



EL SABER DE MIS HIJOS  
HARÁ MI GRANDEZA

# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

POSGRADO EN CIENCIAS (FÍSICA)

**Síntesis por baño químico e intercambio iónico de los Semiconductores:  
Oxihidroxicarbonato de plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ), seleniuro de plata  
( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) y telururo de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ )**

**Tesis que para obtener el grado de: Doctor en Ciencias (Física)**

**Presenta:**

**Enrique Fernández Díaz**

**Dirigida por:**

**Santos Jesús Castillo (Director)**

**Ramón Ochoa Landín (Codirector)**

Hermosillo, Sonora. México, diciembre del 2019

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## **APROBACIÓN DE ESTA TESIS**

## PRODUCTOS OBTENIDOS

1. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER SELENIDE THIN FILMS BY CHEMICAL BATH DEPOSITION AND IONIC EXCHANGE. Journal of ELECTRONIC MATERIALS <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07104-x>
2. CONGRESO INTERNACIONAL DE INGENIERIA AMBIENTAL, realizado del 6-8 de mayo de 2015 en Hermosillo Sonora México, ponencia oral "SISTEMAS DE NANOPARTICULAS DE SULFURO DE LITIO"
3. XXIV INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS,- SOCIEDAD MEXICANA DE MATERIALES A.C., celebrado del 16 al 20 de Agosto, 2015. Cancún, México. "CHARACTERIZATION OF SYLVER HYDROXIDE THIN FILM SYNTHETIZED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD"
4. 3rd International Symposium on Nanoscience and Nanomaterials . Ensenada, Baja California, México, Marzo 10-14, 2014 "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STRONTIUM SELENIDE (SrSe<sub>2</sub>) CHEMICAL REACTION BY USING ION NITRATE COPPER AND SELENIUM IN RONGALITE"
5. SOCIEDAD MEXICANA DE CRISTALOGRAFIA, Séptimo Congreso Nacional de Cristalografía celebrado del 4 al 8 de mayo de 2014 en Villahermosa, Tabasco "SINTESIS Y CARACTERIZACION DE TELURO DE ESTRONCIO (SrTe<sub>2</sub>) MEDIANTE BANO QUIMICO, UTILIZANDO CLORURO DE ESTRONCIO Y IONES DE TELURO EN RONGALITA"

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo con mucho cariño a:

Mis padres Enrique Fernández Gómez y María Díaz Ávila (†)

Mis hermanos Hebert y Luis Humberto Fernández Díaz

Mis hijos: Raquel María y Luis Enrique Fernández King.

.....porque a los que dios aman, todas las cosas le ayudan a bien.....

## AGRADECIMIENTOS

CONACyT por el apoyo financiero # 297819 para la formación de recursos humanos para estudios del doctorado del estudiante Enrique Fernández Díaz.

Agradezco a la Universidad de Sonora, a los Departamentos de Investigación en Física DIFUS, a la División de Ciencias Exactas y Naturales, donde se me proveyó del conocimiento y la infraestructura necesaria para llevar a cabo mis investigaciones.

Agradezco inmensamente por la propuesta del tema, desarrollo de la investigación y publicación de trabajo al Dr. Ramón Ochoa Landin y al Dr. Santos Jesús Castillo y a su esposa Rosalva Manzo Valencia como a su sobrina M.C. Sayra Guadalupe Rubalcaba Manzo por su amistad, así como su valiosa ayuda y continuar brindándome su confianza, seguir orientándome y apoyándome en forma tan desinteresada.

A mi comité de evaluación y seguimiento que con sus acertados comentarios dirigidos siempre hacia la profundización del conocimiento durante el doctorado: Dra. Milka del Carmen Acosta Enríquez, Dr. Santos Jesús Castillo, Dr. Mario Flores Acosta y Dr. Ramón Ochoa Landin.

A los profesores que llevan esta línea de investigación: Dr. Rafael Ramírez Bon, Dr. Ramón Ochoa Landin y al Dr. Santos Jesús, Dr. Humberto Arizpe por su valiosa aportación con el criterio de estimación de las figuras de absorción para el cálculo del Band gap y también a los que me apoyaron durante el desarrollo de este trabajo a los Dr. Temístocles Mendivil Reynoso, Dr. Luis Patricio Ramírez, Ing. Roberto Mora Monroy laboratorio de XPS del DIFUS, Ing. Abraham Mendoza Córdova XRD laboratorio de geología UNISON, Dr. Roberto FTIR y RAMAN del laboratorio de nanotecnología UNISON, Dr. Jesús Arenas SEM de la UNAM, Dra. Judith Tánori Córdova del laboratorio de microscopia electrónica de transmisión TEM de la UNISON, Dr. Enrique Quiroga González, del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (SEM and EDS), Dr. Vicente Garibay Febles del Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Microscopia del Instituto Mexicano del Petróleo (TEM), I.Q. Luis Enrique Fernández-King por su valiosa contribución en la discusión de la síntesis química.

Compañeros del programa de doctorado, Dr. Horacio Antolín Pineda León, Dr. Rodolfo Godoy Rosas, al C. Dr. Roberto Leyva Ontiveros, Dr. Álvaro Flores Pacheco y También agradezco a todos mis compañeros y amigos del doctorado, que durante las pláticas y discusiones informales fue la estrategia para un efectivo aprendizaje, así también al personal admirativo del DIFUS por sus amabilidades y valiosa ayuda todo el tiempo oportuno cuando fue requerida.

Palabras Claves: Semiconductores, Nanoestructurados, Calcogenuros, Películas Delgadas.

## RESUMEN

Cada día los materiales semiconductores entre los que destacan los calcogenuros metálicos van mostrando propiedades que pueden tener aplicaciones en la optoelectrónica como por ejemplo fotorresistencias y también como dieléctricos de supercapacitores.

Los Hidróxidos y Carbonatos de Plata no se encuentran en la naturaleza como resultado de la oxidación de objetos de Plata. En la presente tesis se investiga las condiciones necesarias para la obtención de películas delgadas sintéticas de Oxihidroxicarbonato de Plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ), sintetizado por la técnica deposición de baño químico (DBQ) a partir del desarrollo de una formulación en soluciones acuosas de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), Hidróxido de potasio (KOH), Trietanolamina ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ) y una solución que contiene agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y Rongalita ( $\text{CH}_3\text{NaO}_3\text{S}$ ).

Se obtuvieron películas de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$  la cual presenta las siguientes características: color beige, rugoso, opaco, homogéneo y muy bien adherido al sustrato. Al experimentar para desarrollar la fórmula se observó que al aumentar el tiempo de reacción se incrementa la cantidad de material depositado; reflejándose este resultado en el espesor de la película, mismo que fue medido por elipsometría. La película precursora seleccionada para obtener las películas de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  o  $\text{Ag}_2\text{Te}$  presenta un espesor de 80 nm, esta película fue la que se reprodujo un mayor número de veces a lo largo de esta investigación, debido a sus mejores características, mediante la aplicación de una segunda etapa la cual consiste en la inmersión de la película precursora en una solución acuosa rica en iones de selenio o telurio, según sea el caso, se logra obtener las película de materiales calcogenos por intercambio iónico sobre el mismo sustrato inicial en ambos casos. En este proceso se logró obtener una conversión completa rica en plata sin remanentes de otras fases de óxido, hidróxidos y carbonatos.

Para las caracterizaciones de las películas delgadas obtenidas, se llevaron a cabo estudios de las muestras, realizándose el análisis respectivo por medio de las técnicas de XRD, UV-VIS, FTIR, XPS, TEM, EDS, Raman y microscopia electrónica de barrido (MEB o SEM). Se estima que en base a estos estudios de caracterización se formaliza un proceso completo,



compuesto por una formulación, una identificación y la propuesta de posibles aplicaciones de los semiconductores obtenidos por estas técnicas de síntesis de primeros principios.

## ABSTRACT

Every day the semiconductor materials among which metal chalcogenides stand out are showing properties that may have applications in optoelectronics such as photoresistors and also as supercapacitors dielectrics.

Silver Hydroxides and Carbonates are not found in nature as a result of the oxidation of Silver objects. This thesis investigates the conditions necessary to obtain synthetic thin films of Silver Oxihydroxycarbonate ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ), synthesized by chemical bath deposition (CBD) technique through the development of a formulation in aqueous solutions of silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ), potassium hydroxide (KOH), triethanolamine ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ) and a solution containing deionized water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) and Rongalite ( $\text{CH}_3\text{NaO}_3\text{S}$ ).

Films were obtained beige, rough, opaque, homogeneous and very well adhered to the substrate. When experimenting to develop the formula, it was observed that increasing the reaction time increases the quantity of material deposited; this result reflected in the thickness of the film, which was measured by ellipsometry. With 5 ml of potassium hydroxide a more uniform film was obtained, with an average thickness of 80 nm. This film was the one that reproduced a greater number of times throughout this investigation, due to its better characteristics and was used as a precursor to obtain the subsequent thin films, by applying a second stage of immersion in an aqueous solution, depending on the case, of selenium ions or tellurium ions, obtaining by ion exchange, silver selenide ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) or silver telluride films ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) as thin films on the same initial substrate in both cases; in this process it was possible to obtain a complete conversion rich in silver without remnants of other phases of oxide, hydroxides and carbonates.

For the characterizations of the obtained thin films, studies of the samples were carried out, performing the respective analysis by means of the techniques of XRD, UV-VIS, FTIR, XPS, TEM, EDS, Raman and scanning electron microscopy (SEM). It is estimated that based on these characterization studies a complete process is formalized, consisting of a formulation, an identification and the proposal of possible applications of semiconductors obtained by these first principles synthesis techniques.



## ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	01
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS.....	04
2.1 Tipos de materiales.....	04
2.2 Teoría de banda.....	06
2.3 Estructura cristalina.....	07
2.4 Clasificación de Materiales Semiconductores.....	08
2.4.1 Clasificación de semiconductores por el valor de su $E_g$ .....	08
2.4.2 Clasificación de Semiconductores por tipo de conducción.....	09
2.4.2.1 Semiconductores Intrínsecos.....	09
2.4.2.2 Semiconductores Extrínsecos.....	09
2.4.3 Calcogenuros.....	10
2.4.4 Materiales semiconductores nanoestructurados.....	10
2.5 Hipótesis.....	11
2.6 Objetivo General.....	12
2.7 Objetivo Especifico.....	12
CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODO.....	13
3.1 Material y Reactivos.....	13
3.2 Deposición en Baño Químico (CBD por sus siglas en inglés ) .....	14
3.3 Intercambio Iónico.....	15

3.4 Formulaci3n de Oxihidroxicarbonato de Plata ( $Ag^0/Ag_7O_8H(CO_3)$ ).....	16
3.5 Formulaci3n de Iones de Selenio.....	18
3.5.1 Mecanismo de reacci3n de iones de Selenio.....	18
3.5.2 Mecanismo de reacci3n del Seleniuro de plata o Naumanita...	19
3.6 Formulaci3n de Iones de Teluro.....	19
3.6.1 Mecanismo de reacci3n de iones Teluro.....	19
3.6.2 Mecanismo de reacci3n del Teleruro de Plata o Hessita.....	20
3.7 T3cnicas de caracterizaci3n.....	20
3.7.1 Espectro Ultravioleta Visible (UV-vis) .....	21
3.7.2 Microscopio Electr3nico de Trasmisi3n (TEM por sus siglas en ingl3s).....	22
3.7.3 Microscopio Electr3nico de Barrido (SEM por sus siglas en ingl3s).....	23
3.7.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en ingl3s).....	24
3.7.5 Difraccion de rayos X (XRD por sus siglas en ingl3s).....	26
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSI3N.....	29
4.1 Pel3cula delgada de Oxihidroxicarbonato de Plata ( $Ag^0/Ag_7O_8H(CO_3)$ )...	30
4.1.1 Difracci3n de Rayos X (DRX) para( $Ag^0/Ag_7O_8H(CO_3)$ ).....	30
4.1.2 UV-vis para ( $Ag^0/Ag_7O_8H(CO_3)$ ).....	32
4.1.3 SEM para ( $Ag^0/Ag_7O_8H(CO_3)$ ).....	36

4.1.4 TEM para (Ag <sup>0</sup> /Ag <sub>7</sub> O <sub>8</sub> H (CO <sub>3</sub> ))...	38
4.1.5 FTIR para (Ag <sup>0</sup> /Ag <sub>7</sub> O <sub>8</sub> H (CO <sub>3</sub> )).....	42
4.1.6 Espectros Raman para(Ag <sup>0</sup> /Ag <sub>7</sub> O <sub>8</sub> H (CO <sub>3</sub> ))... ..	43
4.2 Película delgada de Seleniuro de plata (Ag <sub>2</sub> Se) o naumanita.....	45
4.2.1 Las películas delgadas de Seleniuro de Plata.....	45
4.2.2 Síntesis de película delgada.....	46
4.2.3 XRD y EDS para (Ag <sub>2</sub> Se) .....	47
4.2.4 Cálculo del Band gap por el modelo de Tauc para (Ag <sub>2</sub> Se) .....	48
4.2.5 XPS para (Ag <sub>2</sub> Se) .....	50
4.2.6 TEM, distancias y tamaños para (Ag <sub>2</sub> Se) .....	54
4.3 Película delgada de Teleruro de Plata (Ag <sub>2</sub> Te) o Hesita.....	57
4.3.1 Síntesis de películas delgadas de Teleruro de Plata.....	57
4.3.2 EDS para (Ag <sub>2</sub> Te) .....	58
4.3.3 Cálculo del Band gap por el método de Tauc para (Ag <sub>2</sub> Te) .....	59
4.3.4 XRD para (Ag <sub>2</sub> Te) .....	61
4.3.5 TEM, distancias y tamaños para (Ag <sub>2</sub> Te) .....	65
4.4 Comparación de los espectros de absorción de los tres materiales.....	66
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	71
5.1.- Trabajos futuros.....	72
CAPÍTULO 6: REFERENCIAS.....	74

<b>LISTA DE TABLAS</b>		
Tabla 1.-	Material, Equipo de laboratorio, Accesorios de seguridad y Reactivos utilizado	<b>13</b>
Tabla 2.-	Muestra algunos grupos funcionales conformados en el compuesto sintetizado	<b>42</b>
Tabla 3.-	Se presentan las distancias interplanares experimentales y de la base de datos, así como sus índices de Miller de los planos cristalográficos respetivos a la configuración ortorrómbica.	54
Tabla 4.-	Se presentan las distancias interplanares experimentales y de la base de datos, así como sus índices de Miller de los planos cristalográficos respetivos a la configuración monoclinica.	<b>66</b>

LISTA DE FIGURAS		
Numero de figura	Descripción	Pagina
Figura 1.	Bandas de valencia, prohibidas y de conducción	6
Figura 2.	Imágenes esquematizadas de las catorce celdas geométricas diferentes	8
Figura 3.	Películas delgadas de Oxihidroxicarbonato de plata ( $Ag^0/Ag_7O_8H(CO_3)$ ) para los diferentes tiempos de deposición, correspondientes a los: 30, 60, 90, 120 min.	18
Figura 4.	Esquema del montaje experimental del espectrofotómetro de UV-vis	21
Figura 5.	Esquema de las partes principales del TEM.	23
Figura 6.	Esquema del microscopio de barrido con EDS integrado	24
Figura 7.	Esquema del analizador XPS	25
Figura 8	. Esquema de funcionamiento y montaje de un difractor.	27
Figura 9.	Difracción de Rayos X: a) constructiva, b) destructiva	28
Figura 10.	Espectros XRD, la parte inferior muestra los cuatro patrones para las capas etiquetadas, la parte superior corresponde al patrón de polvo y el recuadro fue tomado del polvo, para calcular el tamaño de grano del cristal.	31
Figura 11.	Espectros XRD, la parte inferior muestra el patrón para la capa de 30 min del Oxihidroxicarbonato de plata ( $Ag^0/Ag_7O_8H(CO_3)$ ) y los picos etiquetados con los índices de Miller, la parte superior corresponde a la plata metálica y el recuadro fue tomado del polvo, para calcular el tamaño de grano del cristal.	32
Figura 12.	Espectros de absorción óptica correspondientes a capas con diferentes tiempos de deposición, como se indica; el recuadro muestra los gráficos relacionados con el procedimiento de Tauc para calcular el espacio de banda directo.	34
Figura 13.	. Muestra los gráficos relacionados con el procedimiento de Tauc para calcular el espacio de banda directo para deposición de 30 min.	35
Figura 14.	En estas figuras se muestran los valores de las bandas prohibidas (Band Gap) para las diferentes técnicas de obtención de la derivada en el recuadro.	35
Figura 15.	Micrografía correspondiente al polvo del material obtenido, $Ag^0/Ag_7O_8H(CO_3)$ , en el cuadrado marcado se midió EDS, que está en el recuadro izquierdo y la tabla de composición principal se encuentra en el recuadro derecho.	36



Figura 16.	Imagen de SEM donde se muestra en el clúster del material figura a) un clúster del compuesto de plata y en b) WDS MAPPING de la distribución de la plata en el mismo clúster.	37
Figura 17.	Imagen morfológica de la Superficie, para la capa depositada de 90 minutos, a) la inserción muestra una mayor ampliación, obtenida por la técnica TEM. Partes b), c), d) distribución de átomos específicos presentes de Ag, O y C, respectivamente.	37
Figura 18.	Imagen morfológica de la superficie, para la capa depositada de 90 minutos, el recuadro muestra un aumento mayor, obtenido mediante la técnica TEM.	38
Figura 19.	Presentan las micrografías de una parte del recuadro de la figura 20, con aumentos mayores de escala de trabajo, así como la TTF.	39
Figura 20.	Imagen de micrografía HRTEM (lado izquierdo) e imagen FFT del HRTEM (lado derecho), primera región de prueba, eje de zona [-112].	40
Figura 21.	Imagen de micrografía HRTEM (lado izquierdo) e imagen FFT del HRTEM (lado derecho), primera región de prueba, eje de zona [-1-14].	41
Figura 22.	Conjunto de espectros FTIR, para identificar la presencia de algunos grupos funcionales (región I), así como las frecuencias características del material sintetizado (región II).	42
Figura 23.	Espectros Raman de los materiales compuestos identificados, Oxihidroxicarbonato de plata ( $Ag^0/Ag_7O_8H(CO_3)$ ), presentados por pares, donde las líneas grises usaban un láser de 435 nm y las líneas negras usaban un láser de 647 nm, lo que lleva a estas últimas intensidades más altas.	43
Figura 24.	En esta figura se presenta la película delgada de seleniuro de plata o naumannita.	44
Figura 25.	Difractograma XRD de la película delgada de $Ag_2Se$ (El análisis cuantitativo de EDS en el recuadro).	47
Figura 26.	Cálculo del Band gap de la película delgada de seleniuro de plata ( $Ag_2Se$ ) por el modelo de Tauc.	48
Figura 27.	Espectro de absorción de la película delgada de seleniuro de plata ( $Ag_2Se$ ).	49

Figura 28.	En esta imagen se presenta el espectro XPS de polvo de seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ).	50
Figura 29.	Espectro de alta resolución XPS del rango de energía de enlace de la plata.	51
Figura 30.	Espectro de alta resolución XPS del rango de energía de enlace del selenio.	51
Figura 31.	Muestra planos cristalográficos y evidencian la posible ubicación de una sola nanopartícula.	53
Figura 32.	La micrografía muestra unos racimos de nanocristales con sus medidas del tamaño de partícula en la escala de 100nm.	53
Figura 33.	Muestra la FFT que corresponde a la HRTEM de el patrón de difracción de electrones de Bon Laue y las distancias de los planos cristalográficos respectivos, de la figura 32.	54
Figura 34.	Se presenta la micrografía HRTEM para una muestra de seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ).	55
Figura 35.	Espectro EDS del telururo de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ).	57
Figura 36.	Se presenta el espectro de absorción del telururo de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ).	58
Figura 37.	Grafica de absorbancia contra longitud de onda, en el recuadro superior los valores para el cálculo del band gap presentado en el recuadro inferior.	59
Figura 38.	Difractograma XRD de la película delgada de telururo de plata $\text{Ag}_2\text{Te}$ con sus planos cristalográfico	61
Figura 39.	Micrografía mostrando el área de difracción y EDS del $\text{Ag}_2\text{Te}$ .	62
Figura 40.	Se puede observar una imagen que contiene racimos de nanocristales de tamaño aproximado de 9 nm a escala de trabajo de 100 nm.	63
Figura 41.	HRTEM a escala de trabajo de 5 nm es seleccionada una región que muestra.	64
Figura 42.	Nos muestra el patrón de difracción de electrones y la transformada rápida de Fourier (FFT) utilizada para la medición de las distancias cristalográficas.	65
Figura 43.	Muestra los espectros de absorción del caltrato oxihidroxicarbonato de plata, seleniuro de plata y telururo de plata.	67

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

CBD	Deposición por Baño Químico (Chemical Bath Deposition)
cm <sup>-1</sup>	Centímetros a la menos uno
cps	Cuentas por segundo
DRX	Difracción de Rayos X (X Rays Diffraction)
EDS	Espectroscopia de rayos x de energía dispersa (Energies Dispers Spectroscopy)
eV	Electrón-volt
FFT	Transformada Rápida de Fourier (Fast Fourier Transform)
FTIR	Espectro infrarrojo por transformada de Fourier
LDH	Laminar doublé hidróxides
nm	Nanómetro
NPs	Nanopartículas
SEM	Microscopia de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
TEA	Trioetanolamina
TEM	Transmission Electron Microscopy
u.a.	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Espectroscopia en los rangos ultravioleta y visible
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica por rayos X
XRD	Difracción de rayos X (X Ray Diffraction)

## CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Los avances de la investigación plantean un gran reto a las comunidades científicas y tecnológicas, ya que deberán crear nuevos métodos de elaboración de materiales. Los científicos buscan optimizar y controlar determinadas propiedades de los materiales calcogenuros, mediante el uso de las leyes físicas fundamentales de la materia y el estudio cuidadoso de los procesos que intervienen durante su síntesis. Mientras que el mundo industrial desea encontrar posibles aplicaciones de dichos materiales que permitan nuevos resultados novedosos y eficientes.

