también las nanofibras de CuO puro con nanocristales de CuO [14].

Material	LO (cm-1)		TO (cm-1)
	A _g	B _g	B _g
Referencia	288	330	621
CuO - comercial	20.29	-8.43	15.86
CuO - NF	-7.92	-13.32	-7.46
CuO - dop 1.0% Mn (II)	4.97	-10.31	-4.83
CuO - dop 10.0% Mn (II)	-9.43	-12.57	-10.47
CuO - dop 2.5% Mn (II)	-3.03	-9.18	-4.83

* LO - longitudinal Optical y TO - Transversal Optical, el grupo simétrico para dicho estudio es el grupo espacial C_{6v}². Mn (II) se refiere al acetato de Manganeso II que se añadió en el acetato de cobre (II) - ver metodología - Los valores de referencia se tomaron de datos experimentales de Nanocristales de CuO.

XPS (Espectroscopía Fotoelectrónica)

1.1 Ajuste para el espectro Cu 2p.

La Fig. 35 muestra los picos obtenidos por XPS de Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2} para el caso del CuO, puro, y dopados al 1.0% y 2.5% (ver Fig. 36). Se tomó como pico de referencia al Cu centrándose en 933.22 eV con una diferencia de +/-0.02 en comparación al valor presentado en la NIST de 933.20 eV [16] y que es similar al de J. Ghijsen y colaboradores (1988) [17].

Los ajustes de los espectros Cu 2p se realizaron mediante la teoría de método de bloques, éste ayuda a relacionar los óxidos y subóxidos del material a partir de la correlación de la intensidad de los picos. En los picos obtenidos se presentan especies negativas, los cuales resultaron de interés debido a que no existe reporte alguno en el cual se expongan [18], este método es novedoso para nuestro ajuste, debido a que resulta particular para cada pico obtenido. El estudio de los óxidos y subóxidos que se presentan en los espectros Cu 2p a través de la energía de enlace representan para la investigación la composición y como los estados oxidativos modifican las propiedades electrónicas del material, los estados oxidativos son calculados a través de los ajustes del software AAnalyzer [19], se tienen valores: Fig. 35 – a, [Cu¹⁺: 933.36 eV (2.48 eV), Cu²⁺ 934.91 eV (2.36 eV)], dicho ajuste tiene en los picos mostrados una diferencia en sus dobletes 2p_{3/2} y 2p_{1/2} de 19.86 eV. Para el caso de Fig. 36 – b y c se obtuvo a través de la energía de enlace y FWHM: [Cu¹⁺: 933.48 eV (2.48 eV), Cu²⁺ 935.54 eV (1.86 eV), Cuⁿ⁺ 937.55 eV (2.48 eV) y Cuⁿ⁻ 930.61 eV (0.87 eV)] y [Cu¹⁺: 933.51 eV (2.48 eV), Cu²⁺ 935.59 eV (1.86 eV), Cuⁿ⁺ 937.61 eV (2.48 eV) y Cuⁿ⁻ 930.59 eV (0.83 eV)], la diferencia de los dobletes en cada uno de estos es: 19.84 eV y 19.82 eV (ver *Tabla 10*).

Tabla 10. Parámetros ajustados para el Cu 2p, que se aprecian en la Fig. 36 a, b y c. Los valores de incertidumbre calculados son: 3.7282×10^{-5} , 3.0625×10^{-5} y 3.6574×10^{-5} .

Dato	Pico	2p _{3/2} BE eV	2p _{1/2} BE eV	shake - up	Spin - Orbit Splitting	Peak Width FWHM	
				2p _{3/2} BE eV		Gaussian eV	Lorentzian eV
Espectro Experimental de Cu 2p de nanofibras de Oxido de cobre 700 °C	a ₀	933,36			-0,6	2.48 ^a	0,281
	a ₁	934,91			-0,6	2,36	0,281
	p ₀			941,19	-20,429	2,77	0,281
	p ₁			943,66	-18,909	2,25	0,281
	p ₂			941,91	-19,869	1,00	0,281
	a ₀		953,19		-0,6	2.48 ^a	0,477
	a ₁		955,21		-0,6	2,37	0,201
	Cu ²⁺	930.61			-19,81	0,87	0,270
	a ₀	933.48			-0,6	2.48 ^a	0,270
	a ₁	935,54			-0,6	1,86	0,270
Espectro Experimental de Cu 2p de nanofibras de CuO dopadas al 1,0% con Mn a 700 °C	a ₂	937,55			-0,6	2.48 ^a	0,270
	p ₀			940,44	-20,336	2,00	0,270
	p ₁			943,63	-19,020	1,76	0,270
	p ₂			942,22	-19,829	1,00	0,270
	a ₀		953,32		-0,6	2.48 ^a	0,514
	a ₁		955,57		-0,6	2,00	0,059
	a ₂		958,32		-0,6	2.48 ^a	0,514
	Cu ²⁺	930.59			-19,79	0,83	0,270
	a ₀	933.51			-0,6	2.48 ^a	0,270
	a ₁	935.59			-0,6	1,86	0,270
Espectro Experimental de Cu 2p de nanofibras de CuO dopadas al 2,5% con Mn a 700 °C	a ₂	937.61			-0,6	2.48 ^a	0,270
	p ₀			940,39	-20,325	2,00	0,270
	p ₁			943,58	-19,025	1,76	0,270
	p ₂			942,18	-19,835	1,00	0,270
	a ₀		953,28		-0,6	2.48 ^a	0,514
	a ₁		955,61		-0,6	2,00	0,059
	a ₂		958,35		-0,6	2.48 ^a	0,514

^ase denotan los valores calculados para el background empleando un calculo tipo shirley - VSCS ($k_{SVSC} = 0.03118 \text{ eV}^{-1}$, $k_{SVSC} = 0.02582 \text{ eV}^{-1}$ y $k_{SVSC} = 0.03582 \text{ eV}^{-1}$) y background slope ($k_{slope} = 4.22 \times 10^{-4} \text{ eV}^{-2}$, $k_{slope} = 4.65 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-2}$ y $k_{slope} = 4.65 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-2}$).

En los espectros se plasman los valores de corrimiento energético debido a la oxidación, para el caso de la Fig. 35 - a los valores son similares a los reportados por N. Pauly, y colaboradores [20], donde se reportan el mismo número de picos y con valores de corrimientos similares al que se presenta. Para el caso de la Fig. 36 (b) y (c) presentan picos no esperados correspondientes a Cuⁿ⁺ y Cuⁿ⁻, el primero ha sido reportado en una energía similar a la que se presenta para nuestros espectros [21], [22], [23], [24], [25]. El pico Cuⁿ⁺ se justifica para las citas anteriores para otro tipo de nanoestructuras, siendo para nuestro material una especie no identificada, sin embargo no existen reportes para los picos que se presentan como Cuⁿ⁻.

Estos picos están asociados a fenómenos electrónicos, tal es el caso de cada una de las especies descritas anteriormente, sin embargo, cada pico (energía) tiene asociado un estado de oxidación. Estos estados de oxidación que se presentan tienen una configuración electrónica: Cu^{1+} ($3d^9 4s^2$), Cu^{2+} ($3d^8 4s^2$), Cu^{n+} ($3d^{8-(n+)} 4s^2$) [20], estos autores señalan que la estructura electrónica se ve afectada por los estados oxidativos, generando huecos los cuales son asociados a los picos que se generan en el satélite [20]. Sin embargo, tomando en cuenta dicha hipótesis de *Pauly y colaboradores* (2014) relacionan al fenómeno con una degeneración de estados electrónicos del Cu [17].

En nuestra investigación diferimos de estos autores, debido a que el material al ser calcinado a 700 °C y 450 °C, con una rampa de temperatura de 3 °C/min por 6 hr y 4 hr., respectivamente, se encontró que los fenómenos electrónicos de superficie generan más quimisorción en 700 °C que en 450 °C debido al número de picos presentes en los shake – up de nuestros espectros (ver Fig. 35 y Fig. 36), otro hallazgo que se encontró, es que a 700 °C hay más cantidad de oxígeno en los espectros de O 1s, y por tal motivo se asocia un pico Cu^{n+} , este pico no representa un cambio de fase, es un pico asociado a la generación huecos en la interacción que ocurre con los electrones de la banda de valencia y la banda de conducción [15]. Hay otro particular reconocimiento de los satélites 3/2 y 1/2 los cuales son originados a partir de la transferencia electrónica [20]. Este mecanismo se puede visualizar con los valores calculados para el Shirley que son asociados a las especies de interés. La atribución de las especies químicas descritas es demostrada a partir de la composición química.