El estudio de los materiales semiconductores calcogenuros, aunado a su miniaturización nos ha permitido la generación de dispositivos optoelectrónicos cada vez más pequeños hasta llegar a tamaños nanométricos. A esa escala, la materia puede cambiar sus propiedades físicas y químicas, por ejemplo, el color, la conductividad eléctrica, la resistencia, etc. Usando una variedad de métodos de síntesis, es posible producir materiales nanoestructurados en forma de películas delgadas, envolturas de materiales en polvos y prácticamente con cualquier forma y tamaños reducidos, pero esta reducción no puede ser considerada únicamente como una sencilla continuación de la miniaturización, la idea fue originada por Richard Feynman en diciembre de 1959 [1]. El intentó describir los beneficios que representaba para la sociedad el introducirse a esta disciplina desconocida en esa época, con el fin de manipular la materia a niveles nanométricos y proponiendo que no existiría un límite para la aplicación de los principios de la Física a niveles atómicos, sino como una condición que muestra claras diferencias en el comportamiento de los materiales a nivel macro y sus nuevas propiedades físicas. Los cuales pueden presentar comportamientos diferentes en comparación con sus anteriores propiedades en dimensión macroscópicas

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un material compuesto por oxihidroxicarbonato de plata, así como la conversión de este material en seleniuro de plata y telururo de plata, por intercambio iónico.

Debido a la importancia tecnológica de los óxidos de plata como materiales catódicos en las baterías de Zn-óxido de plata [2] y los clatrato de plata con propiedades superconductoras [3], algunos autores han sintetizado el clatrato de óxido de plata (I, II, III) ( $Ag^0 / Ag_7O_8H(CO_3)$ ). por separación con ozono (ozonolisis), como Por oxidación anódica de plata (I) en una suspensión de  $Ag_2CO_3$  en una solución acuosa de  $AgF$  [4].

Sin embargo, en la mínima bibliografía científica existente no hay abundantes informes sobre películas de ( $Ag^0 / Ag_7O_8H(CO_3)$ ) sintético. Algunos autores han informado sobre el desarrollo de películas semiconductoras mediante la técnica química de deposición en baño químico, este es un método sencillo y económico para preparar películas delgadas semiconductoras como  $CdS$ ,  $CuS$ ,  $PbS$ ,  $CdTe$ ,  $CdSe$ ,  $CuSe$ ,  $MnS$ ,  $Sb_2Se$ , entre otros [5 - 12].

Las propiedades ópticas y eléctricas de estas películas han sido reportadas y comparadas con películas similares hechas con técnicas más complejas tales como deposición por láser pulsado, epitaxia con haz de electrones, deposición química en fase vapor, deposición física en fase vapor, etc., dando lugar a propiedades similares.

En este artículo se describen las principales caracterizaciones del compositos plata en forma de películas de ( $Ag^0 / Ag_7O_8H(CO_3)$ ) cultivadas mediante el uso de la técnica química de deposición por baño químico a temperatura ambiente de laboratorio. Estas películas delgadas de compositos de plata se crecieron sobre sustratos de vidrio, bajo una nueva, económica y sencilla formulación, la cual es escalable para recubrir áreas de grandes áreas.

Estos compositos de plata en forma de películas delgadas presentaron un crecimiento uniforme y una coloración marrón amarillento (beige) con una muy buena adherencia al sustrato de vidrio. Con este procedimiento tanto las películas como los polvos fueron lavados con agua desionizada. También presentaron una distribución de grumos de plata de varias formas y tamaños sin ninguna orientación específica rodeados de un material de carbonato en forma de clatrato.

Otra prueba que se practicó con este nuevo material fue el de carácter bacteriológico el cual se realizó en dos partes, en la primera se frotó el fondo de una caja de Petri con la bacteria

collí quedando uniformemente distribuida la capa de bacterias y en la segunda se colocaron sobre la capa de bacterias en cinco puntos diferentes, gotas del nuevo material. El resultado fue negativo ya que en ninguno de los puntos seleccionados se presentó efecto bactericida de ningún tipo, lo cual demuestra que no existe plata metálica aislada.

El nuevo material obtenido presenta electronegatividad muy baja lo cual facilita el intercambio iónico con materiales o elementos químicos con una electronegatividad mayor, formando nuevos compuestos semiconductores con reacciones casi instantáneas.

Algunos trabajos que se realizaron sobre estos materiales que forman sistemas, se han clasificado en base al número de elementos químicos involucrados como por ejemplo los múltiples, ternarios y binarios, estos últimos es debido a que son el producto de la una unión de dos elementos individuales Siendo este último nuestro caso, ya que los elementos químicos involucrados en la síntesis que estudiamos son: la plata y uno de los dos calcogenuros selenio o telurio.

Existen investigaciones relacionadas con clatratos, que se sintetizaron mediante un método de reacción electroquímica y se realizaron mediciones de propiedades físicas de óxido de plata tipo clatrato:  $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{AgNO}_3$ , que se examinaron, la dependencia de la temperatura de la capacidad calorífica, la resistividad eléctrica y las mediciones de susceptibilidad magnética lo cual confirmó el estado superconductor. [13] Por otro lado, se han Sintetizado con la técnica de baño químico películas delgadas de seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) y se ha estudiado el cambio de fase a ortorrómbica con la temperatura.

Muchos investigadores han explorado los más económicos materiales y técnicas menos tóxicos para obtener nuevos materiales de calcogenuro nanoestructurados como el seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ). Este calcogenuro es un compuesto semiconductor n-tipo I – VI con propiedades superiónico del conductor. [14] El borde de absorción para el  $\text{Ag}_2\text{Se}$  a granel tiene un valor de banda prohibida de 0.15 eV. [15]

Estudios recientes sobre las propiedades ópticas de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  exhibió una energía de banda prohibida entre 1.2 y 1.8 eV. [16] Este semiconductor con cambio de fase puede ser utilizado en aplicaciones de lectura-escritura de almacenamiento eléctrico y óptico. Cambio rápido de

fases después se aplican pulsos de calor. [17]  $\text{Ag}_2\text{Se}$  también ha sido utilizado en detectores IR, fotoconductores y celdas fotovoltaicas, [18] y baterías secundarias foto recargables. [19] nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  con absorción en el rango infrarrojo (IR) se puede aplicar en terapia foto-térmica para tratar el cáncer. [20]

Nanoestructuras de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  exhibió excelente actividad fotocatalítica para la degradación de rodamina-B bajo irradiación de luz ultravioleta (UV). Además, muestran características superhidrofóbicas. [21] El seleniuro de plata tiene una amplia gama de aplicaciones en dispositivos de óptica no lineal. [22]

El seleniuro de plata ha sido sintetizado por varios métodos como la síntesis sonoquímica, [22] electro-deposición, [14] evaporación térmica, [16] deposición por baño químicos (CBD) [18] y una reacción de intercambio de iones hidrotermal. [23] La síntesis por precipitación de seleniuros metálicos a través de sales metálicas o por reacción de precursores orgánicos de los elementos respectivos [24,25]

$\text{Ag}_2\text{Se}$  también se ha obtenido utilizando una sola fuente precursores moleculares [26,27] e intercambio iónico [28]. Esta última técnica se ha utilizado en la presente investigación. Debido a la simple configuración requerida, la síntesis es realizada a temperatura ambiente y condiciones estándar laboratorio. Este requerimiento de baja energía hace que el método de síntesis por intercambio iónico sea ambientalmente amigable.

La técnica de intercambio iónico para síntesis propuesta en este trabajo utiliza el  $\text{AgNO}_3$  presente en el precursor de carbonato de óxido de hidrógeno de plata película delgada y una solución acuosa de iones Se para la formación de películas delgadas  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

A fin de formar semiconductores binarios, en este trabajo de investigación se presentan los cuatro procedimientos novedosos que consisten en las tres nuevas formulaciones, la primera fue para la obtención de la película precursora de plata sobre un sustrato sólido o flexible, la segunda y tercera para la obtención de las soluciones de los iones calcógenos de selenio o telurio respectivamente, finalmente la cuarta es el procedimiento de intercambio iónico, para

la obtención de las películas delgadas sobre el mismo sustrato de la película precursora de los semiconductores del sistema calcogenuros binarios también se presentan los mecanismos de reacción propuestos de las síntesis respectivas así como las técnicas de caracterización para las películas delgadas sintetizadas de Oxihidroxicarbonato de Plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ), Seleniuro de Plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) o Teleruro de Plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ).

En el capítulo 2 se presentarán los antecedentes y conceptos generales y se expone de forma detallada las formulaciones obtenidas, que permitieron la síntesis de los cinco sistemas, los dos primeros para la obtención de los iones de selenio y de telurio y el tercero para la síntesis de la película delgada nanoestructurada del Oxihidroxicarbonato de Plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ) y finalmente los dos últimos sistemas para obtener los materiales Seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) y Teleruro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) respectivamente. En el capítulo 3 se describirán los materiales y métodos utilizados para la elaboración de las películas delgadas, en esta sección es importante recalcar que se muestran las novedosas formulaciones que se desarrollaron en esta investigación. En el capítulo 4 se presentarán los resultados correspondientes a los análisis de las propiedades estructurales y tamaño, ópticas, morfológicos y composición química de los tres materiales nanoestructurados, también se presenta una breve discusión que correlaciona las propiedades mostradas en las figuras correspondientes, de los tres nuevos materiales. En el capítulo 5 se presentarán las conclusiones relevantes de los productos obtenidos las cuales concentran las aportaciones surgidas en general de esta investigación .



## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS

### 2.1 Tipos de Materiales Semiconductores.

Los materiales semiconductores pueden ser de estructura cristalina. Un semiconductor de configuración cristalina es aquel que presenta un arreglo estructural ordenado de átomos en el espacio. Los semiconductores, tienen características eléctricas que se consideran especiales debido al mismo arreglo ordenado que presentan y para el presente trabajo es de suma importancia que los materiales usados tengan una estructura ordenada, que permita los procesos de fotoconducción.

Los materiales en general internamente están eléctricamente neutros, por lo que en base de ello se pueden clasificar generalmente en conductores y aislantes como extremos, sin embargo, al modificar su estructura se modifica también la condición eléctricas internas conocida como su resistividad eléctrica, sin embargo, entre esos extremos existirán materiales denominados semiconductores.

Los materiales semiconductores son aquellos cuyos valores de resistividad eléctrica o facilidad de conducción de la corriente eléctrica, se encuentran entre los extremos presentados para los aislantes y los conductores cuyos valores están en el rango  $10^{-4} \leq \rho \leq 10^{10}(\Omega \cdot cm)$ . La resistividad eléctrica  $\rho$  que es una propiedad intrínseca de los materiales, que en uno de sus extremo se encuentran los aislantes y tiene un valor numérico más alto de  $\rho \geq 10^{10}(\Omega \cdot cm)$ , en el otro extremo se tienen a los conductores con valor más bajo de  $\rho \geq 10^{-4}(\Omega \cdot cm)$ [29].

En el párrafo anterior se mencionó que, los materiales pueden clasificarse en conductores, aislantes y semiconductores, de acuerdo con la facilidad con la que conducen la corriente eléctrica. En los conductores, las bandas de conducción y de valencia están superpuestas o traslapadas por lo que sin una barrera de energía no hay restricción para el paso de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, por lo que conducen la corriente eléctrica fácilmente. Los materiales semiconductores, generalmente no son buenos

conductores de corriente eléctrica, pero al ser excitados energéticamente, su conductividad aumenta considerablemente, permitiendo a los electrones de valencia llegar a la banda de conducción superando la banda de energía prohibida o band gap. Los valores aproximados correspondientes para el caso de los conductores son de aproximadamente cero o sea 0.1 eV lo que significa que se traslapan las bandas de valencia y la de conducción. Para el caso de los materiales semiconductores sus valores se encuentran en el rango de 0.1 a 4.5 eV lo que significa que existe una separación denominada brecha de energías prohibidas o band gap, para el caso de los materiales aislantes tendrán una brecha cuyos valores son mucho mayores que 4.5 eV. [29].

Los materiales semiconductores presentan el fenómeno de fotoconducción, como consecuencia de la cuantización de la energía, esto se explica en base a la representación, mediante un modelo conocido como teoría de bandas. La teoría de bandas que consta a en términos generales de la banda de valencia que se encuentra llena de electrones y que ésta, a su vez, está separada de la banda de conducción que en su estado inicial está vacía de electrones. Ambas bandas están separadas y entre ellas hay niveles de energía que se les denomina bandas prohibidas, para que un electrón alcance desde la banda de valencia hasta la de conducción, necesitará una cantidad de energía mayor que por lo general se denomina energía de brecha o Band gap ( $E_g$ ). Esta estructura de bandas es igual a la de un material aislante, solo difiere de un material semiconductor en que el gap es más amplio en el material aislante. Además, en el aislante, para fines prácticos no hay salto de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción ya que se requiere una energía del orden de 5eV o mayor, mientras que en el semiconductor sí, por otro lado, el material conductor presenta un traslape de estas dos bandas como se muestra en la figura 1.

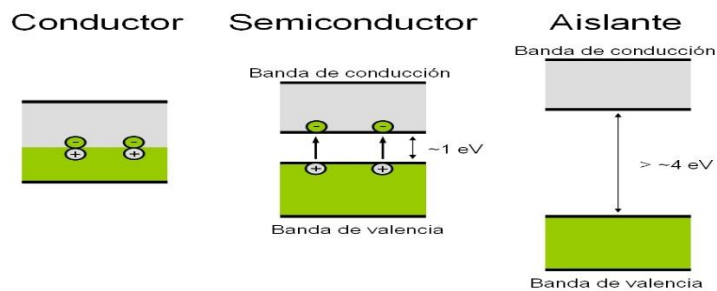


Figura 1. Bandas de valencia, prohibidas y de conducción.

## 2.2 Teoría de Bandas.

Las estructuras electrónicas de los átomos en un material de forma individual se consideran como electrones aislados con niveles energéticos discretos, pero al formar cristales, los electrones de los átomos ligados no tienen el mismo comportamiento, sobre todo en los electrones externos, los cuales comparten los niveles energéticos en espacios tan pequeños los cuales se consideran que forman unas bandas de energía. Las bandas de conducción son las que están formadas por niveles excitados que se encuentran libres de electrones y las bandas de valencia son las que están formadas por los niveles de valencia cuyos electrones que las llenan se encargan de realizar los enlaces entre átomos y pertenecen al compuesto cristalino. Cuando se analiza el espacio entre las bandas de valencia y la banda de conducción se considera que no hay niveles energéticos y las que existan se les denomina niveles de energías prohibidas para los electrones. Cuyo intervalo de energía prohibida se le conoce como band gap, este parámetro es muy importante ya que representa una propiedad intrínseca del material cristalino semiconductor de quien se trate, además es muy sensible a los cambios en el tamaño de las partículas que lo constituyen.

El fenómeno de fotoconducción se produce al incidir radiación electromagnética con mayor energía que la de  $E_g$  sobre un material semiconductor, esto dará como resultado que los electrones que se encuentran en la banda de valencia sean excitados y pueda dejar esta banda y saltar hasta la banda de conducción, originándose huecos en la banda de valencia y electrones libres en la banda de conducción los cuales también son llamados portadores libres. Los electrones dentro de la red atómica del material se van moviendo ocupando los espacios o huecos dejados y así al continuar dándose el paso de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, los electrones libres se irán multiplicando cuando adicionalmente se aplica un campo eléctrico polarizado al material se genera una corriente eléctrica.

## 2.3 Estructura cristalina.

Los átomos que conforman los materiales tienen configuraciones o arreglos tridimensionales que definen su estructura, si están ubicados en forma aleatoria se les denomina materiales amorfos, pero si siguen un ordenamiento regular de corto alcance se les denomina policristalinos. Sin embargo, si estos átomos tienen un ordenamiento de largo alcance con una geometría repetitiva, bien definida y regular, se dice que cuenta con la geometría mínima que se denomina celda primitiva o unitaria la cual puede ser identificada como característica propia del cristal. Se han identificado las catorce figuras geométricas diferentes y se les conoce como las figuras de Bravais [30, 31] que se presentan en la figura 2.

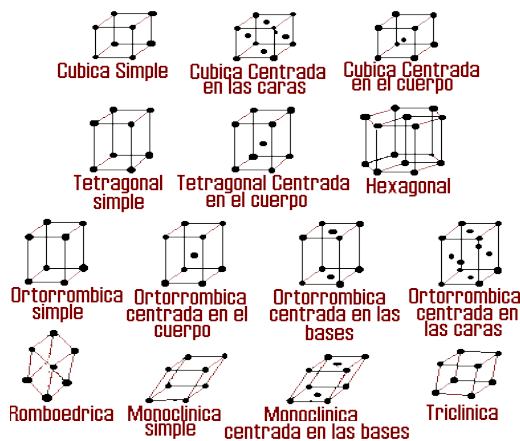


Figura 2. Imágenes esquematizadas de las catorce celdas cristalograficas diferentes.

## 2.4 Clasificación de Materiales Semiconductores.

### 2.4.1 Clasificación de Semiconductores por el valor de su $E_g$ o Band gap

El ancho de banda prohibida está directamente relacionado a la afinidad electrónica, la función de trabajo y el nivel de Fermi, pero comúnmente se le conoce como la separación entre la energía de la banda de conducción más baja y la energía de la banda de valencia más

alta. Se le denota generalmente como  $E_g$  o Band gap y es el parámetro que determina las características eléctricas de los materiales.

Los materiales semiconductores pueden ser clasificados por el valor del tamaño de su  $E_g$ , el cual por lo general le corresponde el intervalo de 0 a 0.1eV a los conductores y de 0.1 a 4.5eV a los semiconductores y los aislantes mayores a 4.5eV.

#### **2.4.2 Clasificación de Semiconductores Por el tipo de conducción eléctrica.**

Dependiendo de la composición y pureza de la estructura cristalina se facilitará la conducción eléctrica, por lo que existen dos tipos de materiales semiconductores: semiconductores intrínsecos y semiconductores extrínsecos.

##### **2.4.2.1 Semiconductores Intrínsecos.**

Los materiales semiconductores intrínsecos se caracterizan por ser materiales cristalinamente puros, sin impurezas ni defectos en su estructura cristalina, los cuales tendrán solamente valores de  $E_g$  directo, ya que cuando se hace incidir radiación electromagnética con energía mayor a este, se produce la liberación de electrones de la red originándose así los huecos que inmediatamente son ocupados por otros electrones de los enlaces de átomos vecinos al espacio vacante.