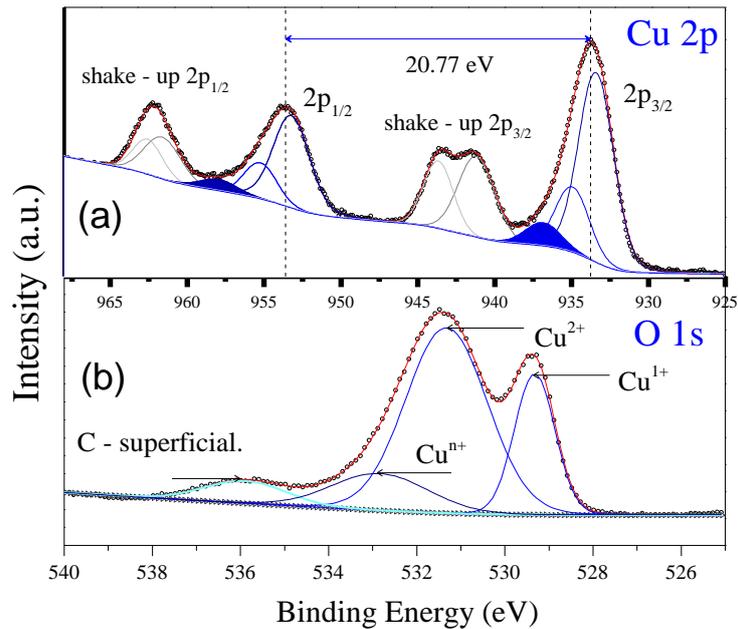


Fig. 35. Curvas de ajuste para el Cu 2p y O 1s para las nanofibras de CuO, puro. a) Representa los picos característicos 2p_{3/2} y 2p_{1/2}. b) espectro O 1s, donde se señalan los picos enlazados al Cu 2p.

Otros datos que se encontraron en la investigación son los valores calculados para el Background Shirley - VSCS y Background slope que se describieron en la *Tabla 10*. Resulta de interés que en dicho calculo el CuO puro y dopado al 1.0% y 2.5% de Mn, tenga una solubilidad homogénea con los componentes que se describe con el Background slope y finalmente el Background Shirley – VSCS describe la resonancia electrónica que se discutió para el caso de los metales de transición por A. Herrera – Gómez (2017) [26], [27].

Hay dos consideraciones importantes durante el ajuste, el valor del Shirley – SVSC y el estado electrónico final: el estado inicial del Cu (metálico) para el orbital del Cobre. Al oxidarse el Cu⁰ se obtendrán estados degenerados en el orbital L originándose así una ruptura, obteniendo así L_{2, 3}. Se presenta así un estado final para las nanoestructuras de estudio.

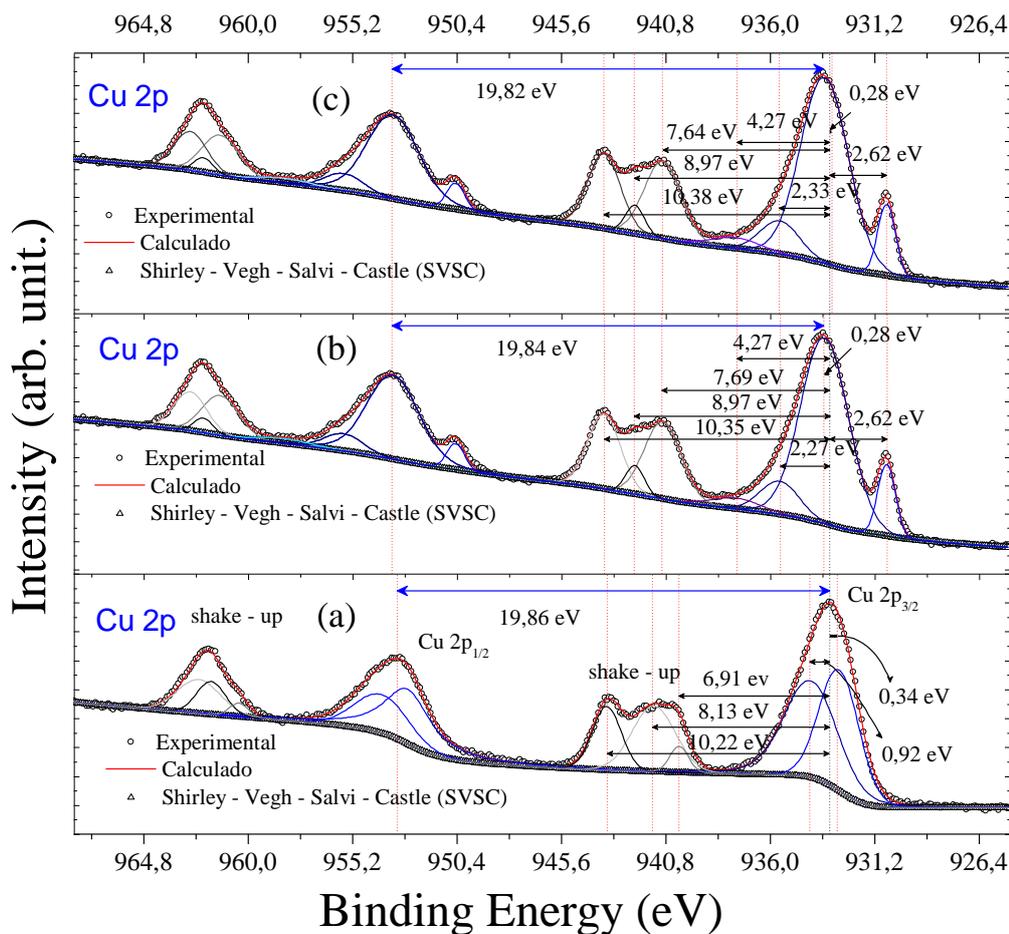


Fig. 36. Curvas de Ajuste de los espectros $Cu\ 2p_{3/2}$ y $Cu\ 2p_{1/2}$ calculados mediante el Software Analyzer [19]. El inciso (a) representa a las nanofibras de CuO , (b) nanofibras de CuO , dopadas al 1.0% de Mn y (c) nanofibras de CuO , dopadas al 2.5%.

Los ajustes presentados en las Fig. 35 y Fig. 36 muestran estados electrónicos que varían de acuerdo a la temperatura de calcinación en una atmósfera no controlada, en primer lugar el óxido de cobre con una temperatura de calcinación $700\ ^\circ C$ (Fig. 35) y otro con $450\ ^\circ C$, este último presentó en su morfología residuos de polímeros (Fig. 36 - a), sin embargo se puede observar en la Fig. 35 - a dos picos asociados al Cu^{1+} y Cu^{2+} , mientras que en el otro caso se encuentra un Cu^{3+} , el cual se encuentra actualmente en discusión debido a los pocos estudios realizados para nanoestructuras, J. P. Espinos., et al. (2002) [25] discute que las dimensiones del material son importantes para el estado final electrónico. Noelia Benito y Marcos Flores (2017) atribuyen una especie Cu^{x+} debido a

la mezcla de Cu –O y a los fenómenos electrónicos superficiales. *J. A Torres – Ochoa* (2017) estudió la composición química mediante el método MLM en una nanopelícula de CuO horneada a 300 °C en una atmosfera de oxígeno analizada in – situ mediante ARXPS determinando en su estequiometría Cu³⁺ no habiendo asociación alguna a las dimensiones del material [28].

Los anteriores estudios demuestran que para el caso de la Fig. 36 b y c que los picos alternos asociados al Cu¹⁺ pueden ser especies asociadas a un anión Cu¹⁻ debido a la posible sustitución del Mn, no existe reporte alguno para dicha atribución, sin embargo, en trabajos con Mn muestran que los posibles estados oxidativos son Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺ [29], en nuestros resultados del modelo propuesto se tomaron en cuenta dichos estados oxidativos (ver *Tabla 12* y Fig. 37).

1.2 Ajuste de picos Mn 2p.

La Fig. 37 muestra los picos obtenidos por XPS de Mn 2p_{3/2} y Mn 2p_{1/2} para el caso del CuO, dopados con Mn (II) al 1.0%, 2.5% y 10.0%. Se tomó como pico de referencia al MnO_x/Mn centrándose en 641.22 eV con una diferencia de +/-0.12 en comparación al valor presentado en la NIST de 641.10 eV [30].