##### **2.4.2.2 Semiconductores Extrínsecos.**

Los materiales semiconductores que no son químicamente puros, es decir, que contienen otros elementos, se les denomina extrínsecos y son los materiales semiconductores que dentro de su estructura existen diseminados átomos de otro elemento químico diferente al de la red cristalina, el cual se le denomina impurificado. El proceso de Dopaje se le llama al proceso provocado de adición de impurezas a un material semiconductor. Por lo tanto, un semiconductor extrínseco tiene la característica de tener impurezas en su red cristalina. Por

lo que este tipo de material semiconductor tiene dos tipos de valores de  $E_g$  el valor directo e indirecto.

### **2.4.3 Calcogenuros.**

En la posición VI-A del grupo 16 de la tabla periódica aparecen los elementos químicos oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po). Tanto el primero como el último de ellos a veces no se consideran como calcogenos debido a que tienen un comportamiento químico diferente de los tres restantes. Por ejemplo, el polonio es un metal que está químicamente relacionado con el telurio y el bismuto, se estima que ninguno de los 50 isotopos de polonio es estable, extremadamente tóxico y altamente radiactivo.

Se les denomina Calcogenuros a aquellos materiales que incluyen como componente principal de su estructura, cuando menos uno o más de estos elementos químicos calcogenos en su formulación. El interés que mostramos por estos elementos químicos para este trabajo es que son principalmente materiales semiconductores cuyas uniones son del tipo covalentes y presentan estructuras cristalinas bien definidas. Otra característica importante es que pueden ser sintetizados con alto grado de pureza presentando una brecha de bandas prohibidas o band gap directo con valores en el rango de 0.1 a 3.0 eV.

Por otro lado, la investigación del efecto fotovoltaico comenzó en 1839, cuando el científico francés, Henri Becquerel descubrió que una corriente eléctrica podría ser producida haciendo incidir una luz brillante sobre ciertas soluciones químicas. Este efecto fotovoltaico fue reconocido por primera vez en 1839 por el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel [32]. Sus estudios sobre el espectro solar, magnetismo, electricidad y óptica son el pilar científico de la energía fotovoltaica.

Aunque las celdas fotovoltaicas han estado disponibles a partir de los años 50 del siglo pasado. El efecto fue observado primero en un material sólido metálico, el selenio, en 1877. Este material fue utilizado durante muchos años en los fotómetros, que requerían de cantidades muy pequeñas de energía eléctrica para su funcionamiento.

#### **2.4.4 Materiales semiconductores Nanoestructurados.**

Los excitones son excitaciones elementales o cuasipartículas que están constituidos por electrones de la banda de valencia que al ser excitado con fotones de una luz incidente y energía específica son desplazados hacia la banda de conducción dejando huecos con la misma masa del electrón y carga positiva del electrón que, a través de la interacción coulombiana generan cuasipartículas eléctricamente neutras. Se presentan únicamente en los materiales cristalinos semiconductores. La formación y detección de este sistema de cuasipartículas en un semiconductor muestra una importancia significativa debido a que su explicación se basa en el dominio cuántico.

La energía necesaria para crear portadores es inversamente proporcional al tamaño de la partícula y también relaciona a la brecha de energía prohibida o band gap del semiconductor en bulto. El radio de un par electrón hueco o excitón se especifica como radio de excitó de Bohr y es inversamente proporcional a la masa efectiva del portador [33].

En aquellos casos en que el excitón de los nanocristales del material semiconductor tiene un radio que es menor o cercano al radio de Bohr se asocia el término punto cuántico, reflejándose principalmente en sus propiedades ópticas, como las emisiones del nanocristal del material y su respectivo tamaño de la partícula, repercutiendo en el valor de su banda prohibida el cual se incrementa cuando su tamaño disminuye hasta el orden de nanómetros.

#### **2.5 Hipótesis.**

Es posible implementar un proceso, reproducible y económico para la síntesis de materiales semiconductores en forma de películas delgadas cristalinas nanoestructuradas de carbonatos y calcogenuros metálicos como oxihidroxicarbonato de plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ), seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) y/o telururo de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) con propiedades ópticas y eléctricas, controladas por medio de deposiciones consecutivas sobre un sustrato rígido de vidrio o

flexibles, seguido por el intercambio de iones con los calcogenos selenio o telurio en el mismo sustrato de la película precursora inicial mediante la técnica de intercambio iónico.

## **2.6 Objetivo General.**

Establecer el proceso para elaborar o sintetizar calcogenuros metálicos por medios químicos que tengan utilidad en la óptica y en la electrónica, con el fin de contribuir en el desarrollo del conocimiento y elaboración de dispositivos optoelectrónicos reproduciendo procesos de materiales semiconductores. Sintetizar químicamente oxihidroxicarbonato de plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ), seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) y telurio de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) ya que estos materiales calcogenuros tienen un campo de aplicación en la industria electrónica y fotovoltaica, así como el desarrollo en la investigación en este campo de suma importancia en la actualidad.

## **2.7 Objetivos Específicos.**

Adquirir los conocimientos avanzados sobre la electroquímica de calcogenuros metálicos y su importancia.

Implementar un montaje experimental en el cual se pueda controlar los parámetros para la síntesis y adquirir las destrezas necesarias para la síntesis química de este tipo de compuestos.

Tener conocimiento de cómo se está diseñando la elaboración del compuesto.

Adquirir entrenamiento en la realización e interpretación de las principales técnicas de caracterización.

Analizar las propiedades estructurales y ópticas de los compuestos obtenidos.

Determinar los posibles usos de los compuestos obtenidos.

Desarrollar los resultados obtenidos en forma de publicación reconocida.



### CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODO

Los materiales y métodos empleados para la síntesis de la película delgada del Oxihidroxicarbonato de Plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ), Seleniuro de Plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) y Teleruro de Plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) se presentan en este capítulo.

#### 3.1 Materiales y Reactivos

Los reactivos y materiales utilizados para las diferentes formulaciones, así como los equipos de laboratorio y de seguridad se presentan a continuación.

Tabla 1. Material, Equipo de laboratorio, Accesorios de seguridad y Reactivos utilizados.

Material de laboratorio	Reactivos, Molaridad y Volumen		
Vaso de precipitado de 100 ml	Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ )	0.1 M	5 ml
Vaso de precipitado de 10 ml	Hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ )	0.3M	5 ml
Vaso de precipitado de 5 ml	Trietanolamina ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ )	1.0M	2 ml
Pipeta volumétrica de 2 ml	Rongalita ( $\text{CH}_3\text{NaO}_3\text{S}$ )	1.0M	6 ml
Pipeta volumétrica de 5 ml	Hidróxido de Sodio ( $\text{NaOH}$ )	2 M	5 ml
Bureta de 100 ml	Agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ )	80ml	
Espátula	Selenio ( $\text{Se}_2$ )	0.5g	
Piseta	Citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )	2.5g	
Substrato de vidrio	Teluro ( $\text{Te}_2$ )	0.02g	
Pinzas para laboratorio			
Accesorios de seguridad	Equipo de laboratorio		
Bata de laboratorio	Equipo de baño químico		
Guantes de nitrilo	Balanza analítica electrónica		
Cubre bocas			
Lentes de seguridad			

### 3.2 Deposición por Baño Químico (CBD)

La técnica de síntesis denominada depósito por baño químico consiste básicamente de una serie de reacciones químicas que parten de una mezcla de soluciones acuosas de sales de los precursores del compuesto que se desea obtener, se requiere que el compuesto a depositar sea relativamente insoluble y químicamente estable en la solución para que se dé una precipitación simple en una reacción iónica y se deposita sobre un sustrato sólido sumergido en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción típicamente contiene soluciones acuosas diluidas de una fuente de iones metálicos que generalmente provienen de una sal, un agente complejante, un hidróxido para regular el pH en un medio acuoso y una fuente de iones calcogenuros. En nuestro caso las soluciones por baño químico con el pH de 10 una solución bastante básica. Los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en la solución los iones metálicos se encuentran libres. El agente complejante, que puede ser un compuesto inorgánico, tiene la función de atrapar a los iones metálicos en la mezcla de la reacción y liberarlos lentamente en forma constante. En nuestro caso para formación de películas delgadas no se requiere de una atmósfera especial y se realizó en condiciones ambientales estándares de laboratorio.

Este proceso de síntesis tiene grandes ventajas sobre otros métodos, como el bajo costo de producción de películas delgadas, también es un proceso de síntesis muy sencillo, el cual no requiere de equipamiento sofisticado y condiciones especiales de trabajo, ya que se llevó a cabo en un vaso de precipitado y a temperatura ambiente.

En los sustratos que se encuentran sumergidos en la solución de los compuestos iónicos sobre su superficie se crea una película delgada como resultado de un proceso muy complejo de formación por este método, de alguna manera se trata de explicar a grandes rasgos cómo una realización en forma individual o simultáneas en una secuencia de reacciones químicas que puede ocurrir en cuatro etapas: En la primera etapa denominada de incubación, todos los reactivos participantes en la solución llegan a un equilibrio químico, esto implica que la sal se disocia con el agua liberando los iones para que sean atrapados por el agente complejante y la fuente de iones comienza a liberarlos.

La segunda etapa denominada nucleación consiste en el recubrimiento de la superficie del sustrato por núcleos del hidróxido del metal, estos mismos hidróxidos sufren una sustitución siendo desplazado y da lugar a que se forme la primera capa.

La tercera etapa denominada de crecimiento en esta se genera el aumento del grosor de la película con el depósito gradual de los iones metálicos, sobre la primera capa que fue formada en la etapa anterior.

La cuarta etapa denominada de finalización en la cual el proceso de aumento en el espesor de la película será más lento hasta detenerse por completo por agotamiento de los iones en la solución y la formación del polvo fino que se deposita sobre la película recién creada, que impide que continúe la precipitación de los iones metálicos en la solución. Llevado a cabo este proceso da como resultado la formación de una película delgada que presenta buena adherencia, homogeneidad, buena calidad óptica y es escalable.

### **3.3 Intercambio Iónico**

El intercambio iónico es un proceso que consiste en un intercambio de iones entre dos electrolitos o entre una disolución de electrolitos y un complejo metálico, esto puede estar en función del tamaño de los iones, su carga o estructura química.

El proceso de intercambio iónico es reversible, ya que realiza la reducción de complejos metálicos en soluciones acuosas diluidas, en general es el método de síntesis de dispersiones metálicas coloidales más utilizado en la formación de materiales nanoestructurados metálicos de tamaño uniforme, esto se logra por la combinación de una muy baja concentración de un soluto de la sal metálica como precursor, en nuestro caso nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), el agente reductor hidróxido de potasio (KOH) y una capa del agente acomplejante manométrico adherido durante el crecimiento de la película en nuestro caso se forma cuando se añade el TEA.

Los iones de plata en soluciones acuosas se pueden remover eficientemente por medio de intercambio iónico de los carbonatos naturales, con los iones calcogenos Se<sup>-</sup> o Te<sup>-</sup> este intercambio se realizó principalmente uniéndose con los iones de plata Ag<sup>+</sup> y separando el carbonato que lo rodea, creando un material nanoestructurado de seleniuro de plata (Ag<sub>2</sub>Se) o telururo de plata (Ag<sub>2</sub>Te) en forma de película delgada.

### 3.4 Formulación del oxihidroxicarbonato de plata (Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>H (CO<sub>3</sub>))

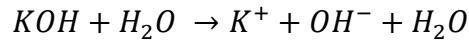
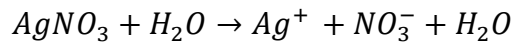
Reactivos utilizados:

Nitrato de plata (AgNO <sub>3</sub> )	0.5 ml	0.5M
Hidróxido de potasio (KOH)	5.0 ml	0.3M
Trietanolamina (C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> )	2.0 ml	1M
Rongalita (CH <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S)	6.0 ml	1M
Agua desionizada	80.0 ml	

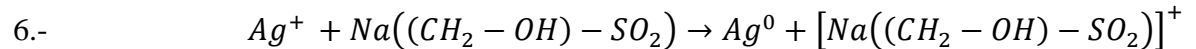
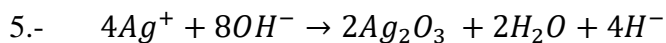
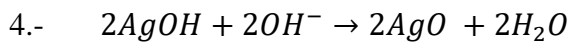
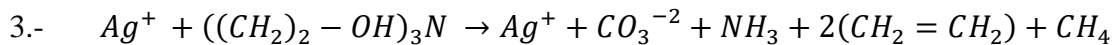
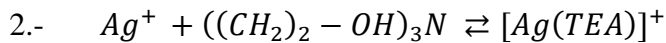
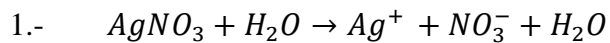
Las películas (Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>H (CO<sub>3</sub>)) se depositaron sobre un sustrato de vidrio Corning a partir de soluciones acuosas y en condiciones estándar de laboratorio de la presión y temperatura. La solución reactiva se preparó en un vaso de precipitado de 100 ml mediante adición secuencial de 5 ml de AgNO<sub>3</sub> 0.1 M, 5 ml de KOH 0.3 M, 2 ml de Trietanolamina 1 M y 80 ml de agua desionizada y 6 ml de una solución de Rongalita 1 M.

Se sumergieron cuatro sustratos en el vaso de precipitado de reacción y se sustrajeron de la solución después de 30, 60, 90 y 120 minutos respectivamente. Las películas de oxihidroxicarbonato de plata (Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>H (CO<sub>3</sub>)) obtenidas sobre el sustrato eran porosas y tenían un color marrón amarillento muy homogéneas, con una buena adherencia al sustrato.

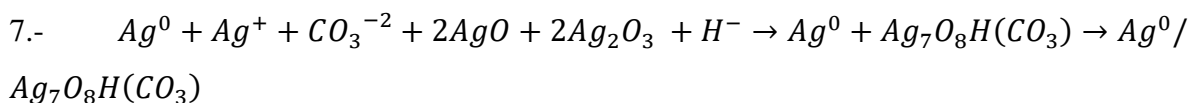
El posible mecanismo de reacción debe considerar los siguientes pasos:



Productos Posibles:



De las semi reacciones 3, 4, 5 y 6, se encontró:



Como podemos ver estos productos son películas delgadas muy ricas en plata tanto metálica como iónica. Las películas delgadas de ( $Ag^0/Ag_7O_8H(CO_3)$ ) se presentan en la figura 3.

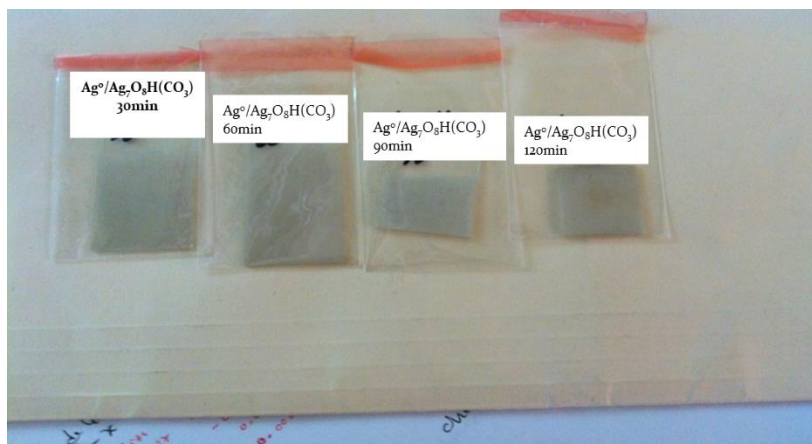


Figura 3. Películas delgadas de Oxihidroxicarbonato de plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ) para los diferentes tiempos de deposición, correspondientes a los: 30, 60, 90, 120 min.

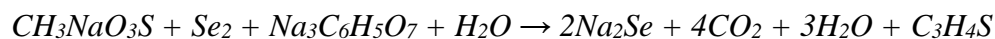
### 3.5 formulación de Iones de selenios

Reactivos utilizados:

Rongalita ( $\text{CH}_3\text{NaO}_3\text{S}$ )	10 ml	1M
Selenio ( $\text{Se}_2$ )	0.5 gr	
Citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )	2.5 gr	
Agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ )	125.0 ml	

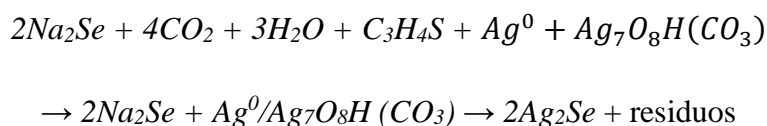
#### 3.5.1 Mecanismo de Reacción de iones de Selenio

La solución de iones Selenio se preparó mediante la formulación y el siguiente orden del procedimiento: en un matraz graduado de 250 ml se vertieron 10 ml de rongalita 1M y se agregó 2.5 g de citrato de sodio, posteriormente se agrega 0.5 g de Selenio en polvo y finalmente es añadido un volumen de 125 ml de agua desionizada; manteniéndose en agitación vigorosa a una temperatura de  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , durante un tiempo de 14 horas. La solución resultante es incolora y transparente. Todos los reactivos mencionados anteriormente fueron utilizados sin purificación extra.



### 3.5.2 Mecanismo de Reacción para la obtención de Seleniuro de plata o Naumanita

Se sumerge la película de Oxihidroxicarbonato de plata ( $Ag_7O_8HCO_3$ ) en esta solución de iones de selenio.



Obteniéndose en el mismo sustrato del oxihidroxicarbonato de plata una película delgada de seleniuro de plata y residuos que se precipitan o evaporan.

### 3.6 Formulación de Iones de Teluro

Rongalita ( $CH_3NaO_3S$ )	6.0 ml	1M
Hidróxido de Sodio ( $NaOH$ )	6.0 ml	2M
Teluro ( $Te_2$ )	20 mgr	
Agua desionizada ( $H_2O$ )	6.0 ml	

#### 3.6.1 Mecanismo de reacción de iones Teluro

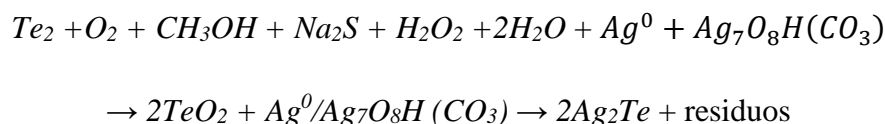
La solución de iones Telurio se preparó mediante la formulación siguiendo el siguiente procedimiento y en el orden que se presenta a continuación: en un matraz graduado de 100 ml con tapa de rosca, se colocan 20 mgr de Telurio en polvo, se le agrega 6 ml de Rongalita 1M, posteriormente se añaden 6 ml de hidróxido de sodio 2M y finalmente 6 ml de agua desionizada; enseguida se agita vigorosamente el contenido para homogenizarlo y se coloca en un recipiente con agua en “baño maría”, que indirectamente proporciona una temperatura de  $90^\circ C$ , el recipiente se fue tapando y destapando intermitentemente con la finalidad de

observar la disolución del polvo de telurio y también a la vez liberar presión hasta que la solución tuviera un color uva o púrpura oscuro.



### 3.6.2 Mecanismo de reacción del Teleruro de Plata o Hessita

Se sumerge la película de Oxihidroxicarbonato de plata ( $Ag_7O_8HCO_3$ ) en la solución de iones de Teluro.



Obteniéndose en el mismo sustrato del Oxihidroxicarbonato de plata una película delgada de telurio de plata y los residuos se precipitan o evaporan.

### 3.7 Técnicas de caracterización

Los espectros de absorción óptica nos proporcionan la respuesta óptica de las películas que se obtuvieron y estimar el band gap a partir de mediciones de Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) utilizando el espectrofotómetro con esfera integradora de teoría Kubelka-Munk (espectrómetro Varian Cary 5-e). Las imágenes SEM se tomaron en un microscopio electrónico JEOL JSM 5400LV, estas micrografías nos permiten valorar la morfología superficial de los materiales. La estructura cristalina de las películas se determinó a partir de los patrones de difracción de rayos X (XRD) medidos en un difractor de rayos X Bruker D8 ADVANCE, Raman se llevó a cabo en un sistema XploRA RAMAN HORIBA y el espectro FTIR se registró usando un PerkinElmer UATR Spectrum Two, estos dos estudios proporcionan información vibracionales de nuestras películas. También se utilizó un Micro Analizador de Electrones de Sonda de Emisión de Campo, (FE-EPMA) con la finalidad de poder obtener un mapeo de la distribución de los elementos químicos involucrados.