Los ajustes de los espectros Mn 2p se realizaron mediante la teoría de método de bloques, éste ayuda a relacionar los óxidos y subóxidos del material a partir de la correlación de la intensidad de los picos, en los picos obtenidos las especies negativas resultaron de interés debido a que no existe reporte alguno en el cual se relacione el efecto electrónico del dopante con respecto al óxido de cobre (II) y/o subóxidos [18], este método es novedoso para nuestro ajuste, debido a que resulta particular para cada pico obtenido. El estudio de los óxidos y subóxidos que se presentan en los espectros Mn 2p a

través de la energía de enlace y FWHM, siendo este último calculado a través de los ajustes del software AAnalyzer [19], se tienen valores: Fig. 37 – a, [Mn^{2+} : 638.37 eV (2.32 eV), Mn^{3+} 641.22 eV (2.32 eV), Mn^{4+} 642.56 (2.32 eV)], dicho ajuste tiene en los picos mostrados una diferencia en sus dobletes $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de 7.21 eV. Para el caso de Fig. 37 – b y c se obtuvo a través de la energía de enlace y FWHM: [Mn^{2+} : 638.94 eV (2.32 eV), Mn^{3+} 641.22 eV (2.32 eV), Mn^{4+} 642.96 (2.32 eV)] y [Mn^{2+} : 641.22 eV (2.32 eV), Mn^{3+} 642.57 eV (2.32 eV), Mn^{4+} 644.58 (2.32 eV) y Mn^{n} 637.59 eV (0.83 eV)], la diferencia de los dobletes en cada uno de estos es: 7.21 eV y 11.96 eV (ver *Tabla 10*).

Se tomó en cuenta un espectro de CuO, dopado al 10% con Mn (II) debido a los fenómenos presentes, así como también a la obtención de la especie Mn^{n} el cual es un indicativo de la sustitución del Mn por el Cu en la estructura cristalina del material de estudio.

Se puede observar en los tres espectros de Mn 2p que al incrementar el porcentaje de dopaje existe más quimisorción debido a la intensidad del satélite (shake – up) o bien, el incremento de iones O^{2-} parece estar relacionado con el incremento de huecos que se relaciona con el incremento del gap en los estudios de propiedades ópticas debido a la compensación de cargas de Mn y Cu [21].

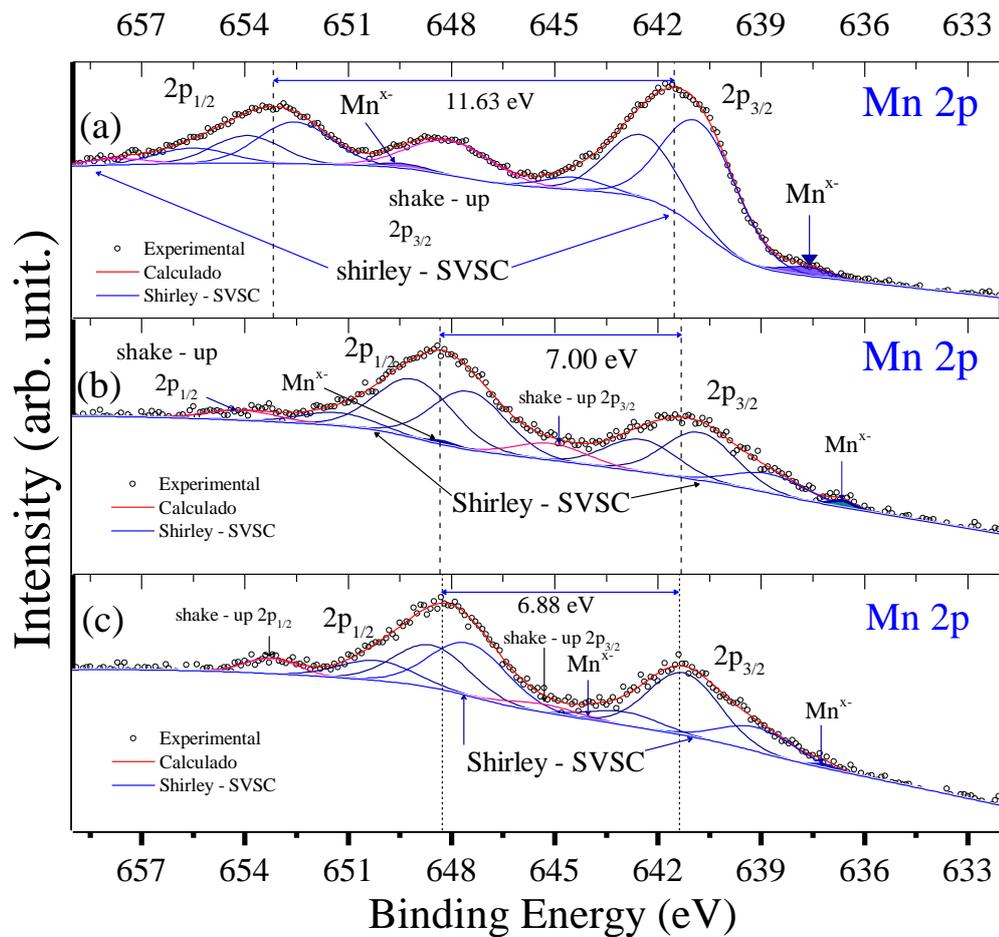


Fig. 37. Curvas de Ajuste de los espectros Mn 2p_{3/2} y Mn 2p_{1/2} calculados mediante el Software Analyzer [19]. El inciso (a) representa al pico Mn 2p dopado al 10% de Mn (II) (b) representa al pico Mn 2p al 2.5% de Mn (II) y (c) representa al pico Mn 2p dopadas al 1.0% de Mn (II).

El Shirley - SVSC calculado mediante el método de bloques [18] es de 0.09eV^{-1} y un $K_{\text{slope}} = 3.45 \times 10^{-4} \text{ eV}^{-2}$. Estos valores fueron ajustados para los tres espectros de Mn 2p mediante el método anterior. La Fig. 37, describe notoriamente para el inciso (a) una notoria separación del orbital 2p_{3/2} y 2p_{1/2} esto se asocia a la cantidad del acetato de Manganeso (II)* 4H₂O al 10%, este espectro por las características mencionadas se asocia a un óxido de Mn e interfaces Mn₂O₃ el cual se asoció al desdoblamiento de los orbitales 2p_{3/2} y 2p_{1/2} [31]. Para los casos de los incisos (b) y (c) el valor es menor al anterior (1.0% y 2.5% de Acetato de Mn (II)* 4H₂O) (ver Tabla 11). Estos datos arrojan la interacción electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción, A. Herrera – Gómez (2017)

[27]. Los espectros Cu 2p y Mn 2p tienen interacciones electrónicas importantes en la formación de CuO, Cu₂O, Cu₂O₃, Cu_{1-x}Mn_xO₂ (diferentes estados de oxidación), MnO_x/Mn, esto se discutirá más adelante.

Tabla 11. Parámetros ajustados para el Mn 2p dopado al 10%, 2.5% y 1.0%, que se aprecian en la Fig. 365 a, b y c. Los valores de incertidumbre calculados son: 4.05987×10^{-5} , 3.06967×10^{-5} y 4.02732×10^{-5} .

Parámetros empleados para el ajuste de Mn 2p. Incertidumbres calculadas 4.05987×10^{-5} , 3.06967×10^{-5} y 4.02732×10^{-5}							
Data	Peak	2p _{3/2}	2p _{1/2}	shake - up	Spin - Orbit Splitting	Peak Width FWHM	
		BE eV	BE eV	2p _{3/2} BE eV		Gaussian eV	Lorentzian eV
Espectro del orbital Mn 2p para nanofibras de oxido de cobre calcinadas a 700 °C dopadas al 10.0%	a ₀	640,85			-0,6	2,42	0,042
	a ₁	642,72			-0,6	2,42	0,042
	a ₂	644,76			-0,6	2,42	0,042
	p ₀			647,72	-0,6	3,25	0,085
	a ₀		652,55		-0,6	2,52	0,042
	a ₁		654,03		-0,6	2,42	0,042
	a ₂		655,58		-0,6	2,42	0,042
	Mn ^{x-}	637,6			-11,76	1,82	0,085
Espectro del orbital Mn 2p para nanofibras de oxido de cobre calcinadas a 700 °C dopadas al 2.5%	a ₀	638,74			-0,6	2,42	0,042
	a ₁	640,8			-0,6	2,42	0,042
	a ₂	642,59			-0,6	2,42	0,042
	p ₀			645,08	-0,6	2,42	0,085
	a ₀		649,05		-0,6	2,52	0,042
	a ₁		651,28		-0,6	2,42	0,042
	a ₂		647,50		-0,6	2,42	0,042
	Mn ^{x-}	636,63			-6,78	0,77	0,085
Espectro del orbital Mn 2p para nanofibras de oxido de cobre calcinadas a 700 °C dopadas al 1.0%	a ₀	639,10			-0,6	2,42	0,042
	a ₁	641,25			-0,6	2,42	0,042
	a ₂	642,95			-0,6	2,42	0,042
	p ₀			645,32	-0,6	2,42	0,085
	a ₀		647,47		-0,6	2,52	0,042
	a ₁		650,18		-0,6	2,42	0,042
	a ₂		648,58		-0,6	2,42	0,042
	Mn ^{x-}	637,17			-6,69	0,8	0,085

Nota: el valor de la combinación del background tipo SVSC ($k_{SVSC} = 0.0915407 \text{ eV}^{-1}$) y slope ($k_{slope} = 3.28 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-2}$) se ajustaron de igual forma para los tres espectros estudiados.

El proceso de fotoemisión y el ajuste de los picos menciona el autor Herrera – Gómez A. en su artículo “The Peak – Shirley Background” [26], [32], [33], menciona que la evaluación de ajuste se ve afectada por los parámetros a los cuales se corrieron experimentalmente y que se optimizan por el factor k de la ecuación que propone en dicho artículo, el significado del ajuste es relevante físicamente debido a que se trata de los

fotoelectrones que son detectados en forma inelásticos debido a la interacción de éstos con las nanoestructuras del CuO, puro y dopadas con Mn.

1.3 Ajuste de picos O 1s.

Los picos de O 1s nos arrojaron datos importantes, tanto para la relación de éstos con el Cu 2p, y la homogeneidad de nuestros materiales de investigación. A continuación se presentan los picos para cada espectro relacionado con el Cu 2p y Mn 2p.

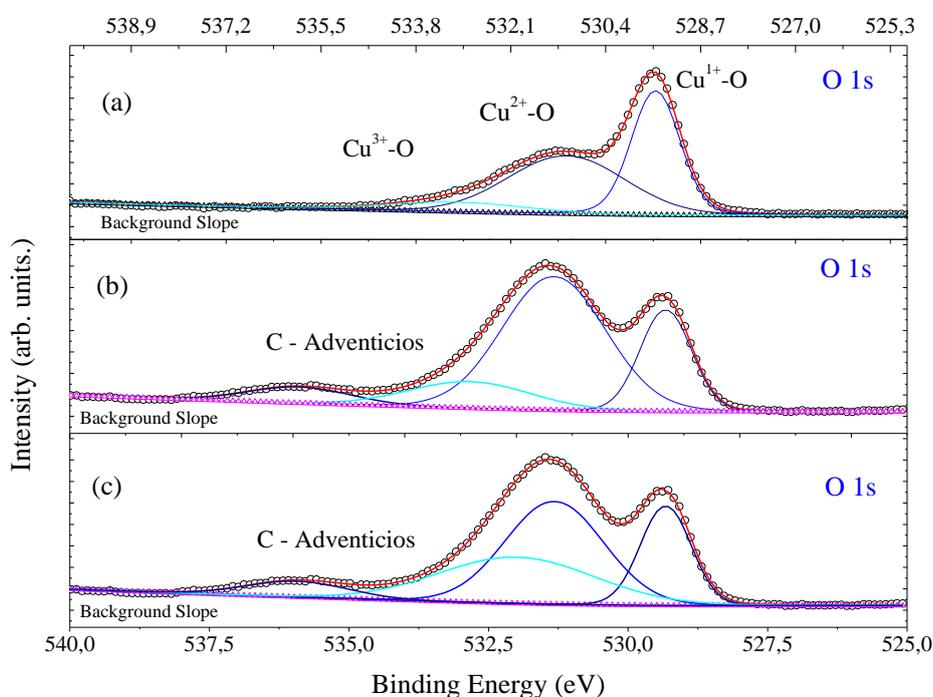


Fig. 38. Curvas de ajuste para el O 1s analizados mediante el software AAnalyzer. a) corresponde el O 1s al Cu 2p de nanofibras de CuO, puro. b) pico O 1s para las nanofibras de CuO, dopadas al 2.5% y c) pico O 1s para las nanofibras de CuO, dopadas al 1.0%.

A partir del procesamiento de síntesis de nuestro material CuO mediante el método de electrospinning, se espera que de acuerdo a los gramos utilizados de acetato de cobre en el polímero PVA presente una relación (1:1; CuO). Esto queda confirmado en el espectro de la Fig. 36, debido a la correspondencia del número de picos de O 1s y Cu 2p. La composición obtenida usando la Ecuación (3) es Cu₂O_{0.88}, Cu₁O_{1.73} y Cu₂O_{3.26}

donde n^+ corresponde a los estados oxidativos del Cu propuestos. En la Fig. 39, se muestra el espesor obtenido para el C Adventicios es 1.6 nm, el resto corresponde al bulk de CuO. Es notable que se obtuvo la estequiometría esperada, y con exceso de oxígeno, debido a que se realizó la calcinación en una atmósfera no controlada, el modelo MLM[34] es exacto para nuestro procesamiento, Background y ajuste de datos es exacto siendo no recomendado por el autor A. Herrera – Gómez debido al tipo de material ya que no es plano.

Se emplearon las incertidumbres sobre las intensidades máximas para evaluar dicha composición. Las incertidumbres en la sección transversal fotoeléctrica están presentes, es por eso que el modelo propuesto se tiene una certidumbre total debido a los factores empleados para calcularlo.

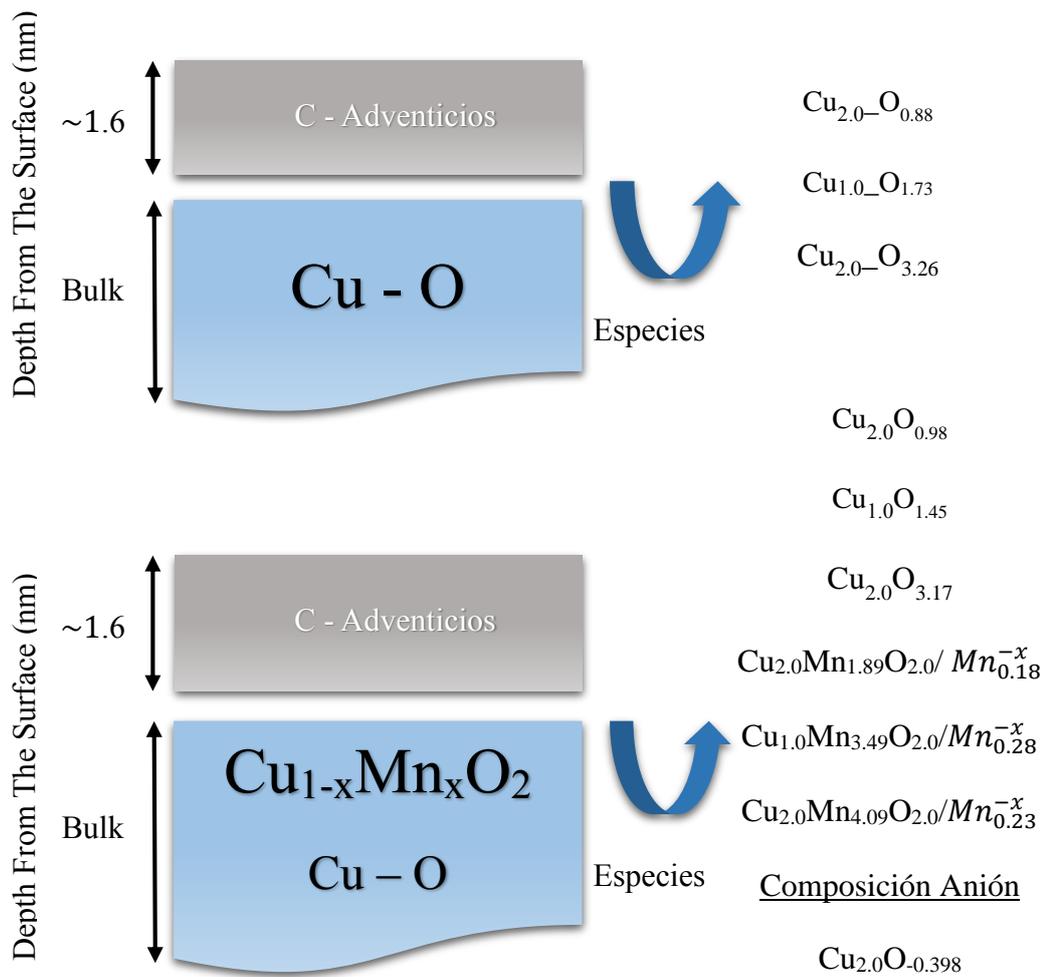


Fig. 39. Modelo hipotético para determinar la composición química de las nanofibras de CuO puro, y dopado con Mn determinados mediante el método MLM [34].