### 3.7.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)

En el año de 1940 estaban disponibles los primeros espectrofotómetros, pero estos no podían trabajar en el ultravioleta, fue Arnold O. Becman [34] quien desarrollo una versión mejorada en la National Technical Laboratory Company, aunque posteriormente desarrollo su propia empresa.

Un espectrofotómetro UV-vis consiste en una fuente de luz, una rejilla de difracción ya sea un prisma o monocromador para dispersar las diferentes longitudes de onda en esta región determinada y por supuesto un detector el arreglo en forma de esquema se presenta en la figura 4. La luz monocromática pasa a través de la muestra la cual absorbe o deja pasar la radiación que nos muestra las regiones de sus longitudes de onda que en este caso está en el rango UV-visible generando el de absorción. El cual es calibrado tomando el espectro de absorbancia correspondiente a una sustancia de referencia para posteriormente obtener la absorbancia de todas las sustancias que se midan con respecto a la sustancia puesta a cero iniciales, en nuestro caso el monocromador se calibra en forma automática.

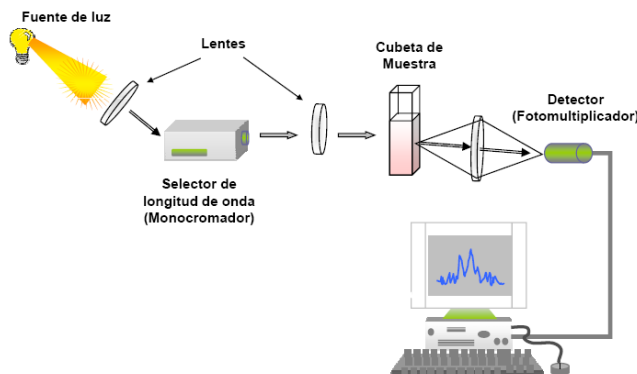


Figura 4. Esquema del montaje experimental del espectrofotómetro de UV-vis.

Esta técnica de caracterización proporciona un espectro de absorción el cual es muy sensible a las transiciones electrónicas generadas por la radiación incidente sobre los electrones del

material que se encuentran en la banda de valencia y al ser energizados por esta pasan a la banda de conducción proporcionando un espectro de absorción óptica. Por lo tanto, es posible utilizarlo por medio de procedimientos o modelos matemáticos y criterio de aceptación como el de Tauc, Segunda Derivada y así poder obtener cuantitativamente la brecha de energías prohibida o band gap del material.

### **3.7.2 Microscopio Electrónico de Trasmisión ( TEM por sus siglas en ingles)**

Esta técnica de caracterización denominado microscopio electrónico de trasmisión por sus siglas en español es MET o sus siglas en ingles TEM. El primero de ellos fue desarrollado por Ernst Ruska [35] entre el año 1931 y 1933, el sistema óptico básico es el mismo hasta hoy día. Lo característico de esta técnica es que utiliza un haz monoenergético de electrones los cuales tienen una longitud de onda mucho menor que la luz visible y que son comparables con las dimensiones atómicas, que al incidir sobre una rejilla donde se deposita la muestra ultra fina, los electrones la atraviesan y con ellos se obtiene la imagen que pueden mostrar tamaños y estructuras muy pequeñas así como también los planos en el caso de las estructuras cristalinas y los diámetros de las partículas, por lo que tiene un poder de aumento de un millón de veces denominándosele alta resolución.

Se presentan en la figura 5 las partes principales del microscopio electrónico de trasmisión, como son el sistema de vacío, un cañón de electrones que emite los electrones y atraviesan la muestra creando una imagen aumentada, lentes magnéticas que se encargan de enfocar y dirigir el haz de electrones, pantalla fluorescente que está detrás de la muestra que visualiza la imagen aumentada y un sistema de cómputo o de registro que muestra la micrografías o imagen producida en el espacio real y el patrón de difracción en el espacio recíproco.

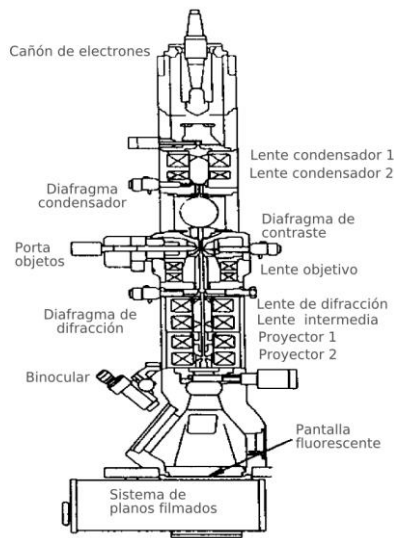


Figura 5. Esquema de las partes principales del TEM.

### 3.7.3 Microscopio Electrónico de Barrido ( SEM por sus siglas en ingles)

En la figura 6 se presenta el esquema del microscopio electrónico de barrido llamado por sus siglas en español MEB pero en ingles SEM. Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado.

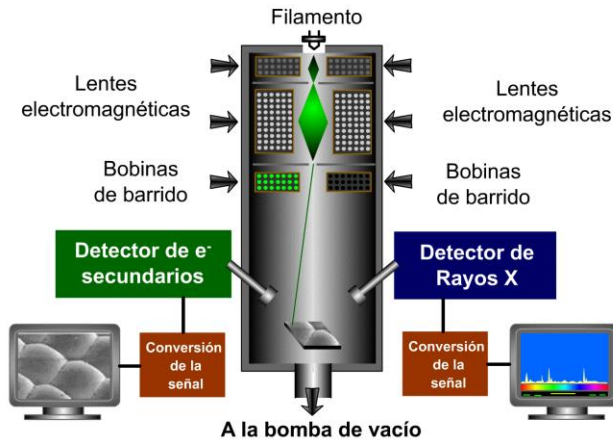


Figura 6. Esquema del microscopio de barrido con EDS integrado.

Esta técnica de caracterización fue inventada por Manfred von Ardenne [36] en el año 1937, apoyado en los trabajos de Max Knoll en el año 1930, que consistía en enviar un haz de electrones que barrían la superficies de la muestra expuesta para su análisis, estas son preparadas a fin de que sean conductoras, para ello se recubren con una capa de carbón o una capa delgada de oro para darle carácter conductor y posteriormente con los electrones acelerados que viajan a través del cañón se barre la superficie, en respuesta algunas partículas que son analizadas por sensores o detectores formados por lentes basados en electroimanes, miden la intensidad y cantidad de electrones que devuelve la superficie que hace posible la reconstrucción digital de una imagen tridimensional de la superficies.

#### **3.7.4 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS por sus siglas en ingles)**

Esta técnica de caracterización denominada espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, fue diseñada por el físico Kai Manne Börje Siegbahn [37] de origen sueco y dicho sistema proporciona información sobre las características químicas del material, esto es la concentración de los elementos químicos y su composición atómica, la estructura y el estado de oxidación de los elementos presentes en el material.

La caracterización XPS es una forma especial de fotoemisión en él que un fotón de rayos X incide sobre los electrones de un nivel cercano al núcleo y lo ioniza denominándolo fotoelectrón emitido y su energía cinética es analizada por el espectrómetro de electrones, a la información obtenida se presenta como una gráfica de intensidad cuyas unidades son cuentas sobre segundo contra la energía del electrón, denominándose espectro de fotoelectrones inducidos por rayos X. Las partes principales del equipo se muestran en el esquema de la figura 7.

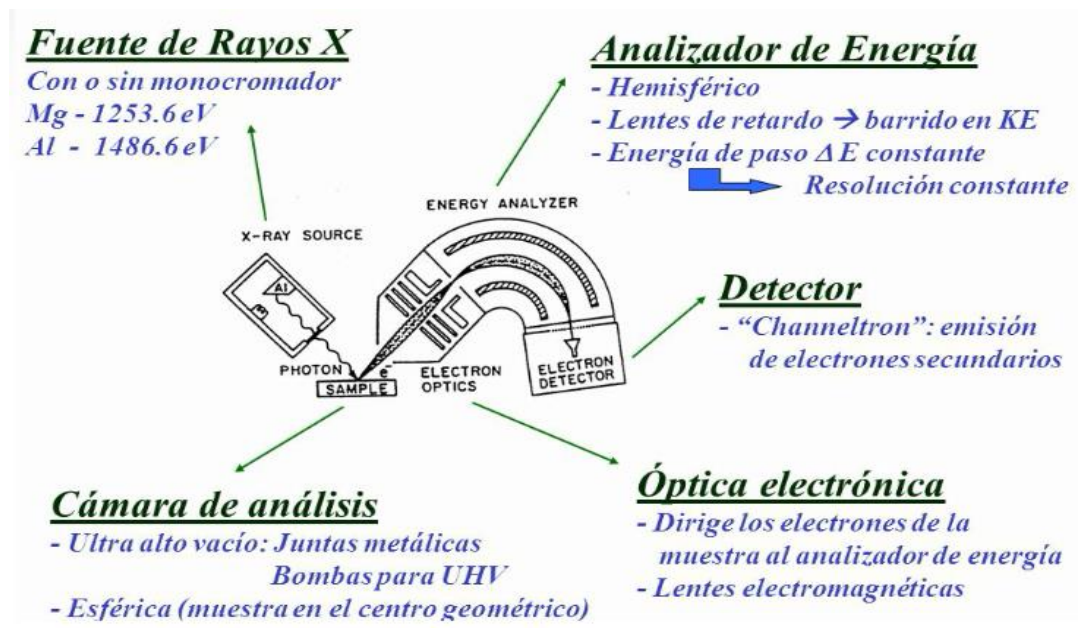


Figura 7. Esquema del analizador XPS

El modelo matemático que relaciona los parámetros involucrados en el proceso de XPS son, la energía de amarre del fotoelectrón ( $E_b$ ) calculada mediante la ecuación (1) y será igual a la energía del fotón incidente  $h\nu$  menos la energía cinética del electrón ( $E_k$ ) menos la función trabajo ( $W$ ) del espectrómetro. En forma matemática.

$$E_b = h\nu - E_k - W \quad (1)$$

La energía cinética del electrón será la cantidad medida experimentalmente y depende de la energía del fotón emitido por los rayos X utilizados, sin embargo la energía de amarre o enlace del electrón ionizado es el parámetro que identifica el nivel energético y el elemento químico del que procede.

### 3.7.5 Difracción de Rayos X ( XRD por sus siglas en ingles)

El difractómetro de rayos x fue utilizado por Bragg [38] en el año 1913 para difractar por medio de un cristal con distancia interplanares  $d$ , un espectro de rayos x en sus longitud de

onda y fue Friedman por el año 1943 el que desarrollo la construcción de los primeros difractómetros comerciales.

La técnica de Difracción de Rayos X o DRX es un método utilizado principalmente para detectar la presencia de distintas fases cristalinas presentes en una muestra y otros rasgos microestructurales. La técnica consiste en bombardear la muestra a estudiar con un haz de rayos x de longitud de onda ( $\lambda$ ), variando el ángulo ( $\theta$ ) de incidencia de los rayos alrededor de la muestra. Un esquema del funcionamiento de un difractómetro de método de polvos es presentado en la figura 8.

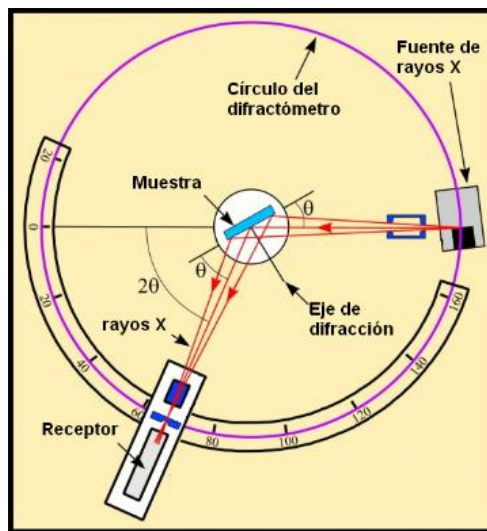


Figura 8. Esquema de funcionamiento y montaje de un difractómetro.

El principio básico de funcionamiento de esta técnica consiste en que los rayos x son difractados de manera constructiva por la estructura de la muestra si es que se cumple la ley de Bragg expresada en la ecuación (2).

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (2)$$

Donde:

n Es un entero.

$\lambda$  Es la longitud de onda.

$d$  Es la distancia interplanares de la estructura de la muestra.

$\theta$  El ángulo de incidencia de los rayos x.

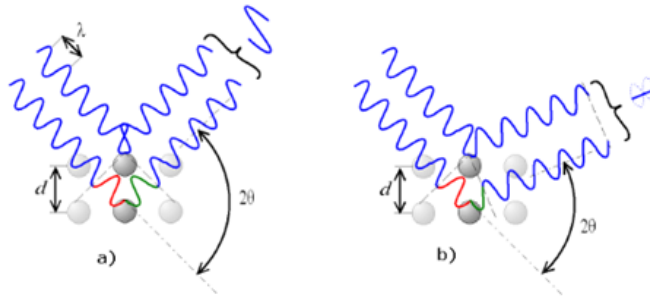


Figura 9. Difracción de Rayos X: a) constructiva, b) destructiva

Los rayos difractados interfieren constructivamente (tal como lo muestra la figura 9), el receptor del difractómetro capta un pico energético. El conjunto de estos picos es conocido como diagrama de difracción o difractograma y es único para cada estructura cristalina, cabe mencionar que las anchuras de los picos advierten de la pureza del material. De esta forma por comparación con ficha cristalográfica se puede determinar las fases cristalinas y los planos cristalográficos presentes en la muestra.

Además de las fases presentes, el análisis DRX permite conocer otros rasgos microestructurales, tales como tamaño de cristalita (nanocristales), microdeformaciones, fallas de apilamiento, densidad de dislocaciones y otros defectos cristalinos. Los distintos defectos cristalinos contribuyen al ensanchamiento y corrimiento de los picos de difracción. Si se logra determinar el aporte de cada efecto por separado se puede lograr caracterizar y cuantificar cada uno de los defectos involucrados.

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos experimentalmente a partir de las películas delgadas y las caracterizaciones realizadas a los diferentes materiales calcogenuros metálicos binarios nanoestructurados de los grupos I–VI: El método de síntesis es novedoso ya que consistió de dos pasos, el primero fue la obtención sobre un sustrato de vidrio la película precursora de oxihidroxicarbonato de plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ) mediante la técnica de baño químico. El segundo paso consistió en sumergir el sustrato de la película precursora en una solución con una formulación novedosa y diferente para cada uno de los iones calcogenuros respectivos de selenio y telurio que mediante el proceso de intercambio iónico se obtiene así una película delgada de los materiales calcogenuros seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) y telurio de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) en el mismo sustrato de la película precursora, lo cual hace que sea un método novedoso, sencillez, de bajo costo y rápida obtención.

La secuencia que se propuso para la presentación de las caracterizaciones es la siguiente: Primeramente, se presentan los Difractogramas DRX, segundo se estudiaron las propiedades ópticas de los espectros de absorción UV-VIS, seguida por las micrografías y microsondas con el microscopio de barrido SEM para sus propiedades morfológicas y composición de química mediante los EDS. Mediante las estructuras cristalográficas se analizaron de imágenes de las micrografías del microscopio electrónico de transmisión TEM, las propiedades vibracionales y rotacionales fueron estudiadas por las técnicas FTIR y Raman. El análisis de los estados de oxidación de los elementos químicos presentes en el material se realizó mediante el espectro XPS.



#### **4.1 Oxihidroxicarbonato de plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ )**

Debido a la importancia tecnológica del óxido de plata en los materiales catódicos de las baterías de Zn-plata [39] y las propiedades superconductoras [40], algunos autores han sintetizado la plata (I,II,III) oxi-clatrato de plata  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$  tanto por separación de ozono como por oxidación anódica de plata (I) en una suspensión de carbonato de plata ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) en solución acuosa de fluoruro de plata ( $\text{AgF}$ ) [41]

##### **4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX por sus siglas en inglés)**

Es la primera caracterización que se presenta. En la Figura 10 donde se muestran los patrones de difracción de los polvos en la parte superior y las capas de las películas en la parte inferior. Todos los patrones de capas muestran cuatro picos, los más intensos alrededor de los 38.12 grados, estos cuatro picos corresponden a los planos de difracción (111), (200), (220) y (311) de la estructura cúbica del cristal de plata, que corresponde a la ficha cristalográfica PDF # 65-2871. Esto se debe a la abundante cantidad de plata contenida en la película, lo cual también se puede observar que el incremento de las intensidades máximas está íntimamente relacionadas con los tiempos de exposición dentro de la solución reactiva, también se muestra en la figura 11 el difractograma de la película delgada sintetizada en este trabajo, donde se observa que la orientación preferencial es (111) además que el material analizado es oxihidroxicarbonato de plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ) el cual está de acuerdo con las líneas de difracción de la hoja cristalográfica PDF# 53-1292. Con estos resultados se deduce que el material sintetizado es el clatrato de plata  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$  con estructura cubica. Así también se procedió a calcular el tamaño de grano para la formulación y usando el método Debye-Scherrer y los datos obtenidos en la difracción de Bragg que corresponde al índice de Miller (111) se obtuvo un tamaño de cristal promedio de 62 nm, por lo que se puede afirmar que las películas delgadas de oxihidroxicarbonato de plata sintetizadas en este trabajo son nanoestructurados.

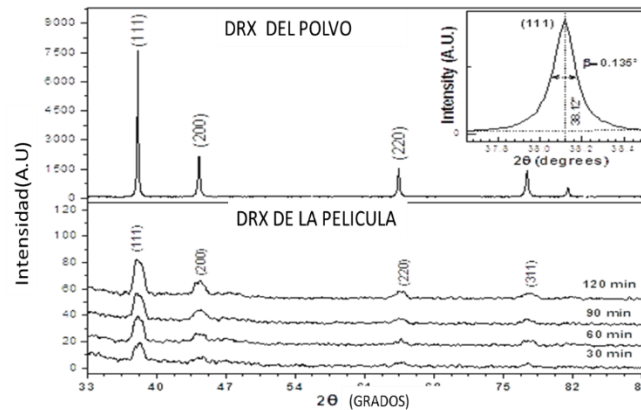


Figura 10. Espectros XRD, la parte inferior muestra los cuatro patrones para las capas etiquetadas, la parte superior corresponde al patrón de polvo y el recuadro fue tomado del polvo, para calcular el tamaño de grano del cristal.

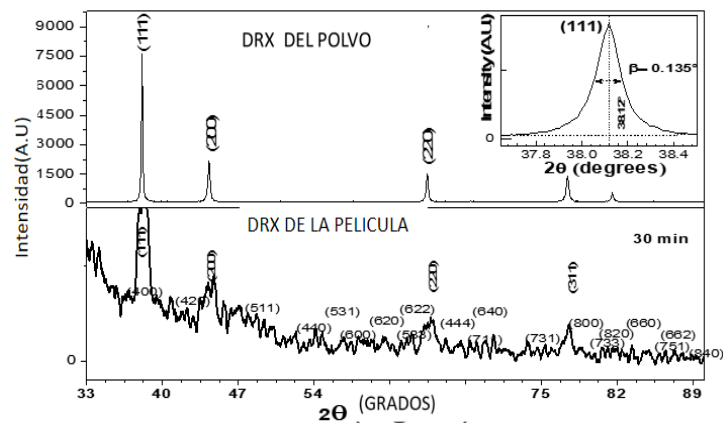


Figura 11. Espectros XRD, la parte inferior muestra el patrón para la capa de 30min del oxihidroxicarbonato de plata ( $Ag^0/Ag_7O_8H(CO_3)$ ) y los picos etiquetados con los índices de Miller, la parte superior corresponde a la plata metálica y el recuadro fue tomado del polvo, para calcular el tamaño de grano del cristal.

#### 4.1.2 Espectro Ultravioleta Visible (UV-vis)

Las propiedades ópticas del material se muestran en las Figuras 12. El espectro de absorción óptica es muy útil para calcular el Band Gap, en este caso el método de Tauc fue utilizado para determinarlo, los band gap directo están entre 3.77 y 3.82 eV. Este resultado significa

que el oxihidroxicarbonato de plata es un material semiconductor. Las longitudes de onda en las que el material absorbe o deja pasar la radiación en el rango UV-visible es altamente sensible a transiciones electrónicas en los materiales, cuando los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción. Con la finalidad de examinar las propiedades ópticas del material se realizaron mediciones de absorción en el rango del UV-Vis a temperatura ambiente de 24 °C, estos Band gaps se determinaron utilizando el espectro de absorción a través de la relación de Tauc, por medio de la siguiente ecuación ( 3 ):

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad ( 3 )$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  es la constante de Planck,  $v$  es la frecuencia,  $A$  es una constante,  $E_g$  es la banda prohibida de energía y  $n = 1/2$  para banda prohibida directa y  $n = 2$  para la banda prohibida indirecta. El valor de banda prohibida directa se obtiene mediante la extrapolación de la porción lineal de la curva  $(\alpha hv)^2 = 0$ . De esta caracterización se obtuvieron los valores de las brechas de energías prohibidas para los cuatro tiempos de exposición utilizados en los procesos. Así también los espectros de absorción óptica del conjunto de películas se muestran en la figura 12, representando las absorciones entre 22% y 50% cuando las longitudes de onda están en el rango de 318 a 800 nm, el espectro correspondiente a la capa de 90 minutos hace más evidente el Plasmon de nanopartículas de plata, lo cual está en buena concordancia a las informadas en referencia [33,42]. La banda prohibida se estimó utilizando el método Tauc para banda prohibida directa, en el recuadro los espectros de absorción ( $A$ ) frente a longitud de onda ( $\lambda$ ) se convirtieron en  $(\alpha hv)^2$  vs a energía ( $hv$ ). El borde de absorción se coloca entre 300 y 318 nm, los valores calculados para el Band Gap directos fueron 3.82, 3.79, 3.77 y 3.82 eV para la deposición durante 30, 60, 90 y 120 minutos, mostrados en la figura 12 esto nos demuestra una correlación entre las concentraciones de los precursores y el tiempo de reacción. Además se realizó una estimación por métodos de cálculo de los valores del Band Gap directo por los criterios de Tauc en promedio se obtuvo 3.8eV, utilizando la segunda derivada se calculó un valor de 3.9eV mostrado en la figura 16, dando una muy buena concordancia entre ellos.

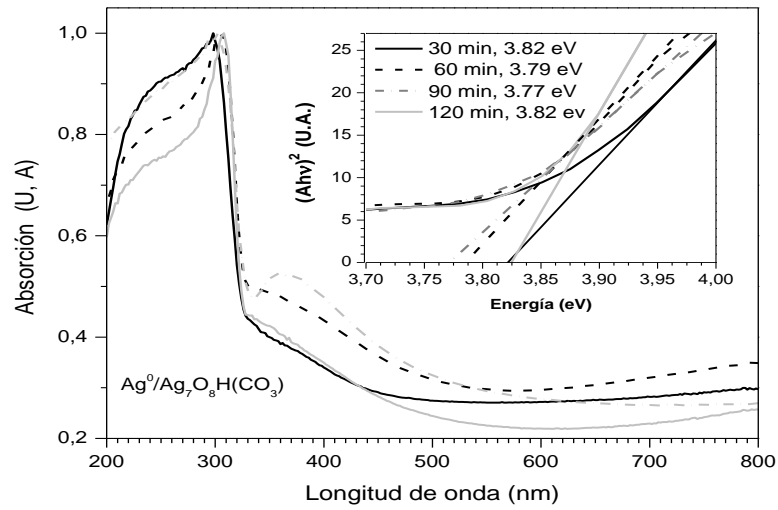


Figura 12. Espectros de absorción óptica correspondientes a capas con diferentes tiempos de deposición, como se indica; el recuadro muestra los gráficos relacionados con el procedimiento de Tauc para calcular el espacio de banda directo.

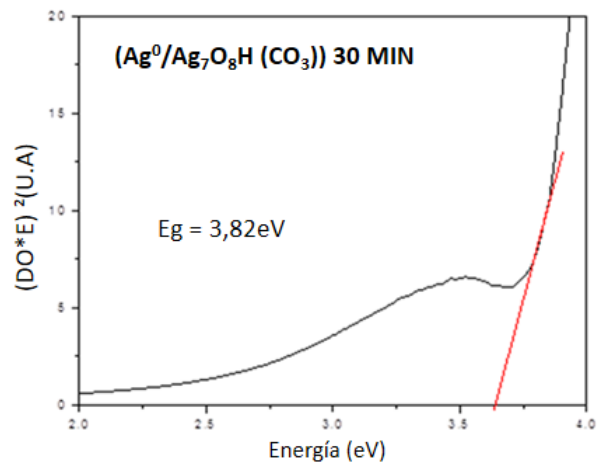


Figura 13. Muestra los gráficos relacionados con el metodo de Tauc para calcular el espacio de banda directo para deposición de 30 min

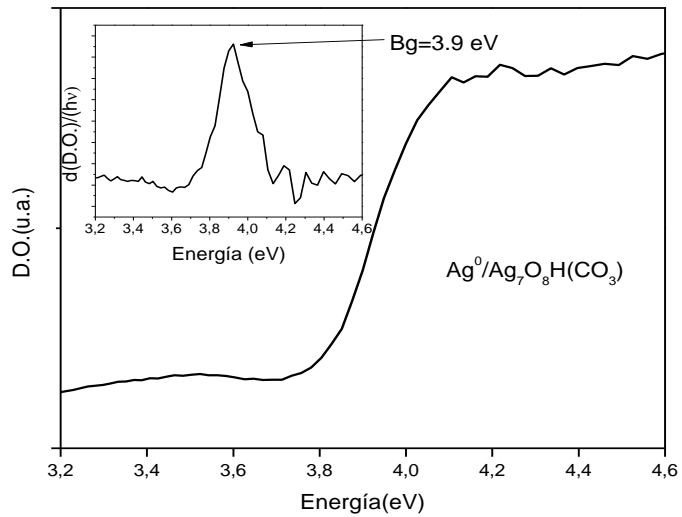


Figura 14. En estas figuras se muestran los valores de las bandas prohibidas (Band Gap) con dos diferentes técnicas de obtención de la derivada en el recuadro.

#### 4.1.3 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés)

Por otro lado, en la figura 15 se muestra la imagen SEM de los polvos precipitados, después de la limpieza. Aquí se puede observar que tales polvos están formados por granos de diferentes tamaños y formas. Las inserciones de la figura 15 muestran el análisis EDS (izquierda) y el porcentaje de composición (derecha), donde se puede observar el porcentaje más alto para la plata.

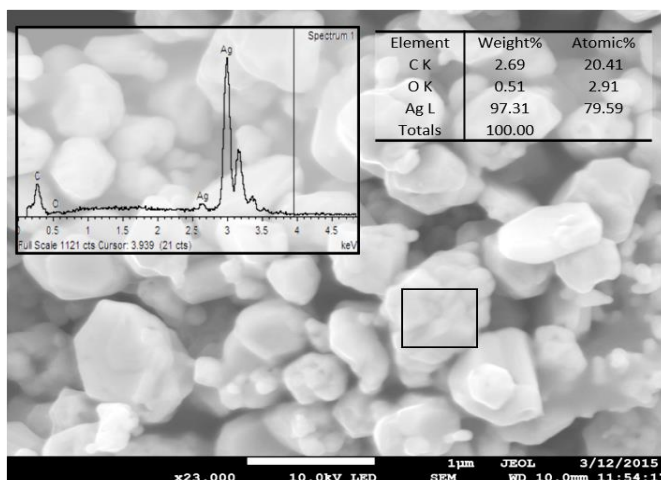
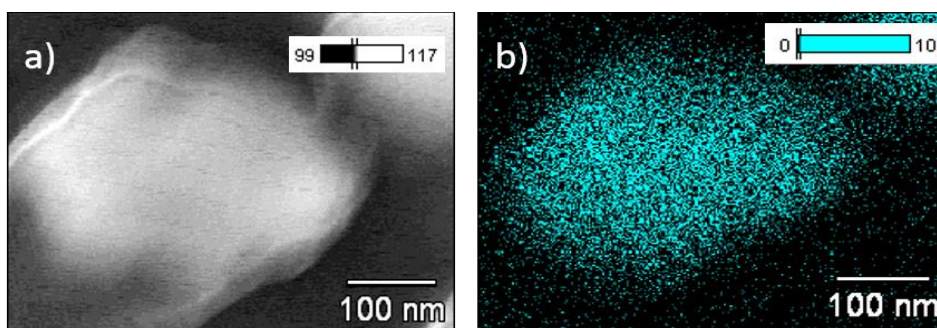


Figura 15. Micrografía correspondiente al polvo del material precipitado obtenido,  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ , en el cuadrado marcado se midió EDS, que está en el recuadro izquierdo y la tabla de composición principal se encuentra en el recuadro derecho.

También se realizó la Imagen del oxihidroxicarbonato de plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ) o clatrato de plata por la técnica de microsondas como se muestra en la figura 16 y 17.



Data Type: Counts Mag: 230000 Acc. Voltage: 15.0 kV

Figura 16. Imagen de SEM donde se muestra en el clúster del material figura a) un clúster del compuesto de plata y en b) WDS MAPING de la distribución de la plata en el mismo clúster.

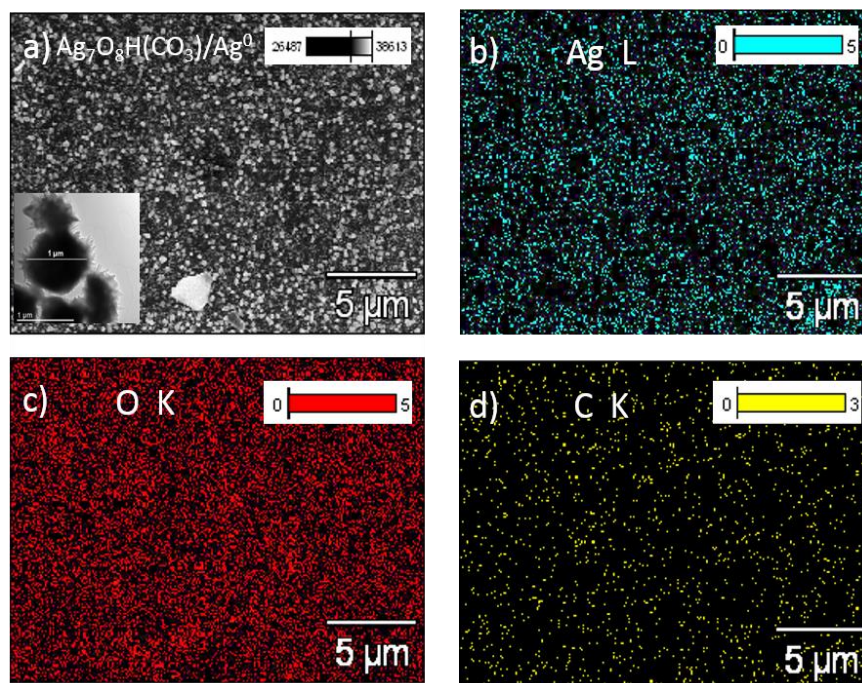


Figura 17. Imagen morfológica de la Superficie, para la capa depositada de 90 minutos, a) la inserción muestra una mayor ampliación, obtenida por la técnica TEM. Partes b), c), d) distribución de átomos específicos presentes de Ag, O y C, respectivamente.

#### 4.1.4 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés)

En la figura 18 se muestran las imágenes morfológicas, está formado por dos caracterizaciones, que contienen como micrografía principal de una película que tiene un fondo homogéneo y sin poros, i. e., no tiene orificios (color negro), sobre el fondo crece una distribución de grupos no conectados con formas irregulares y diferentes tamaños, identificados como plateados por FE-EPMA. La figura del recuadro corresponde a una imagen de TEM que representa pocos racimos de plata individuales rodeados por nanocristales no identificados por la sensibilidad del equipo de DRX, sin embargo, la estructura cristalina de estos nanocristales se identificó utilizando la imagen de microsonda HRTEM.

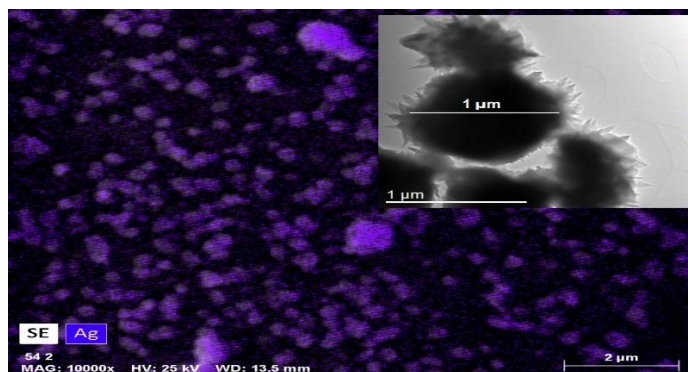


Figura 18. Imagen morfológica de la superficie, para la capa depositada de 90 minutos, el recuadro muestra un aumento mayor, obtenido mediante la técnica TEM.

En la figura 19 se muestra una micrografía HRTEM de la imagen del recuadro de la figura 18 , con diferentes escalas de trabajo, 50,10 y 5 nm , así también la FFT de las imágenes con escala

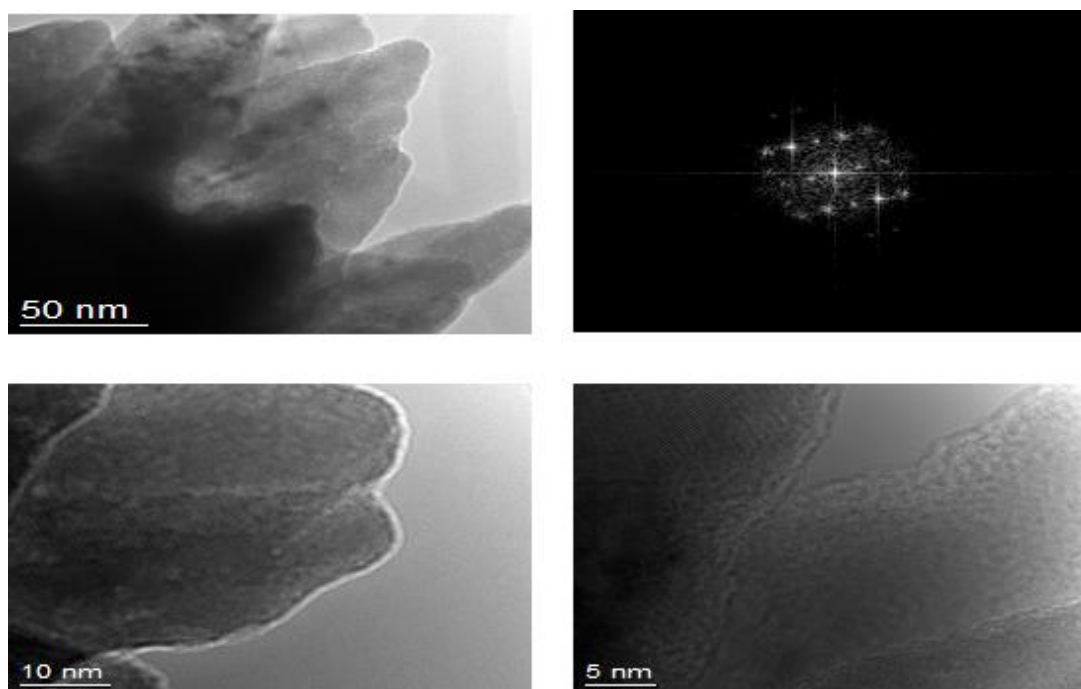


Figura 19 Presentan las micrografías de una parte del recuadro de la figura 18, con aumentos mayores de escala de trabajo, así como la FFT.



En la Figura 20 se muestra el HRTEM de los nanocristales observados en la figura 20 del recuadro el lado izquierdo es una imagen de contraste donde se pueden apreciar los planos cristalográficos en diferentes direcciones, los planos etiquetados, [1-11]; [311]; [220]; [13-1], en el cuadrante superior derecho se obtuvieron mediante la aplicación de la Transformada de Fourier de dicho cuadrante seleccionado, que se muestra en el lado derecho de la figura 20. A partir de estos planos se calcularon un conjunto de distancias y ángulos interplanares que son muy buenos. Acuerdo con el PDF# 53-1292, correspondiente al oxihidroxicarbonato de plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ).

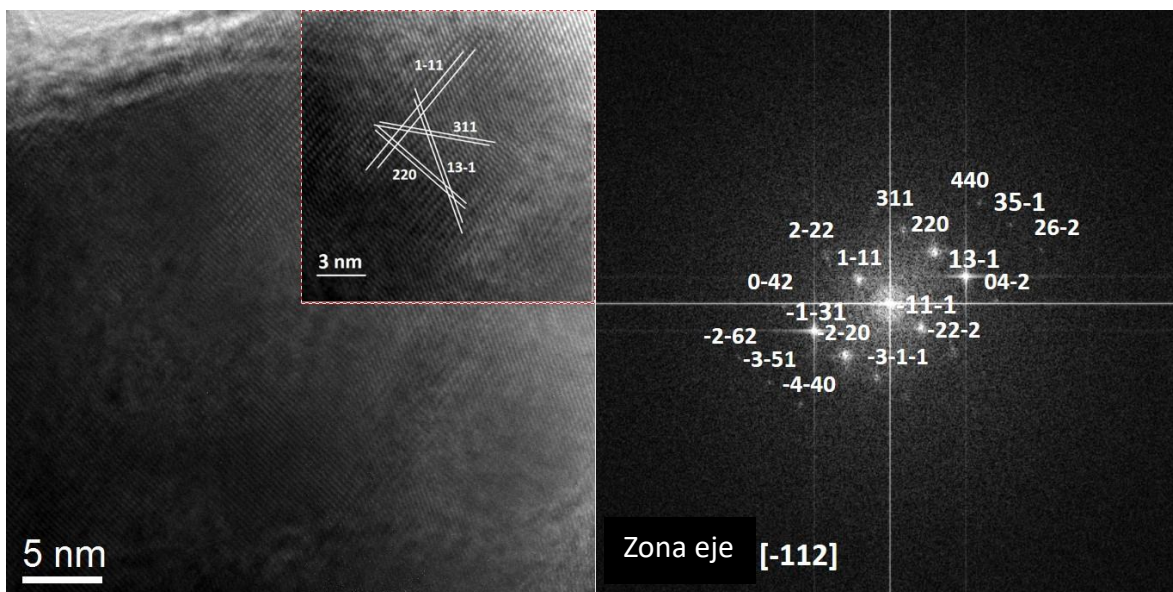


Figura 20. Imagen de micrografía HRTEM (lado izquierdo) e imagen FFT del HRTEM (lado derecho), primera región de prueba, eje de zona [-112].

La figura 21 corresponde a una identificación similar a la anterior, pero en otra región de prueba del material, aquí podemos observar siete planos diferentes, que han sido etiquetados en la imagen de contraste, ver el lado izquierdo de la figura 21. El lado derecho de la figura 21, es la Transformada de Fourier de la imagen de contraste seleccionada en el cuadrante

superior izquierdo. También a partir de esta caracterización se encontró la misma composición del material identificado.