El modelo MLM [11] no es el ideal para las nanofibras, A. G. Shard, et al (2009) propone un modelo XPS topofactor el cual queda definido como la relación del grosor superficial de la capa superior al espesor aparente de la capa superior, llevando así al autor a construir un modelo de capa plana, sugiere que para el caso de las nanofibras se utilice un modelo cilíndrico con un topofactor útil de 0.79. Los topofactores son útiles para muestras macroscópicas y microscópicas menciona dicho autor.

Se tomaron en cuenta dos consideraciones para el uso de topofactores: primero, la longitud de atenuación de rayos X en la muestra, que es típicamente del orden micrométrico, y en segundo lugar, la longitud de atenuación de electrones (EAL), que es

del orden de nanómetros. Uno de los retos que se proponen en este modelo es calcular el radio de las nanofibras, el rango que se proponen es menor a 100 nm. Se sugiere que el modelo propuesto para calcular dicho radio para las nanofibras sea [35]:

$$\text{Ecuación (8)} \quad \frac{I_0/I_0^\infty}{I_s/I_s^\infty} = \frac{\iint 1 - \exp(-a)(1 - \exp(-2Cb)(1 - \exp(-a)))dA}{\iint \exp(-Ba)(1 - \exp(-2BCb))dA}$$

Donde I_0 es la intensidad de la señal de XPS, I_s es la intensidad del sustrato, I_0^∞ la intensidad de XPS de la capa superior de la muestra, I_s^∞ la intensidad de XPS de la capa superior de la muestra infinitamente pura. Los dos últimos valores generalmente se estiman a partir de los factores de sensibilidad instrumental. B es la relación de las longitudes de atenuación efectivas entre la superposición y los electrones del sustrato dentro del material de la superposición. C es la relación de las longitudes de atenuación efectivas entre la capa superior y los materiales del sustrato para los electrones superpuestos. Además de las suposiciones dadas, se propone que la longitud de atenuación efectiva para los electrones del sustrato dentro del sustrato es dada por (L / BC) . Por lo tanto en nuestro modelo proponemos el uso de aproximaciones Compson [36].

Tabla 12. Cálculo de composición Química para nanofibras de CuO, puro y dopado con Mn empleando topofactores.

Especie	EAL	X_0	S_0	I_0/I_s	propuesta de estado oxidativo
Cu ¹⁺	0,79	2	1	1,58	Cu ₂ O _{1,24}
Cu ²⁺	0,79	3	2	1,185	Cu ₁ O _{1,58}
Cu ³⁺	0,79	4	3	1,053333	Cu ₂ O _{3,72}
Mn ²⁺	0,79	2		0,79	Cu ₂ Mn _{1,28} O _{1,58} /Mn ₂ O _{1,58}
Mn ³⁺	0,79	2		1,053333	Cu ₁ Mn _{3,15} O _{2,105} /Mn ₂ O _{1,185}
Mn ⁴⁺	0,79	2		1,185	Cu ₂ Mn _{4,74} O _{2,37} /Mn ₂ O _{1,58}
Mn ¹⁻	0,79	-1		-0,395	

Los datos calculados están tomados de un Thicogram for film thickness measurement [36]. S_0 representa los estados oxidativos propuestos de oxígeno. La relación experimental CuO 1:1, el dopaje representa el 1,0%, 2,5%, respecto al Cu.

En el cálculo empleado mediante el método de topofactores se obtuvieron estados oxidativos que sugieren interfaces específicamente para las nanofibras dopadas, la composición calculada muestra excesos de oxígeno como es el caso del método MLM (ver Fig. 39 y Fig. 40).

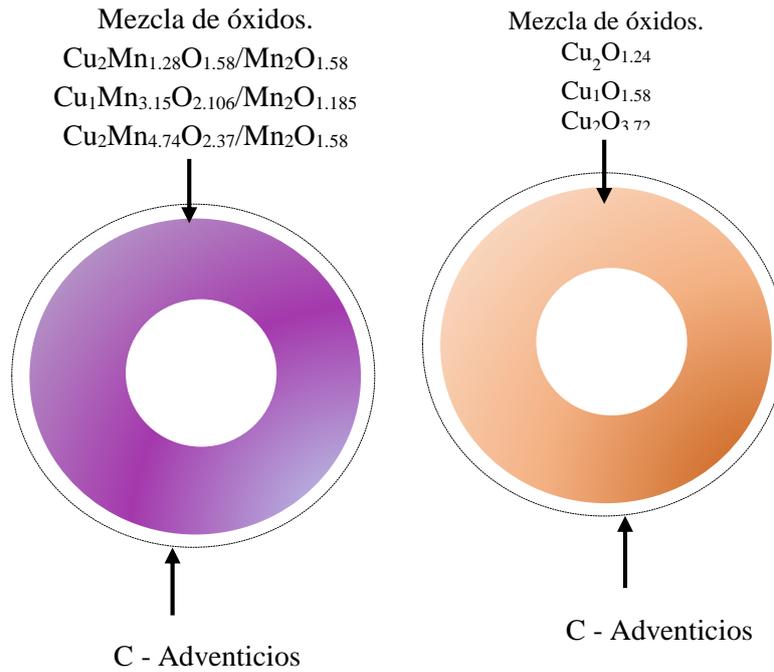


Fig. 40. Modelo cilíndrico para las nanofibras de CuO, puro y dopado con Mn utilizando el método de Compson mediante topofactores.

EELS (Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones).

1.1 Región de bajas energías.

Para el análisis de la región de bajas energías se eliminó previamente el pico elástico y la dispersión múltiple mediante un proceso de deconvolución con el método de Fourier – Long.

Los espectros de bajas energías analizados muestran en la región $Im\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)$, $Re\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$, los cuales son planteados de un modelo semi clásico que se describe en la Ecuación (9):

$$\text{Ecuación (9)} I = \frac{I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} Im \left[-\frac{I}{\varepsilon(q.E)} \ln \left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 \right] \right]$$

Donde I, se refiere a la Intensidad, I_0 se define como la Intensidad final, t es el espesor de la muestra, π es una constante, a_0 es el radio de Bohr, m_0 masa del electrón a velocidades relativistas, v^2 velocidad del electrón, $\left(\frac{\beta}{\theta_e}\right)$ define el ángulo de detección de los electrones, de las cuales se tienen aproximaciones por el trabajo realizado en el TEM CM 200:

Tabla 13. Datos asociados al electrón a diferentes voltajes de operación en el TEM CM – 200.

Voltaje de aceleración (kV)	Longitud de onda (relativista) nm	Masa x m_0	Velocidad C x 10^8 m/s
100	0.00370	1.196	1.644
120	0.00335	1.235	1.759
200	0.00251	1.391	2.086

Para los materiales estudiados se puede observar en los gráficos de las figuras: Fig. 41 a Fig. 44 la aplicación del modelo semi clásico para el caso de los incisos c y d. para los incisos a y b se muestra el pico elástico, plasmón volumétrico y bordes de ionización $M 2, 3$ característico del CuO, puro.

En las Fig. 41– 44 se muestran los gráficos asociados a los espectros de bajas energías caracterizados a 200 kV de los cuales fueron obtenidos las funciones dieléctricas (función real e imaginaria) que se obtuvieron mediante un análisis por las funciones

Kramers – Kronig. Durante el procesamiento se localizaron los plasmones de volumen y el borde del Cu M 2, 3. Previamente se realizó la revisión del pico elástico mediante cómputo, luego se realizó una deconvolución y se analizó dicho borde para obtener las funciones mencionadas.

El análisis plantea la formación de otros picos a parte de los antes mencionados a los plasmones y bordes de Ionización (para este caso M 2,3), es que el resto de picos pudieran estar relacionados con la energía de picos interbandas. La función dieléctrica en su función real está relacionado al problema anterior, y es por eso que aquí se plantea que estos picos están relacionados al pico de 0.96 eV para el caso de la Fig. 41- d, el cual está asociado al orbital 2p (transición electrónica que se muestra en la densidad de estados (DOS)- ver Fig. 45).