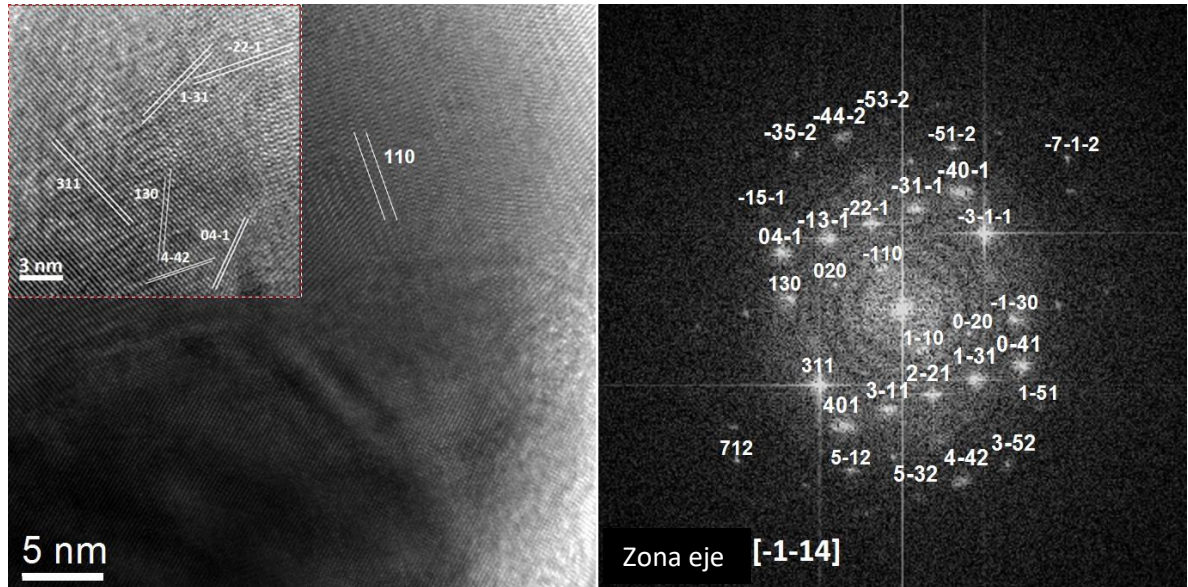


Figura 21. Imagen de micrografía HRTEM (lado izquierdo) e imagen FFT del HRTEM (lado derecho), primera región de prueba, eje de zona [-1-14].

#### 4.1.5 Espectro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en ingles)

Los espectros FTIR, figura 22, han sido comparados con algunas investigaciones relacionadas [43-48], que tienen cierta concordancia, en nuestro análisis dividimos el rango completo en dos regiones, la primera correspondiente a grupos funcionales, desde 4000 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ , y la segunda desde 1500 a 500  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las frecuencias características del material sintetizado, que a menudo llama región de huella digital del compuesto, que en nuestro caso son capas compuestas de plata, o nanopartículas de plata depositadas como LDH. La Tabla 2 muestra algunos grupos funcionales identificados en el compuesto sintetizado, clatrato de plata con racimos de plata I y II,

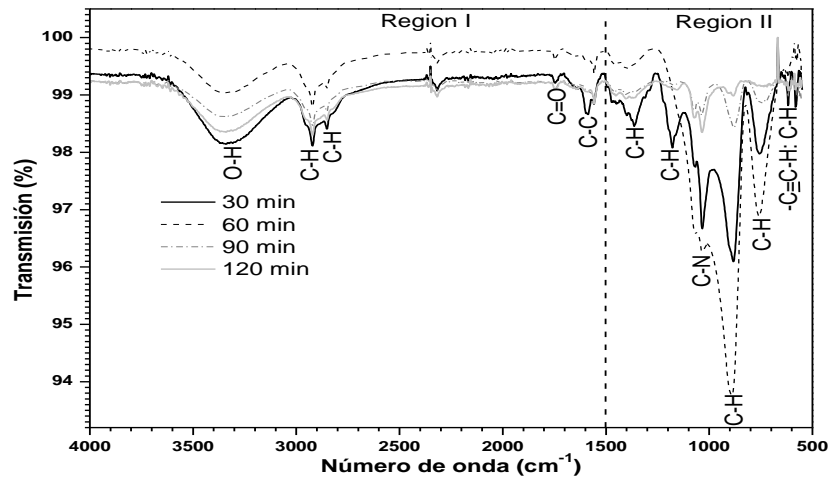


Figura 22. Conjunto de espectros FTIR, para identificar la presencia de algunos grupos funcionales (región I), así como las frecuencias características del material sintetizado (región II).

Podemos considerar que este material es nanoestructurado debido a los valores identificados del  $\text{Ag}^+$  y el  $(\text{OH})^-$ .

La Tabla 2 muestra algunos grupos funcionales conformados en el compuesto sintetizado

Numero de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	3344	2921, 2851, 1363, 1178, 883, 756	1747	1587	618
Grupo funcional	O-H	C-H	C=O	C-C	-C≡C-H: C-H

#### 4.1.6 Espectros Raman

El estudio del espectro Raman se presenta en la figura 23 donde se muestra las dos series de los cuatro espectros Raman, acomodadas por pares, que corresponden a dos diferentes longitudes de onda de excitación de los diferentes láseres utilizados, que fueron uno color azul de 435nm (línea gris) y otro color rojo de 647nm (línea negra) para sus diferentes tiempos de exposición.

Como puede observarse las intensidades de los picos Raman fueron más intensas cuando se utilizó el láser rojo. Los picos Raman de las películas delgadas de nuestro material muestran las intensidades más altas que se encontraron principales en los valores de 242, 472, 613 y 918  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Los espectros Raman de nuestra muestra se comparó con productos de corrosión de plata reportados y no se encontró concordancia con productos como oxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), acetato de plata ( $\text{AgCH}_3\text{COO}$ ) lo que nos indica que nuestro material es diferente al que se comparó.

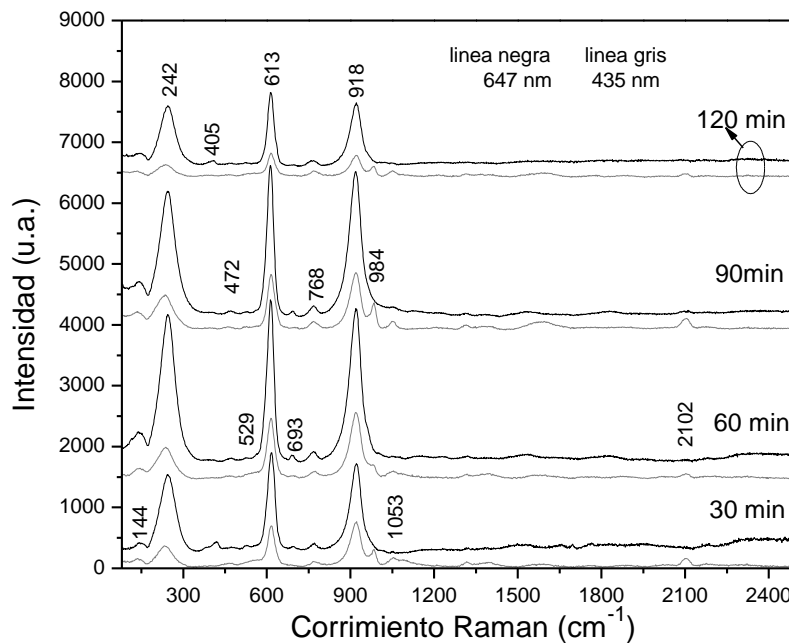


Figura 23. Espectros Raman de los materiales compuestos identificados, Oxihidroxicarbonato de plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ), presentados por pares, donde las líneas grises usaban un láser de 435 nm y las líneas negras usaban un láser de 647 nm, lo que lleva a estas últimas intensidades más altas.

## 4.2 Película delgada de Seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) o naumanita

Este material es un compuesto químico que pertenece al grupo I-VI con estequiometría de un selenio con dos platas y fórmula  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , su naturaleza policristalina con estructura ortorrómbica y aparece en la naturaleza como mineral naumanita, es un compuesto semiconductor sólido con una conductividad tipo n, de color negro.

Tiene un amplio rango de aplicaciones en dispositivos ópticos no lineales y ha sido sintetizado por varios métodos como el sonoquímico [49] deposición de electrones [50] evaporación térmica [51] y finalmente intercambio iónico [52]

### 4.2.1 Las películas delgadas de Seleniuro de Plata

En la siguiente figura 24 se presenta la imagen de la película delgada de seleniuro de plata la cual presenta un color gris oscuro muy uniforme.

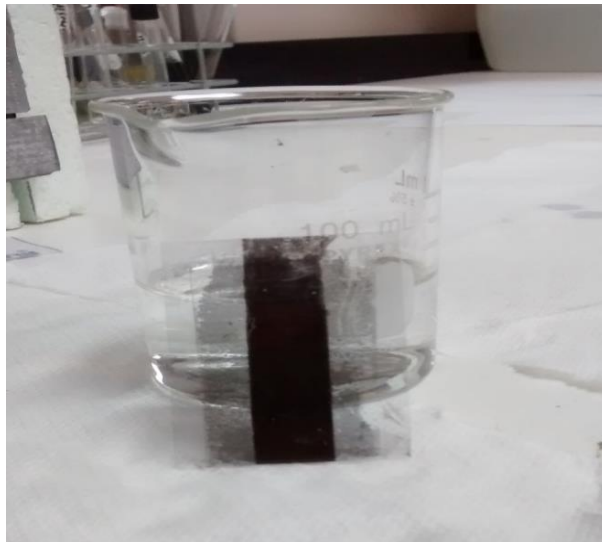


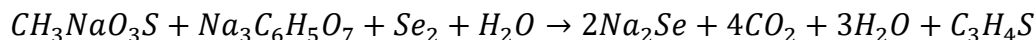
Figura 24. En esta figura se presenta la película delgada de seleniuro de plata o naumannita.

#### 4.2.2 Reacción Química para la formación de la película delgada de Seleniuro de Plata

Se realizó un método de dos pasos para la obtención de la síntesis de películas delgadas de seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ). El nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) ha sido ampliamente utilizado como fuente de iones para la síntesis de nanopartículas de plata, en este trabajo fue utilizado en la primera parte del proceso, el primer paso consiste en la obtención de la película precursora de oxihidroxido de plata,  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ , obtenida por deposición en baño químico (CDB) en un sustrato de vidrio. El intercambio iónico se realiza en el segundo paso, donde la película precursora fue sumergida en una solución acuosa de iones de selenio. Los componentes de la nueva solución de iones de selenio son Rongalita. (1 M), polvo de selenio metálico (1 M) y citrato de sodio (1 M).

Empleando los sustratos de vidrio Corning con la película de oxihidroxido de plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ) y en condiciones estándar de laboratorio de la presión y temperatura, se sumergieron en la solución de iones de selenio, los cuales por intercambio iónico desplazan el oxihidroxido y formando el seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) en un tiempo de del orden de minutos.

El mecanismo de reacción de la solución de iones de selenio debe considerar los siguientes pasos de síntesis:



El mecanismo de intercambio iónico que conduce a la síntesis de las películas delgadas de seleniuro de plata tiene esta reacción sugerida:



Esta reacción tarda unos minutos en completarse cuando los componentes del carbonato de la película precursora son reemplazados por los iones de selenio, promoviendo la formación de la película delgada de seleniuro de plata en el mismo sustrato. Después de limpiar con agua desionizada, se eligió una muestra representativa con buena homogeneidad y una buena adherencia al mismo sustrato.

### 4.2.3 Difractograma de Rayos X y Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (XRD y EDS por sus siglas en ingles)

El análisis de la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) mostrado en el recuadro de la Figura 25 confirma la presencia de átomos de plata y selenio. Sin embargo, los elementos químicos residuales están presentes debido a la reacción precursora. De hecho la concentración de los reactivos puede cambiar la morfología de los productos. Esta técnica EDS fue empleado para investigar la composición química y la pureza del material seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ). El espectro (EDS) mostrado en el recuadro de la Figura 25 confirma la presencia de plata y selenio en el material, además, las señales detectadas de oxígeno, carbono y sodio son presentados en el espectro. Los picos correspondientes al oxígeno y carbono son de la película precursora y los picos de sodio y azufre provienen de los precursores utilizados en la solución de iones de selenio.

Por otro lado, el difractograma de rayos X (DRX) de la película delgada de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  que se muestra en la Fig. 25 exhibe la estructura ortorrómbica policristalina similar a la naumanita sintética ( $\text{b-Ag}_2\text{Se}$ ), [53] la naumanita tiene el grupo de simetría  $P212121$  (19). Las principales posiciones angulares son  $2\theta = 30.85, 33.41, 33.93, 34.64, 40.25, 42.58, 43.22$  y  $44.98$  que corresponden a los planos cristalinos  $(1\ 0\ 2), (1\ 2\ 0), (1\ 1\ 2), (1\ 2\ 1), (0\ 1\ 3), (1\ 2\ 2), (1\ 1\ 3), (0\ 2\ 3)$  y  $(0\ 3\ 2)$ , respectivamente, indexadas en el cristalográfico de la base de datos COD-2230972.[54] Para obtener una estimación del tamaño de los cristalitas se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer, ver Ecuación ( 4 ) para esta estimación se utilizó el pico principal en  $33.93$ , correspondiente al plano cristalográfico  $(1\ 1\ 2)$ .

$$t = K \lambda / \beta \text{Cos}\theta \quad (4)$$

En la que  $\lambda$  representa la longitud de onda del haz de rayos X incidente,  $\beta$  es el ancho total a la mitad máxima (FWHM) en radianes. K es un adimensional factor de forma con un valor aproximado de 0,9 y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Este cálculo da un tamaño de cristalita de  $33,3$

nm, este resultado está en buen acuerdo con los valores de tamaño de cristalita de 35 nm ya reportado [55].

Los picos de difracción de las películas delgadas mostradas en la figura 28 puede ser indexada con seleniuro de plata ortorrómbica con grupo espacial 19 y tarjeta JCPDS 24-1041. No hay difracciones notables de otras fases como el selenio y la plata u otros compuestos fueron encontrados, lo que indica que el  $\text{Ag}_2\text{Se}$  sintetizado es muy puro y nanoestructurado. Las agudezas de los picos de difracción indican la buena cristalinidad de los materiales obtenidos y la anchura del pico se debe a la formación del pequeño tamaño de los nanocristales.

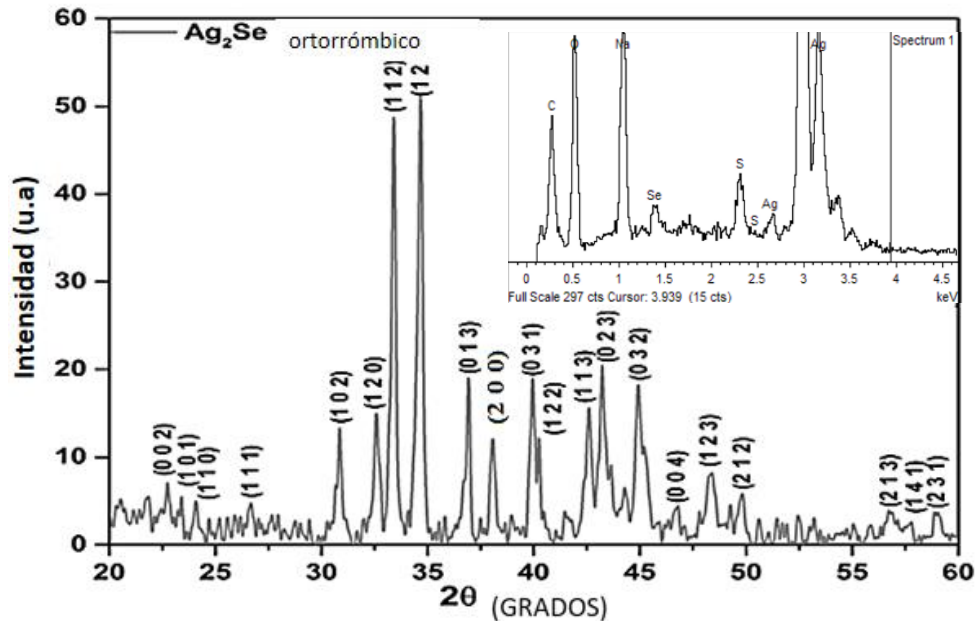


Figura 25. Difractograma XRD de la película delgada de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (El análisis cuantitativo de EDS en el recuadro).

#### 4.2.4 Cálculo del Band gap por el modelo de Tauc



El Cálculo para el Band gap de la película delgada de seleniuro de plata fue determinado utilizando el modelo Tauc [60] con los datos de absorción del equipo UV – VIS-NIR y con la siguiente ecuación (3) ya señalada anteriormente.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $h\nu$  es la energía de absorción en eV y "n" toma el valor de  $\frac{1}{2}$  para una transición directa. Esto puede ser asegurado como dado porque se confirma que el seleniuro de plata es un semiconductor de Band gap directo.

El cálculo del valor del Band gap por el método de Tauc mostrado en las Figuras 26 y 27 confirma aún más la síntesis exitosa de un semiconductor de seleniuro de plata nanoestructurado. Para el Band gap se reportaron valores alrededor de 1.39 eV [29,45]. Para películas delgadas de seleniuro de plata nanoestructuradas.

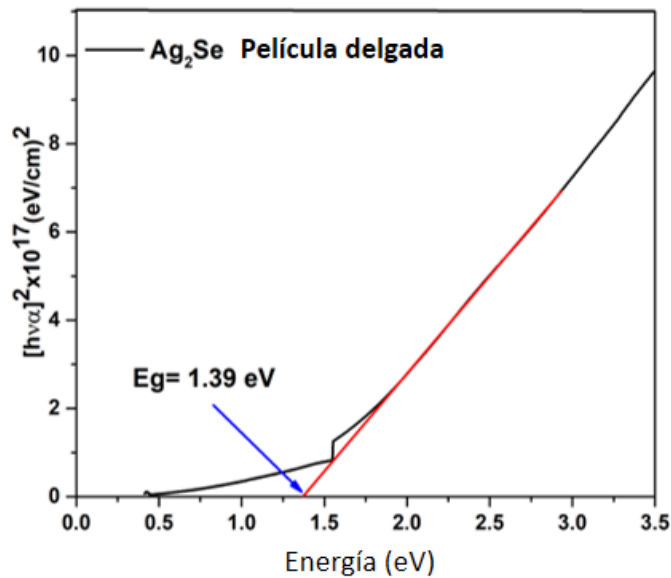


Figura 26. Cálculo del Band gap de la película delgada de seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) por el modelo de Tauc.

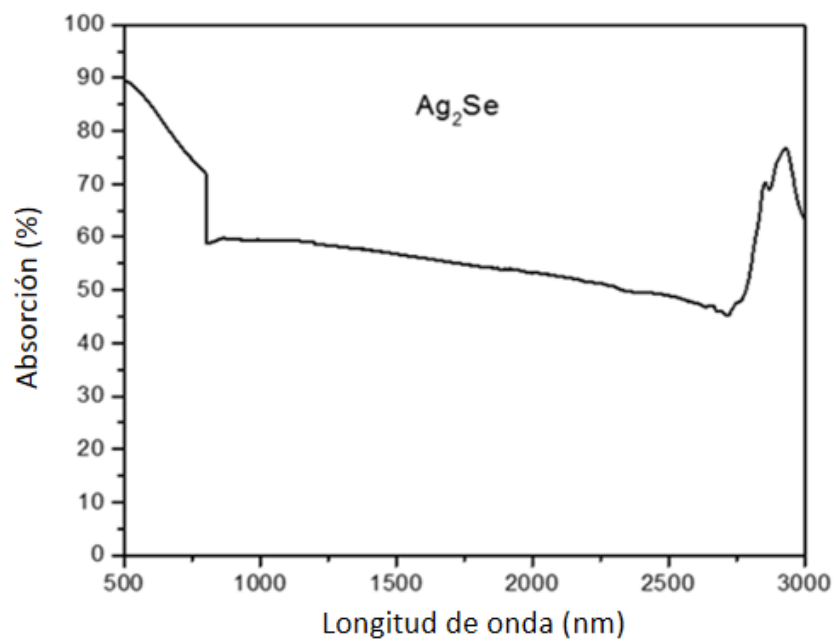


Figura 27. Espectro de absorción de la película delgada de seleniuro de plata ( $Ag_2Se$ ).

#### 4.2.5 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS por sus siglas en ingles)

En la figura 28 se presenta el espectro de XPS para el material seleniuro de plata en el que puede ver que los picos de la plata son más pronunciados y los del selenio son pequeños, por lo que fue necesario realizar la deconvolucion de ellos.

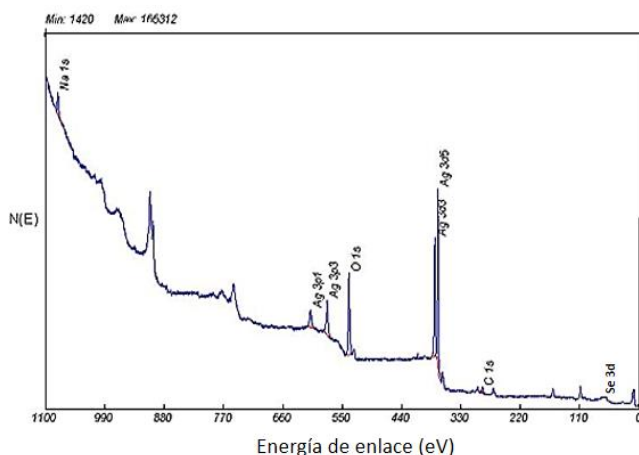


Figura 28. En esta grafica se presenta el espectro XPS de polvo de seleniuro de plata ( $Ag_2Se$ ).

Los espectros de alta resolución XPS para plata y selenio se muestran en las figura 29 y 30, respectivamente, y han sido corregidos por carga con un valor de 3.56 eV frente a los estandares C1s a 284.8 eV. El espectro XPS de alta resolución para plata mostrada en la Figura.32 claramente muestra la órbita de giro de 6 eV del doblete 3d de Ag [62] del  $Ag_2Se$ [63] con picos alrededor 367.8eV y 373.8eV.

El espectro XPS de alta resolución para selenio [64] mostrado en la Figura. 32 está formado por tres picos con valores de energía de enlace alrededor de 54.7 (3d), 53.8 ( $3d_{3/2}$ ) y 52.94 ( $3d_{5/2}$ ) eV.

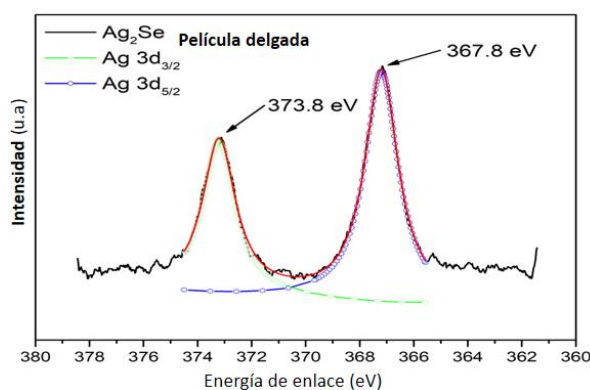


Figura 29. Espectro de alta resolución XPS del rango de energía de enlace de la plata.

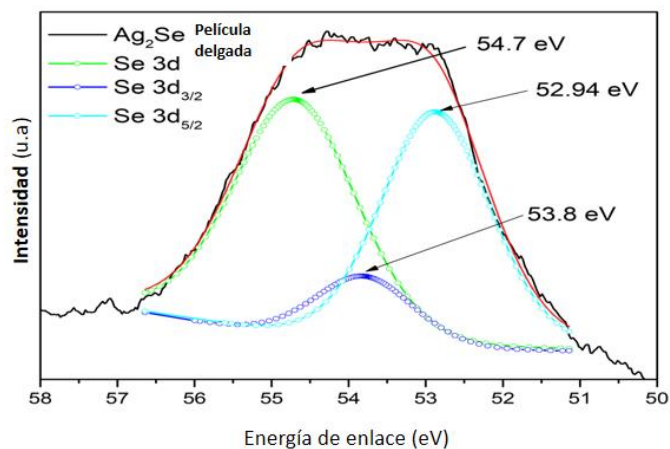


Figura 30. Espectro de alta resolución XPS del rango de energía de enlace del selenio.

#### 4.2.6 Microscopio Electrónico de Transmisión, Distancias interplanares y Tamaños de partículas.

En la Fig. 31, se muestran imágenes correspondientes a la caracterización de TEM, en la micrografía se puede observar una imagen que muestra planos cristalográficos. En la figura 32, contiene agregados de nanocristales a escala de trabajo de 100 nm. A mayor aumento la micrografía HRTEM para una muestra de seleniuro de plata. La imagen de la figura 33 es la transformada rápida de Fourier (FFT) y de la imagen de la figura 31, hemos

utilizado este mapeo para estimar las diferentes distancias interplanares correspondientes al compuesto sintetizado, la estructura identificada concuerda con los resultados obtenidos para patrones XRD de geometría ortorrómbica. En la figura 34 a escala de trabajo de 5nm es seleccionada una región que muestra planos cristalográficos y evidencian la posible ubicación de una sola nanopartículas con dimensión longitudinal de 9,92 nm. Según la referencia [65] un intervalo de banda prohibida de 1.376 eV puede ser predicho con simulaciones detalladas y corroboradas. Con valores experimentales con partícula de similares tamaños. Pensamos que los crecimientos de las pequeñas partículas son posibles debido al control de la reacción y velocidad por la concentración de citrato de sodio.

En la tabla 3 se muestra un conjunto de cuatro distancias interplanares medidas a partir de caracterizaciones HRTEM; Estos se comparan con una referencia cristalográfica tarjeta, PDF # 24-1041, como puede observarse, la coincidencia de las distancias medidas con las distancias de referencia está muy cerca, y los índices de Miller sugieren una geometría ortorrómbica.

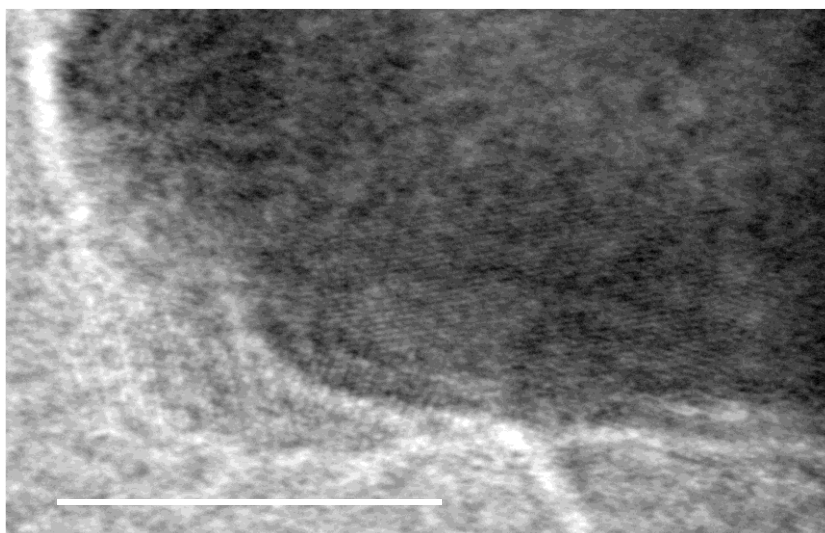


Figura 31. Muestra planos cristalográficos y evidencian la posible ubicación de una sola nanopartícula.

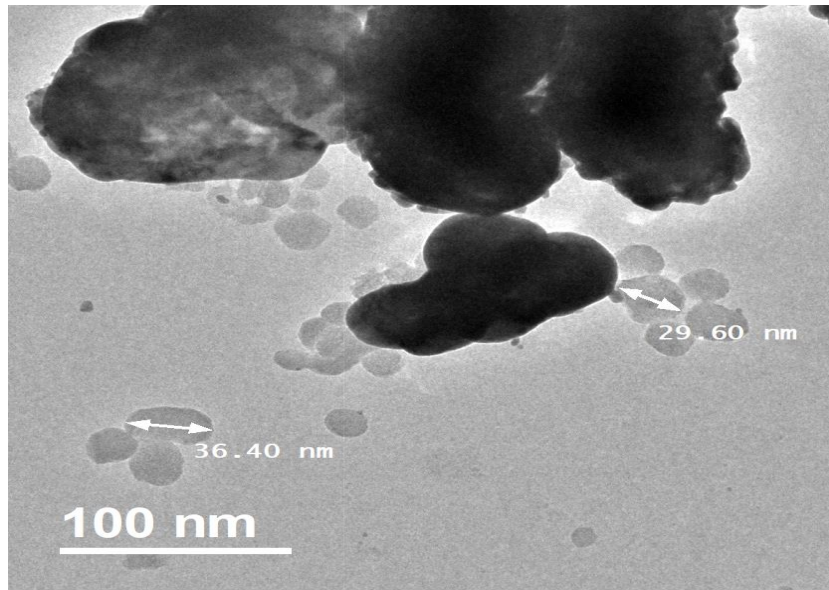


Figura 32. La micrografía muestra unos agregados de nanocristales con sus medidas del tamaño de partícula en la escala de 100nm.

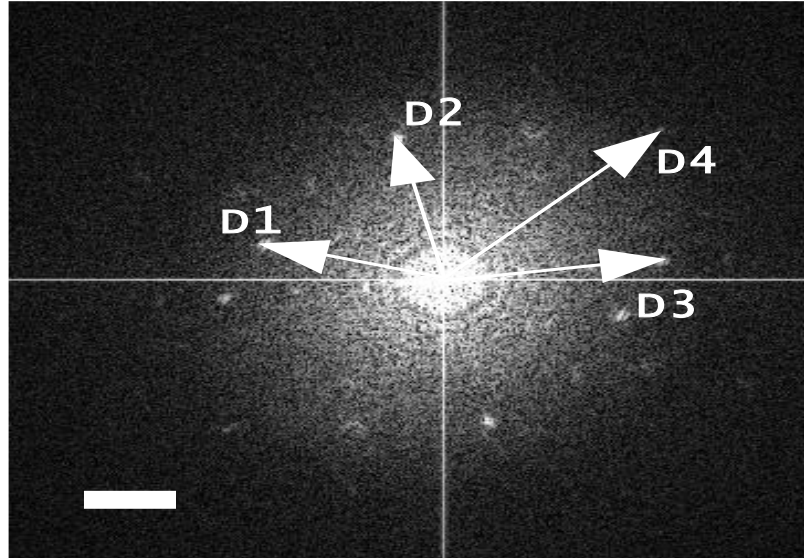


Figura 33. Muestra la FFT que corresponde a la HRTEM de la el patrón de difracción de electrones de Bon Laue y las distancias de los planos cristalográficos respectivos.

Tabla.3 Se presentan las distancias interplanares experimentales y de la base de datos, así como sus índices de Miller de los planos cristalográficos respectivos a la configuración ortorrómbica.

Distancia	Experimental (Å)	PDF# 24-1041 (Å)	h	k	l
d1=1/D1	2.56	2.584	1	2	1
d2=1/D2	2.43	2.431	0	1	3
d3=1/D3	2.15	2.169	2	0	0
d4=1/D4	1.617	1.619	2	1	3

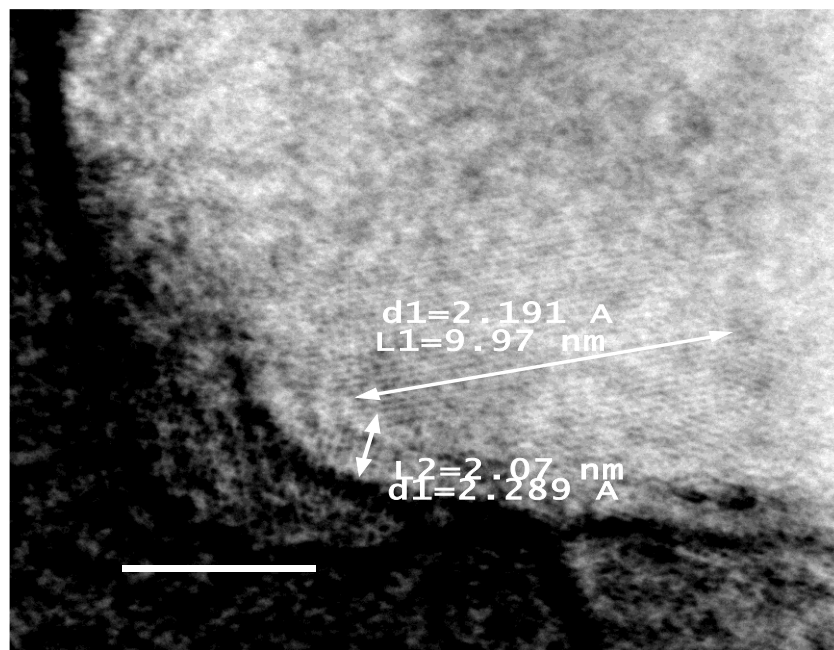


Figura 34. Se presenta la micrografía HRTEM para una muestra de seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ).

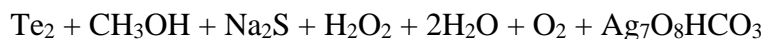
### 4.3 Película delgada de Teleruro de Plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) o Hesita

Este material es un compuesto químico que pertenece al grupo I-VI con estequiometría de un telurio con dos platas y su formulación química  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , su naturaleza policristalina con estructura monoclinica aparece en la naturaleza como mineral hesita, es un compuesto semiconductor sólido con una conductividad tipo n, de color negro.

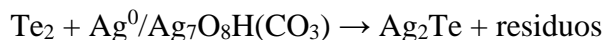
El telururo de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) con estructura monoclnica presenta un comportamiento con gran movilidad de electrones y baja conductividad trmica [66,67]

#### 4.3.1 Sntesis de pelculas delgadas de Teleruro de Plata

Empleando los sustratos de vidrio Corning con la pelcula de oxihidrxido de plata con la formulacin ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ) y en condiciones estandar de laboratorio de la presi3n y temperatura, se sumergieron en la soluci3n de iones de telurio, los cuales por intercambio i3nico desplazan el clatrato y formando el telururo de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) en un tiempo de orden de minutos. El mecanismo de reacci3n de la soluci3n de iones de telurio debe considerar los siguientes pasos de sntesis:



El mecanismo de intercambio i3nico que conduce a la sntesis de las pelculas delgadas  $\text{Ag}_2\text{Te}$  tiene esta reacci3n propuesta:



Esta reacci3n tarda unos minutos en completarse cuando los componentes del carbonato de la pelcula precursora son reemplazados por los iones de telurio, promoviendo la formaci3n de la pelcula delgada de telururo de plata en el mismo sustrato. Despu3s de limpiar con agua desionizada, se eligi3 una muestra representativa con buena homogeneidad y una buena adherencia al mismo sustrato.

#### 4.3.2 Espectroscopia de Rayos X de Energfa Dispersiva (EDS por sus siglas en ingles)

El an3lisis de espectroscopia de rayos X de energfa dispersiva (EDS), mostrado en la Fig. 35 confirma la presencia de 3tomos de plata y telurio. Sin embargo, el residual presenta elementos qufmicos debido a la reacci3n de los precursores. De hecho la concentraci3n de reactivos podrfia cambiar la morfologfa de los productos. La energfa y la t3cnica de



espectroscopia de rayos X (EDS) dispersiva fue empleado para investigar la composición química y la pureza del material de  $\text{Ag}_2\text{Te}$ . Además, las señales correspondientes al oxígeno, carbono y sodio son detectados en el espectro. Los picos correspondientes a oxígeno y carbono son de la película precursora y la de los picos de sodio y sulfuro provienen de los precursores utilizados en la solución de iones de telurio.

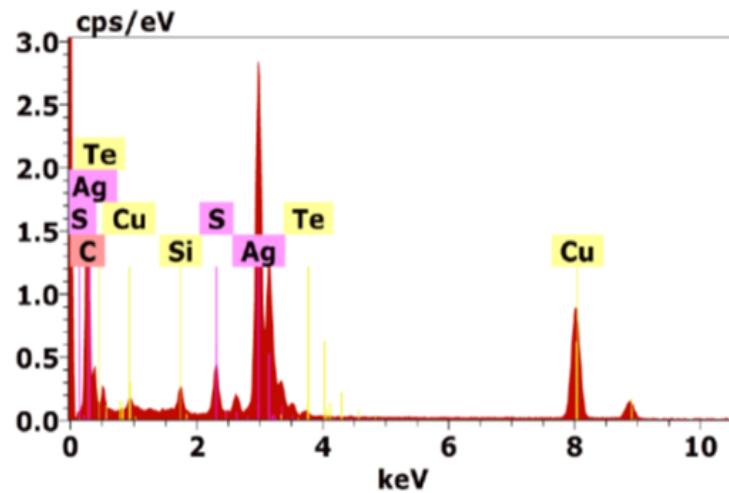


Figura 35. Espectro EDS del telurio de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ).

#### 4.3.3 Cálculo del Band gap por el método de Tauc

El cálculo del ancho de Band gap por el método de Tauc se aplicó al espectro de absorción del telurio de plata mostrado en las Figuras 36. Para el Band gap se reportaron valores alrededor de 0.2 eV [68]. Para películas delgadas de seleniuro de plata nanoestructuradas.

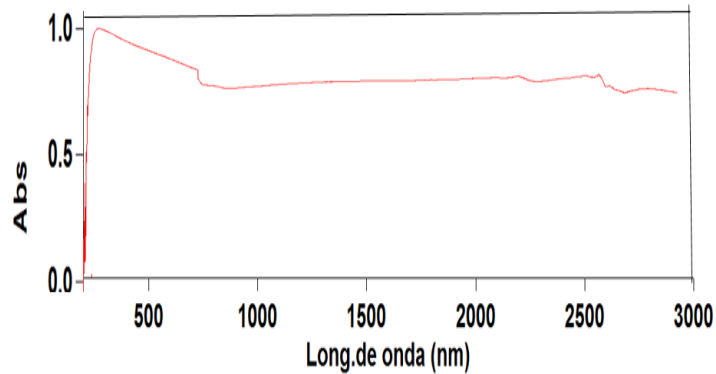


Figura 36. Se presenta el espectro de absorción del telururo de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ).

El cálculo de la banda prohibida de la película delgada de  $\text{Ag}_2\text{Te}$  por la técnica de Tauc, fue determinado utilizando el modelo 22 de UV- VIS-NIR y el registro de los datos de absorción con la siguiente ecuación ( 3 )

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad ( 3 )$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $h\nu$  es la energía de absorción en eV y "n" toma el valor de  $\frac{1}{2}$  para una transición electrónica directa. Esto puede ser asegurado como hecho porque se confirma que  $\text{Ag}_2\text{Te}$  es un semiconductor de Band gap directo. El cálculo del band gap por el metodo de Tauc mostrado en la Fig. 37 confirma aún más la síntesis exitosa de una película del semiconductor de  $\text{Ag}_2\text{Te}$  nanoestructurado. Las brechas de la banda prohibida se reportaron con valores alrededor de 0.2 eV [68] Para películas delgadas de  $\text{Ag}_2\text{Te}$  nanoestructuradas. Por consiguiente, como se muestra en la figura 41 se presenta el cálculo de la energía de band gap por el método de Tauc del telururo de plata, el cual tiene el valor correspondiente a 0.37 eV.

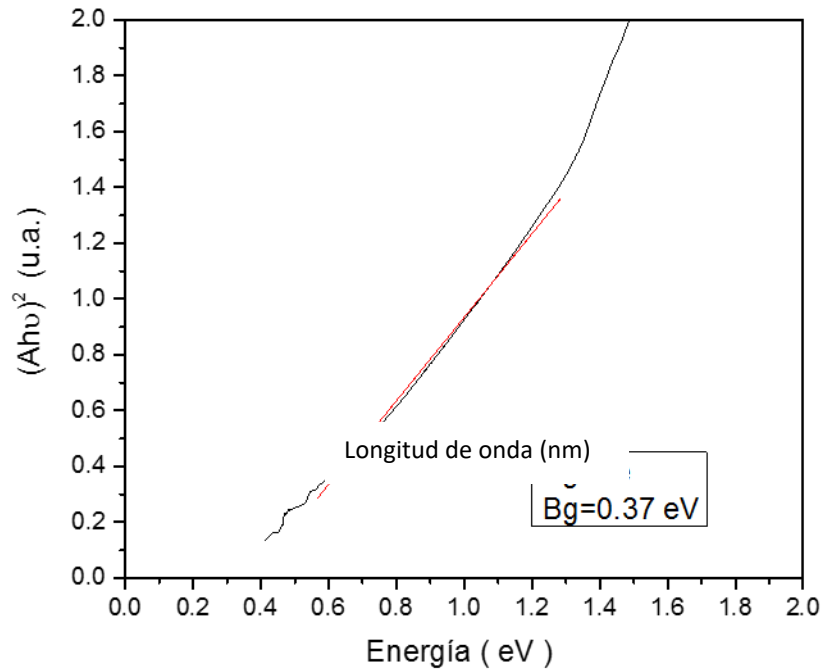


Figura 37. Cálculo del Band gap de la película delgada de seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) por el modelo de Tauc

La energía del band gap calculado fue de 0.37 eV, este valor tiene una muy buena concordancia con los valores entre 0.2 eV [68] y 0.6eV [69].