En la *Tabla 14* se desglosa la información adquirida por los materiales de CuO, puro y dopado con Mn mediante la caracterización EELS.

Tabla 14. Contribuciones Plasmónica de volumen y bulto (función dieléctrica imaginaria), corrimientos del borde de Ionización M 2, 3 para los bordes de baja energía – EELS.

Material	^a Compute Thickness	FHMW	ω_v (Plasmón de volumen) eV	M 2, 3 (eV)	ω_p (plasmón de bulto) eV
CuO	0.33	0.48	21.53	72.04	$0.97^1 - 1.80^2 - 2.38^3$
Cu _{1-x} Mn _x O ₂ 1.0%	0.51	0.32	20.52	53.92	$0.99^1 - 1.39^2 - 2.70^3$
Cu _{1-x} Mn _x O ₂ 2.5%	0.31	0.42	19.54	n.i	1.60 ¹
Cu _{1-x} Mn _x O ₂ 10%	0.21	0.32	24.54	45.88	1.21 ¹

^{1, 2, 3} número de picos asociados al plasmón de bulto, que están relacionados a las Figuras 49 - 52. **n.i** no se encontró el borde M 2, 3. El cálculo empleado para determinar **FHMW**, se midió la altura media del pico elástico entre x_1 y x_2 .

^a procesamiento de pico elástico en el software Micrograf Digital Versión 1.71. 8 Gatan In. Los ángulos de colección y semi – ángulo para la obtención de los picos elásticos fue de 10.0 mrad y 2.0 mrad.

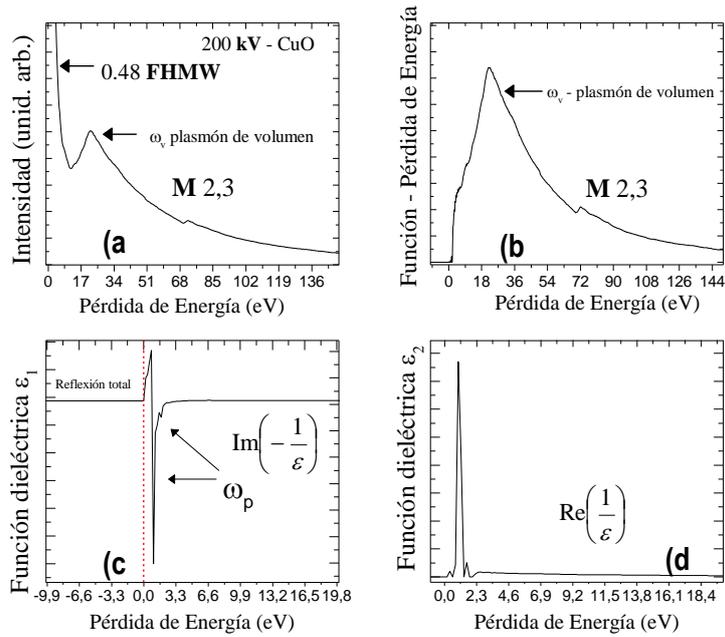


Fig. 41. Se presenta las funciones dieléctricas de los materiales de CuO, puro procesados mediante el software Micrograf Digital a partir de un modelo semi-cuántico, el grosor de la muestra es de 40 nm aproximadamente calculada mediante la función Kramer – Kronig. (a) Representa el pico elástico con una resolución de 0.48 FWHM (b) Representa la función pérdida. (c) función dieléctrica Imaginaria, (d) función real.

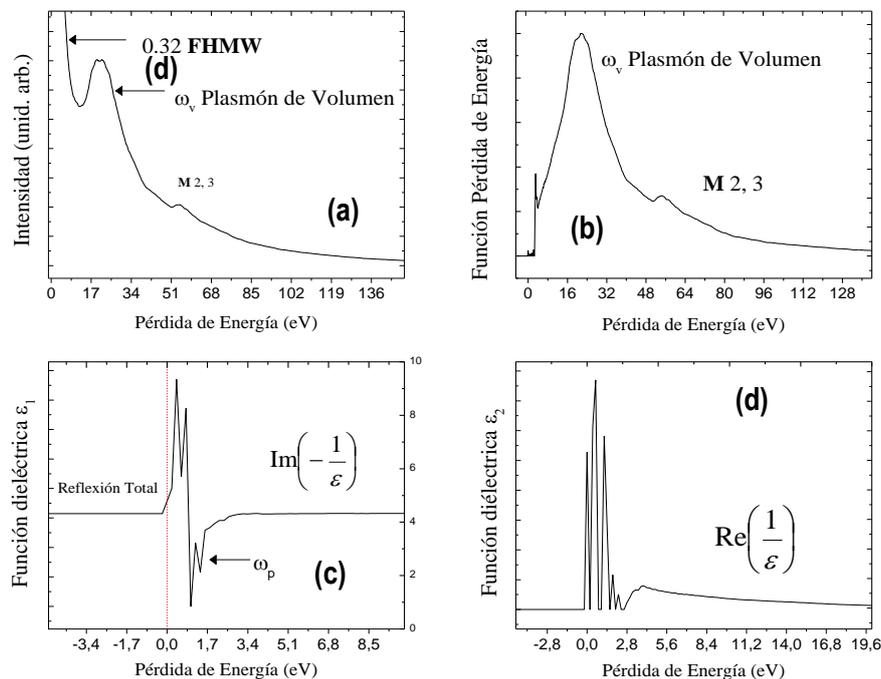


Fig. 42. Se presenta las funciones dieléctricas de los materiales de CuO, dopado al 2.5% procesados mediante el software Micrograf Digital a partir de un modelo semi-cuántico, el grosor de la muestra es de 20 nm aproximadamente calculada mediante la función Kramer – Kronig. (a) Representa el pico elástico con una resolución de 0.32 FWHM (b) Representa la función pérdida. (c) función dieléctrica Imaginaria, (d) función real.

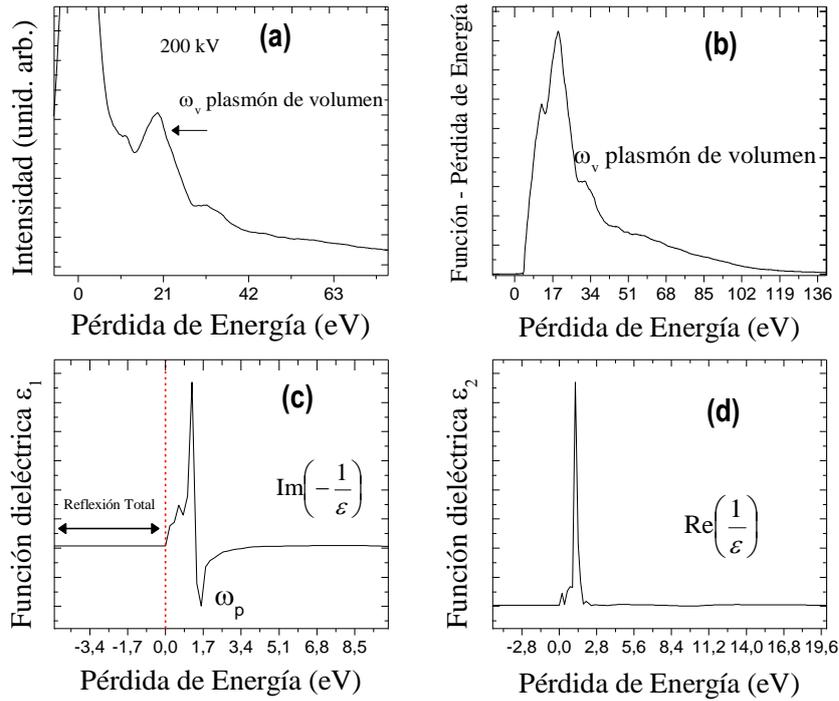


Fig. 43. Se presenta las funciones dieléctricas de los materiales de CuO, dopado al 1.0% procesados mediante el software Micrograf Digital a partir de un modelo semi-cuántico, el grosor de la muestra es de 32 nm aproximadamente calculada mediante la función Kramer – Kronig. (a) Representa el pico elástico con una resolución de 0.42 FHMW (b) Representa la función pérdida. (c) función dieléctrica Imaginaria, (d) función real.

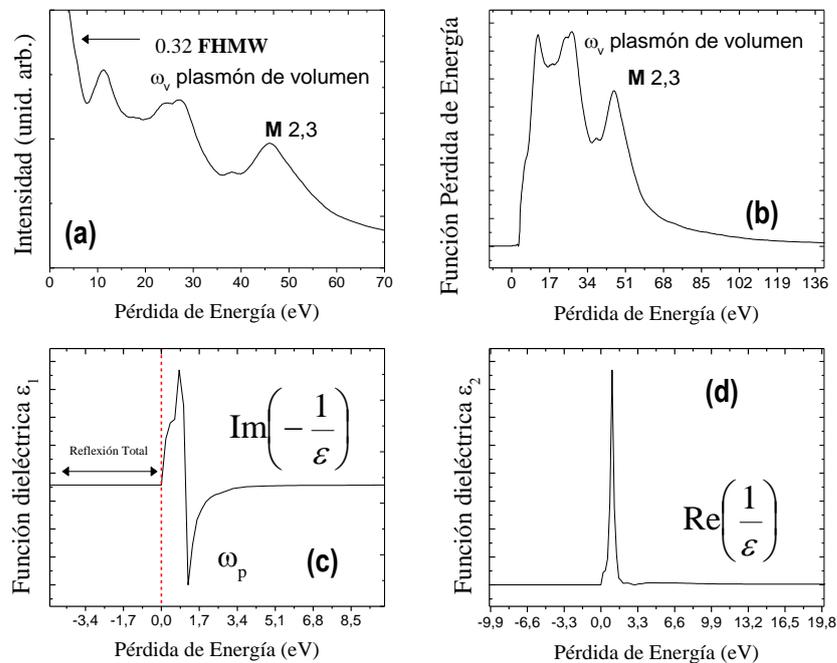


Fig. 44. Se presenta las funciones dieléctricas de los materiales de CuO, dopado al 10.0% procesados mediante el software Micrograf Digital a partir de un modelo semi-cuántico, el grosor de la muestra es de 10 nm aproximadamente calculada mediante la función Kramer – Kronig. (a) Representa el pico elástico con una resolución de 0.32 FHMW (b) Representa la función pérdida. (c) función dieléctrica Imaginaria, (d) función real.

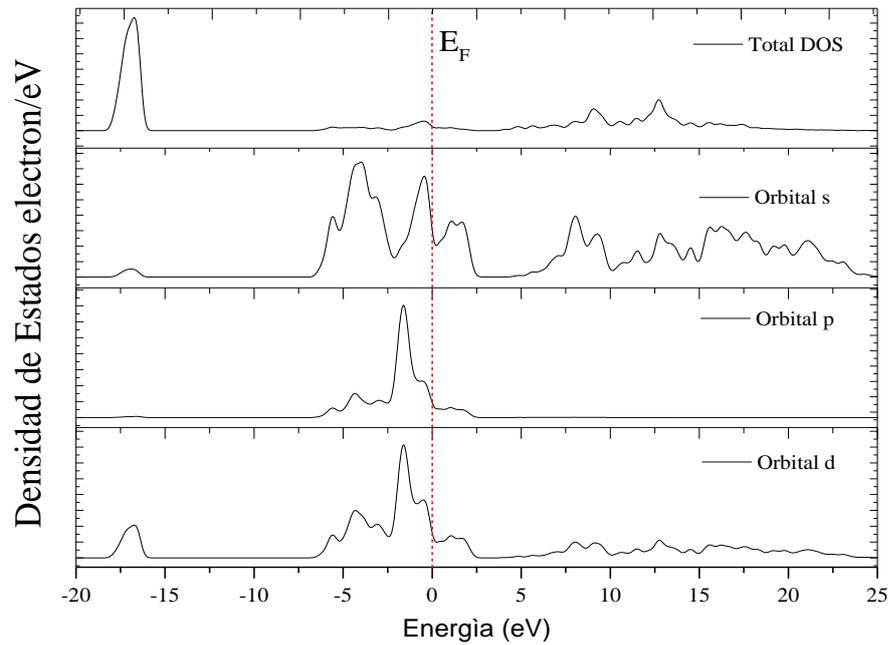


Fig. 45. Densidad de Estados para el CuO. Se describen: la DOS total y sus parciales para los orbitales s, p y d.

La Fig. 45 muestra los orbitales para el CuO, en el cual puede apreciarse que existe un band gap de 1.45 eV, además existe para los orbitales O (p) y Cu (d) [37] una hibridación, dicho resultado del modelo presentado a través de la DOS presenta la misma propiedad a la descrita. Este mecanismo está relacionado con la estabilidad de la fase CuO debido a la interacción electrostática que existe en el Oxígeno [37].

Capítulo 5: Conclusiones.

Se sintetizaron satisfactoriamente las nanofibras de CuO, puro y dopadas con Mn, a través del método de electrospinning.

La morfología estudiada mediante MEB presento un arreglo de collar y una composición de CuO, puro y dopado con una relación 1:1 analizada mediante EDS.

El estudio de morfología por MET permitió observar detalladamente el arreglo nanoestructural de las nanofibras de estudio.

La caracterización de XPS y el análisis por el software AAnalyzer permitió encontrar tres estados oxidativos en los bordes de Cu2p Cu^{1+} , Cu^{2+} , Cu^{3+} los cuales fueron corroborados en la literatura [22], [28], [38]. Para el CuO, dopado con Mn, el borde presentó los mismos estados oxidativos al CuO, puro y un anión Cu^{1-} .

El análisis MLM [34] para las nanofibras de CuO, puro tratadas térmicamente a 700 °C en una atmósfera no controlada, la estequiometria obtenida fue: $\text{Cu}_2\text{O}_{0.88}$, $\text{Cu}_{1.0}\text{O}_{1.73}$ y $\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{3.26}$. En las nanofibras de CuO, dopadas con Mn tratadas térmicamente a 700 °C en una atmósfera no controlada, la estequiometria obtenida es: $\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{0.98}$, $\text{Cu}_{1.0}\text{O}_{1.45}$, $\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{3.17}$, $\text{Cu}_{2.0}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_{2.0}/\text{Mn}_{0.18}^{-x}$, $\text{Cu}_{1.0}\text{Mn}_{3.49}\text{O}_{2.0}/\text{Mn}_{0.28}^{-x}$, $\text{Cu}_{2.0}\text{Mn}_{4.09}\text{O}_{2.0}/\text{Mn}_{0.23}^{-x}$, y la Composición del anión propuesto es: $\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{0.398}^{-}$.

$\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{0.398}^{-}$ Estos últimos datos sugiere que mediante este método se obtienen interfaces de MnO, también dicho análisis sugiere que las nanofibras tienen una mezcla de óxidos lo cual hace complejo este estudio, sin embargo, el método MLM permitió determinar la composición química del Cu^{1-} que se propuso en la Fig. 36. Otro análisis fue empleando topofactores y suponiendo una geometría cilíndrica, A. G. Shard (2009)[35] sugiere un EAL de 0.79 el cual se empleó para determinar la composición química de las nanofibras de CuO, puro obteniéndose: $\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{1.24}$, $\text{Cu}_{1.0}\text{O}_{1.58}$, $\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{3.72}$.

Para las nanofibras dopadas se obtuvo: $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1.28}\text{O}_{1.58}/\text{Mn}_{2.0}\text{O}_{1.58}$, $\text{Cu}_{1.0}\text{Mn}_{3.15}\text{O}_{2.106}/\text{Mn}_{2.0}\text{O}_{1.185}$, $\text{Cu}_{2.0}\text{Mn}_{4.74}\text{O}_{2.37}/\text{Mn}_{2.0}\text{O}_{1.58}$.

Los satélites de las ramas ($j=3/2$ y $j=1/2$) de los espectros obtenidos para el CuO, puro muestran que no existe relación con los bordes de Cu, se asocia dicho fenómeno al tratamiento térmico para la obtención de las nanofibras y los cambios en la estructura electrónica que sugieren dichos picos.

Las nanofibras de CuO, puro y dopado presentan excesos de oxígeno para ambos métodos. Se proponen dos composiciones para el CuO dopado con Mn debido al método empleado y las condiciones de calcinación. Ambas composiciones presentan una mezcla de óxidos.

El análisis por EELS no permitió el estudio para obtener las regiones de alta energía de las nanofibras debido al posible magnetismo que presenta dicho material. Se obtuvieron las regiones de baja energía y con esto, se estudiaron las propiedades dieléctricas, los cambios plasmónicos y las regiones de interbandas.

El estudio por MicroRaman presentó estados oxidativos de Cu^{1+} , Cu^{2+} y Cu^{3+} , siendo esta última especie alterna al estudio de XPS [23].

Y. Wang (2016) [39], sugiere que la formación de los satélites del Cu2p son los huecos del O – p del CuO.

El estudio de DOS presenta una hibridación en los orbitales p y d, el cual se relacionó con la función dieléctrica (función real) en las interbandas que presentan en las *Fig. 41 a Fig. 44*.

Literatura Citada.

- [1] Wyckoff R. W. G., “CuO,” *Intersci. Publ. New York, New York, Cryst. Struct. 1*, vol. 1, pp. 85–237, 1963.
- [2] M. F. Al-Kuhaili, “Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O),” *Vacuum*, 2008.
- [3] L. M. Duque Sánchez, L. Rodríguez, and M. López, “ELECTROSPINNING: LA ERA DE LAS NANOFIBRAS,” *Rev. Iberoam. Polímeros Vol. Iber. Polímeros*, vol. 14, no. 141, pp. 10–27, 2014.
- [4] B. Gangaja, S. Chandrasekharan, S. Vadukumpully, S. V. Nair, and D. Santhanagopalan, “Surface chemical analysis of CuO nanofiber composite electrodes at different stages of lithiation/delithiation,” *J. Power Sources*, vol. 340, pp. 356–364, 2017.
- [5] H. Wu, D. Lin, and W. Pan, “Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers Synthesis of well-ordered CuO nanofibers by a self-catalytic growth mechanism Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers,” *Cit. Appl. Phys. Lett. Appl. Phys. Lett. J. Appl. Phys. J. Appl. Phys. Appl. Phys. Rev. J. Appl. Phys. Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 10, pp. 133125–1173, 2006.
- [6] D. Tahir and S. Tougaard, “Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, 2012.
- [7] N. Sharma, A. Gaur, and R. K. Kotnala, “Signature of weak ferroelectricity and ferromagnetism in Mn doped CuO nanostructures,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 377, pp. 183–189, Mar. 2015.
- [8] H. Wu, W. Pan, D. Lin, and H. Li, “Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 1, no. 1, pp. 2–23, 2012.
- [9] J. F. Moulder William F Stickle Peter E and S. D. Kennetlf Bomben, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy AReference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data.”
- [10] “NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database Main Search Menu.” [Online]. Available: https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx.

[Accessed: 10-Oct-2017].

- [11] D. Cabrera-German, G. Gomez-Sosa, and A. Herrera-Gomez, "Accurate peak fitting and subsequent quantitative composition analysis of the spectrum of Co 2p obtained with Al K α radiation: I: cobalt spinel," *Surf. Interface Anal.*, vol. 48, no. 5, pp. 252–256, 2016.
- [12] M. Bravo Sanchez, J. A. Huerta-Ruelas, D. Cabrera-German, and A. Herrera-Gomez, "Composition assessment of ferric oxide by accurate peak fitting of the Fe 2p photoemission spectrum," *Surf. Interface Anal.*, no. July 2016, pp. 253–260, 2016.
- [13] P. D. F. Pola Albores José Francisco, Miki Yoshida Mario, "Síntesis y caracterización de óxidos de cobre sobre ZnO nanoestructurados para sensado de gases," 2012.
- [14] Z. X. S. J.F. Xu, W. Ji, "Raman spectra of CuO nanocrystals.," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 30, pp. 413–415, 1999.
- [15] L. Debbichi, M. C. Marco De Lucas, J. F. Pierson, and P. Krü, "Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy."
- [16] K. B. Gauzzi A., Mathieu H.J., James J.H., "CuO," *Vacuum*, vol. 41, p. 870, 1990.
- [17] J. Ghijsen *et al.*, "Electronic structure of Cu₂O and CuO," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 16, 1988.
- [18] P. P. Alberto Herrera - Gomez, Francisco - Servando Aguirre - Tostado, "Formation of Si¹⁺ in the early stages of the oxidation of the Si [001] 2 x 1 surfaces," *Vacuum Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 34, no. 020601, pp. 1–4, 2016.
- [19] A. Herrera-Gómez, "RDATAA.COM," 2015.
- [20] N. Pauly, S. Tougaard, and F. Yubero, "Determination of the Cu 2p primary excitation spectra for Cu, Cu₂O and CuO," *Surf. Sci.*, vol. 620, pp. 17–22, Feb. 2014.
- [21] V. B. A.S. Aiswarya Raj, "Nanostructured CuO: Facile synthesis, optical absorption and defect dependent electrical conductivity," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 68, pp. 38–47, 2017.
- [22] G. Martínez-Saucedo, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, A. Mendoza-Galván, and O. Z. Ángel, "Cuprous oxide thin films obtained by dip-coating method using rapid thermal annealing treatments," *Mater. Sci. Semicond. Process.*,

- vol. 68, no. June, pp. 133–139, 2017.
- [23] L. Wang, H. Wu, S. R. Desai, and L. Lou, “Electronic structure of small copper oxide clusters: From Cu₂O to Cu₂O₄,” *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 12, pp. 8028–8031, 1996.
- [24] M. F. Noelia Benito, “Evidence of Mixed Oxide Formation on the Cu/SiO₂ Interface,” *Phys. Chem. C*, vol. 121 (34), pp. 18771–18778, 2017.
- [25] and A. R. G.-E. J. P. Espinós,* , J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J. P. Holgado, and, “Interface Effects for Cu, CuO, and Cu₂O Deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ Catalysts,” *Phys. Chem. B*, vol. 106 (27), pp. 2691–6929, 2002.
- [26] J. Végh, “The analytical form of the Shirley-type background,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 46, no. 2, pp. 411–417, Jan. 1988.
- [27] L. G. M. Herrera-Gomez, Alberto., Dagoberto Cabrera-German., Anthony D. Dutoi., Milton Vazquez Lepe., Servando Aguirre-Tostado., Piero Pianetta., Dennis Nordlund., Orlando Cortazar-Martinez., Alejandro Torres-Ochoa., Oscar Ceballos-Sanchez., “Modulation of the intensity of the Shirley background of the Cr 3p spectra with photon energies around the Cr 2p edge,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 2017.
- [28] M. B.-S. J. A. Torres - Ochoa, Diego Fernando Mulato - Gómez, Dagoberto Cabrera - Germán, “Detailed analysis of the photoemission spectra of copper films with coexistent Cu¹⁺, Cu²⁺ and Cu³⁺ oxidation states,” in *Detailed analysis of the photoemission spectra of copper films with coexistent Cu¹⁺, Cu²⁺ and Cu³⁺ oxidation states*, 2017, pp. 125–126.
- [29] H. W. Nesbitt and D. Banerjee, “Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation,” *Am. Mineral.*, vol. 83, pp. 305–315, 1998.
- [30] T. P. A. Chang S.-L., Andereg J.W., “ese oxides/manganese,” *J. Non - Cryst. Solids*, vol. 195, p. 95, 1995.
- [31] I. S. Oku M., Hirokawa K., “Doublet Separation for Photoelectron Lines DS - 2p,” *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 7, p. 465, 1975.
- [32] A. M. Salvia and J. E. Castle, “The intrinsic asymmetry of photoelectron peaks: dependence on chemical state and role in curve fitting.”
- [33] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sanchez, and M. O. Vazquez-

- Lepe, "Practical methods for background subtraction in photoemission spectra," *Surf. Interface Anal.*, vol. 46, no. 10–11, pp. 897–905, Oct. 2014.
- [34] A. Herrera-Gomez, "Self consistent ARXPS analysis for multilayer conformal films with abrupt interfaces," *Intern. Report, CINVESTAV-Unidad Querétaro*, pp. 1–18, 2008.
- [35] J. W. and S. J. S. A. G. Shard., "No TiXPS topofactors: determining overlayer thickness on particles and fibresle," *Surf. Interface Anal.*, vol. 41, pp. 541–548, 2009.
- [36] P. J. Cumpson, "The Thickogram: a method for easy film thickness measurement in XPS," *Surf. Interface Anal.*, vol. 29, no. 6, pp. 403–406, Jun. 2000.
- [37] Chiara Gattinoni and Angelos Michaelides, "Atomistic details of oxides surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides," pp. 1–38, 2015.
- [38] C. R. B. K. Meyer*, 1, A. Polity1, D. Reppin1, M. Becker1, P. Hering1, P. J. Klar1, Th. Sander1, S. S. J. Benz1, M. Eickhoff1, C. Heiliger1, M. Heinemann1, J. Blaßsing2, A. Krost2, and and C. R. C. Müller4, "Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices," *basic solid state Phys.*, vol. 249, pp. 1487–1509, 2012.
- [39] Y. Wang *et al.*, "Electronic structures of Cu_2O , Cu_4O_3 , and CuO : A joint experimental and theoretical study," *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 24, p. 245418, Dec. 2016.