#### 4.3.4 Difractograma de Rayos X (XRD por sus siglas en ingles)

Por otro lado, el difractograma de rayos X (DRX) de la película delgada de telururo de plata  $\text{Ag}_2\text{Te}$  que se muestra en la en la figura 38 se exhibe una naturaleza policristalina con la estructura monoclinica similar a la Hessita sintética ( $b\text{-Ag}_2\text{Te}$ ), la Hessita tiene el grupo de simetría  $P121/c1$  (14) y Las principales posiciones angulares están en  $2\theta = 26.34, 28.14, 29.91, 31.11, 31.26, 32.89, 36.71, 38.96, 39.81, 41.15, 42.01, 44.69, 46.32, 46.91, 48.79,$

50.10, 51.35, 52.70, 54.24, 57.52 y 58.11 que corresponden a los respectivos planos cristalográficos (2 0 0), (-1 1 2), (1 1 1), (- 2 1 2), (0 1 2), (-3 0 2), (-1 1 3), (1 1 2), (3 0 0), (-3 1 3), (0 2 1), (-4 0 2), (-2 2 1), (-3 1 4), (2 2 0), (1 1 3), (-2 2 3), (3 1 1), (4 0 0), (-5 0 4) y (3 2 0) respectivamente, los cuales concuerdan con la base cristalográfica de datos

PDF# 03-065-1104. Los planos cristalinos (1 1 1), (0 1 2), (1 1 2) y (3 0 0) son similares a los reportados por otros métodos y confirman que las películas delgadas de telururo de plata son policristalinos y que tienen una estructura monoclinica sin orientación preferente lo cual está en muy buen acuerdo con lo reportado.

Para obtener una estimación del tamaño de la cristalita del  $\text{Ag}_2\text{Te}$  se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer, ver ecuación ( 2 ), Basamos la estimación en la utilizó del pico más intenso en 38.86, Correspondiente a un plano cristalográfico (1 1 2).

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

En la que k representa la longitud de onda del haz de rayos X incidente,  $\beta$  es el ancho total a la mitad máximo (FWHM) en radianes. K es un factor adimensional con un valor aproximado de 0,9 y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Este cálculo da un tamaño de cristalita de 9nm, este resultado está en buen acuerdo con los valores de tamaño de cristalita de 9 nm ya reportado [70].

Los picos de difracción de las películas delgadas mostradas en la figura 38 puede ser indexada con telururo de plata monoclinica del grupo espacial 14 y tarjeta PDF# 03-065-1104. No hay diferencias notables de otras fases. Como el telururo, plata y otros compuestos fueron encontrados, lo que indica que el  $\text{Ag}_2\text{Te}$  sintetizado es muy puro y nanoestructurado. Los picos agudos de las difracciones indican la buena cristalinidad de los materiales obtenidos y la anchura del pico se debe a la Formación del pequeño tamaño de los nanocristales.

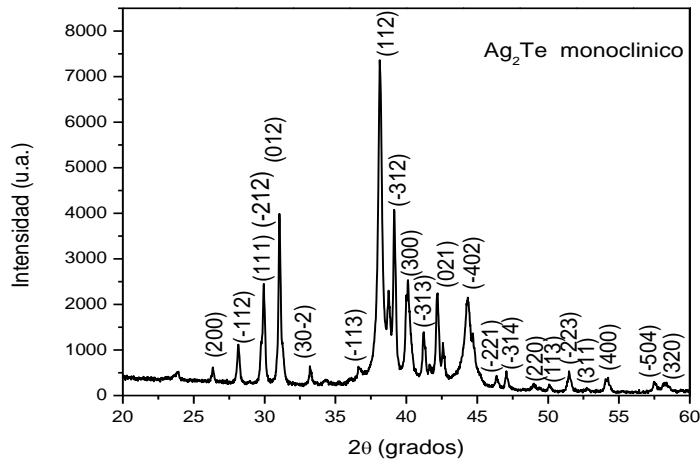


Figura 38. Difractograma XRD de la película delgada de telurio de plata Ag<sub>2</sub>Te mostrando los planos cristalográficos identificados.

#### 4.3.5 Microscopio Electrónico de Transmisión, Distancias y Tamaños

En la Figura 39, se muestran imágenes correspondientes a la caracterización de TEM, en la micrografía puede ser observada una imagen que contiene agregados de nanocristales a escala de trabajo de 200 nm. A mayor aumento en la misma región con escala de trabajo de 100 nm en la Figura 40 y en la figura 41 se muestra el HRTEM a escala de trabajo de 5 nm, es seleccionada una región que muestra planos cristalográficos y evidencian la posible ubicación de una sola nanopartícula con dimensión longitudinal de 9.04nm lo cual concuerda con lo reportado de 9.92 nm y un intervalo de banda prohibida de 0.3 eV puede ser predicho con simulaciones detalladas y corroboradas con valores experimentales con partícula de similar tamaños. Pensamos que los crecimientos de las pequeñas partículas son posibles debido al control de la reacción y velocidad por la concentración de hidróxido de sodio.

La imagen de la transformada rápida de Fourier (FFT) se presenta en la figura 42, hemos utilizado este mapeo para estimar las diferentes distancias interplanares correspondientes al compuesto sintetizado, la estructura identificada concuerda con los resultados obtenidos para patrones XRD de estructura monoclinica.

En la tabla 4 se muestra un conjunto de cuatro distancias interplanares, medidas a partir de la figura de Von Laue obtenida por la caracterización HRTEM; Estos se comparan con una referencia cristalográfica tarjeta, PDF# 03-065-1104, como puede observarse, la coincidencia de las distancias medidas con las distancias de referencia está muy cerca, y los índices de Miller sugieren una estructura monoclinica.

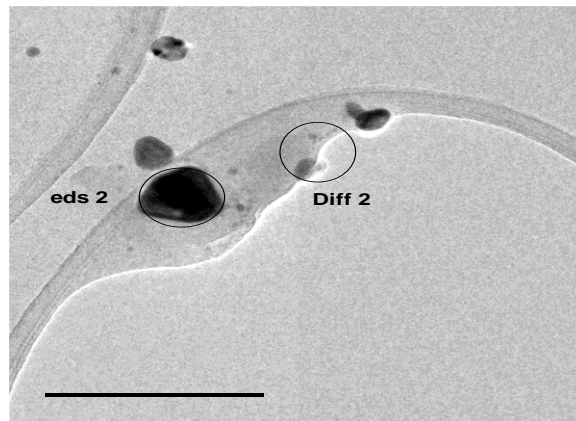


Figura 39. Micrografía mostrando el área de difracción y EDS del telururo de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ )

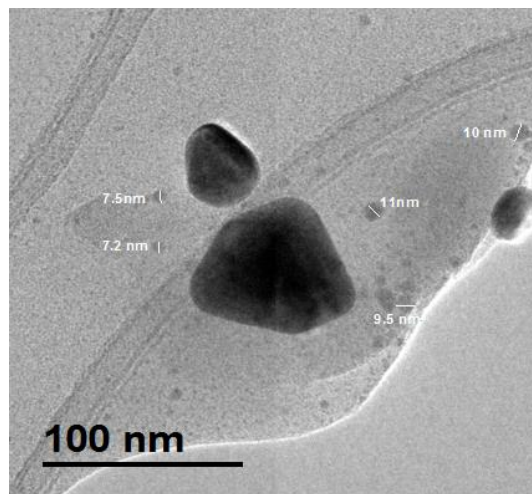


Figura 40. Muestra una imagen que contiene agregados de nanocristales de tamaño aproximado de 9 nm a escala de trabajo de 100 nm.

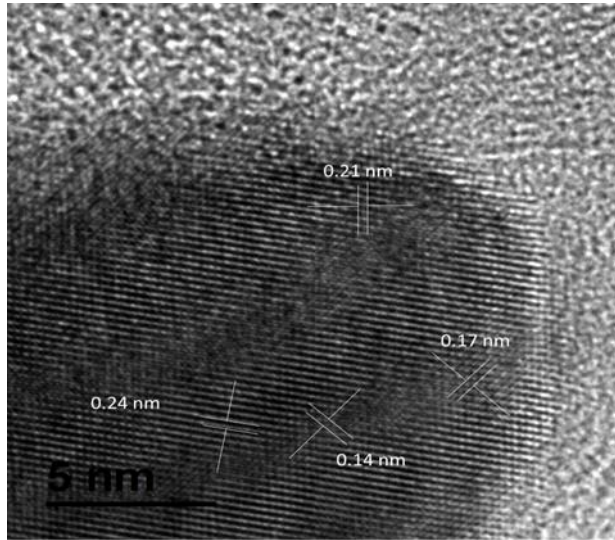


Figura 41. HRTEM a escala de trabajo de 5 nm es seleccionada una región que muestra planos cristalográficos y evidencian las distancias interplanares promedio de 0.19nm.

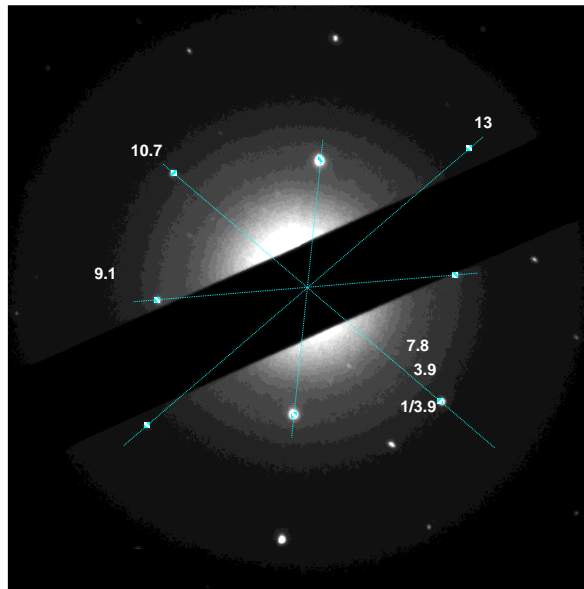


Figura 42. Esta transformada rápida de Fourier (FFT) hemos utilizado para estimar las diferentes distancias interplanares correspondientes al compuesto sintetizado  $\text{Ag}_2\text{Te}$

Tabla 4 Se presentan las distancias interplanares experimentales y de la base de datos, así como sus índices de Miller de los planos cristalográficos respectivos a la estructura monoclinica.

Distancia	Experimental (Å)	PDF#03-65-1104 (Å)	h	k	l
d1=1/D1	2.51	2.44	-1	1	3
d2=1/D2	2.18	2.18	-3	1	3
d3=1/D3	1.88	1.86	2	2	0
d4=1/D4	1.54	1.58	3	2	0

#### 4.4 Comparación de los espectros de absorción de los tres materiales

La figura 43 presenta la comparación de las curvas de absorción del material precursor clatrato de plata y los compuestos obtenidos, como el seleniuro de plata y finalmente el telururo de plata, los cuales muestran diferencias significativas y se pone de manifiesto para el cálculo de los band gap respectivos.

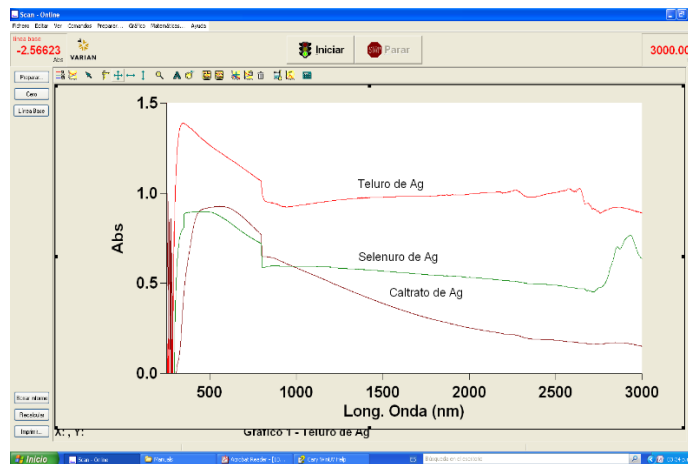




Figura 43. Muestra los espectros de absorción del caltrato oxihidroxicarbonato de plata, seleniuro de plata y telururo de plata.

De los resultados obtenidos del cálculo del Band gap para cada uno de los materiales obtenidos, se observa que el valor correspondiente para la película delgada precursora el oxihidroxicarbonato de plata. Es el de 3.7 eV y para el seleniuro de plata es de 1.37eV y finalmente para el telururo de plata es de 0.37eV. Lo cual está acorde con los espectros de absorción aquí presentados en la figura 43.

## **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS**

- Con estos resultados presentados podemos probar que con los métodos de química suave y de primeros principios bajo condiciones estándares de laboratorio es posible obtener materiales y procesos de manera novedosa y de aplicación inmediata de manera industrial.
- Se implementó un proceso viable, escalable y económico para la elaboración de películas de calcogenuros binarios nanoestructurados de los grupos I-VI.
- Todas las películas semiconductoras obtenidas son homogéneas y presentan buena adherencia al sustrato.
- El método de síntesis es novedoso ya que consistió de dos etapas, la primera fue la obtención en un sustrato de vidrio la película precursora de oxihidroxicarbonato de plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H}(\text{CO}_3)$ ) mediante la técnica de baño químico. La segunda etapa consistió en sumergir el sustrato con la película precursora en una solución con una formulación novedosa y diferente para cada uno de los iones calcogenuros de selenio

o telurio, obteniéndose así una película delgada de los materiales calcogenuros seleniuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) y telurio de plata ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) en el mismo sustrato de la película precursora.

- Los DRX muestran las estructuras cristalinas de las diferentes películas semiconductoras, la película precursora de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_7\text{O}_8\text{H} (\text{CO}_3)$  presento una estructura cubica, la película de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  muestra una configuración ortorrómbica y por último la película semiconductor de  $\text{Ag}_2\text{Te}$  presenta una estructura monoclinica.
- Los valores calculados del band-gap de los diferentes materiales utilizando el método de Tauc fueron: Para Clatrato de plata fue de 3.76 eV, para el seleniuro de plata fue de 1.5 eV y finalmente para el telurio de plata fue de 0.37 eV, todos estos valores concuerdan con los reportados en la bibliografía especializada.
- Las estructuras cristalinas obtenidas a partir de las micrografías del microscopio electrónica de transmisión utilizando el método de Von Laue, concuerdan con los patrones de DRX.

### **5.1.- Trabajos futuros**

Durante el presente trabajo de investigación se pudo observar que existen muy pocos trabajos publicados en el área de calcogenuros con plata y litio sobre sustratos flexibles como el ITO , con esto no se quiere decir que es un área nueva, estos compuestos han existido y lo que sucede es que son muy escasamente investigados, lo novedoso durante el desarrollos de esta tesis es que se pueden realizar películas delgadas con los distintos sistemas , utilizando varias técnicas para la elaboración de éstas.

Es aún más escaso los estudios de calcogenuros sobre películas de carbonatos de plata o litio, sólo algunos autores han publicado su aplicación en baterías. De tal manera, considero pertinente seguir con el estudio de estos materiales hasta lograr un procedimiento estandarizado con las condiciones necesarias para la síntesis.

Es conveniente investigar sobre las propiedades electrónicas y morfológicas a fin de ir optimizando las formulaciones de este tipo de semiconductores a que corresponden, es decir, clasificar cada uno de ellos en semiconductores tipo p, n, etc. Y a su vez sintetizar calcogenuros para sistemas ternarios.

## CAPÍTULO 6: REFERENCIAS

- [1] Drexler, Eric. ["There's Plenty of Room at the Bottom"](#)
- [2] Y. Wan, X. Wang, S. Liu, Y. Li, H. Sun, & Q. Wang, Effect of Electrochemical Factors on Formation and Reduction of Silver Oxides. *Int. J. Electrochem. Sci*, 8 (2013) 12837-12850.
- [3] K. Kawashima, M. Ishii, S. Date, T. Tsutsumi, H. Okabe, & J. Akimitsu, Superconductivity in clathrate-type silver oxides:  $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{MX}$  (M=cation, X=anion). *Physica C: Superconductivity*, 460 (2007) 542-543.
- [4] Jansen, M., & Vensky, S. (2000). Darstellung und Charakterisierung des Silber (I, II, III)-oxidclathrates  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{HCO}_3$ /Synthesis and Characterization of the Silver (I, II, III) Oxide Clathrate  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{HCO}_3$ . *Zeitschrift für Naturforschung B*, 55(9), 882-886.
- [5] A. I. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodriguez, and Quintana, *Thin Solid Films* 391 (2001) 28.
- [6] Y. Lu, X. Meng, G. Yi, J. Jia, *J. Colloid Interface Sci.*, 356 (2011), p. 726
- [7] E.M. Larramendi, O. Calzadilla, A. Gonzalez-Arias, E. Hernandez, J. Ruiz-Garcia, *Thin Solid Films*, 389 (2001), pp. 301–306
- [8] S.Deivanayki, P. Jayamurugan, R. MariappanV.Ponnuswamy, *Chalcogenide Letters* 7(3), 159-163 (2010).
- [9] Pathan HM, Sankapal BR, Desai JD, Lokhande CD (2003) *Mater Chem Phys* 78:11
- [10] Hankare PP, Khomane AS, Chate PA, Rathod KC and Garadkar KM. Preparation of copper selenide thin films by simple chemical route at low temperature and their characterization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009; 469(1-2):478-482.
- [11] D.B. Fan, X. Yang, H. Wang, Y. Zhang, H. Yan, *Physica. B* 337 (2003) 165.
- [12] Y. Rodri'guez-Lazcano et al. / *Thin Solid Films* 493 (2005) 77 – 82.

- [13] Day, T.; Drymiotis, F.; Zhang, T.; Rhodes, D.; Shi, X.; Chen, L.; Snyder, G. J. Evaluating the potential for high thermoelectric efficiency of silver selenide. *J. Mater. Chem. C* 2013, 1, 7568.
- [14]. L.B. Chandrasekar, R. Vijayalakshmi, B. Rajeswari, R.Chandramohan, G. Arivazhagan, and S.A. Packiaseeli, Brazilian. *J. Phys.* (2014). <https://doi.org/10.1007/s13538-014-0249-z>.
- [15]. C.N. Zhu, P. Jiang, Z.L. Zhang, D.L. Zhu, Z.Q. Tian, and D.W. Pang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2013). <https://doi.org/10.1021/am303110x>.
- [16]. M. Pandiaraman, N. Soundararajan, C. Vijayan, C. Kumar, and R. Ganesan, *J. Ovonic Res.* 6, 285 (2010).
- [17]. M. Pandiaraman and N. Soundararajan, *J. Theor. Appl. Phys.* (2012). <https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-7>.
- [18]. B. Pejova, M. Najdoski, I. Grozdanov, and S.K. Dey, *Mater. Lett.* (2000). [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(99\)00272-4](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(99)00272-4).
- [19]. M. Kobayashi, *Solid State Ionics* (1990). [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90392-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90392-5).
- [20]. M.S. Khan, A. Talib, S. Pandey, M.L. Bhaisare, G. Gedda, and H.F. Wu, *Colloids Surf. B* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.07.070>.
- [21]. H. Cao, Y. Xiao, Y. Lu, J. Yin, B. Li, S. Wu, and X. Wu, *Nano Res.* (2010). <https://doi.org/10.1007/s12274-010-0057>
- [22]. M. Salavati-Niasari, M. Jafari, and A. Sobhani, *Micro Nano Lett.* (2013). <https://doi.org/10.1049/mnl.2013.0444>.
- [23]. H. Liu, B. Zhang, H. Shi, Y. Tang, K. Jiao, and X. Fu, *J. Mater. Chem.* (2008). <https://doi.org/10.1039/b719207j>.
- [24]. J. Xiao, Y. Xie, R. Tang, and W. Luo, *J. Mater. Chem.* (2002). <https://doi.org/10.1039/b110249d>.
- [25]. R. Chen, D. Xu, G. Guo, and Y. Tang, *J. Mater. Chem.* (2002). <https://doi.org/10.1039/b107177g>.
- [26]. R.K. Sharma, A. Wadawale, G. Kedarnath, D. Manna, T.K. Ghanty, B. Vishwanadh, and V.K. Jain, *Dalton Trans.* (2014). <https://doi.org/10.1039/c4dt00012a>.

- [27]. M.T. Ng, C. Boothroyd, and J.J. Vittal, Chem. Commun(2005). <https://doi.org/10.1039/b506203a>.
- [28] . Q. Yao, I.U. Arachchige, and S.L. Brock, J. Am. Chem. Soc.(2009). <https://doi.org/10.1021/ja900042y>
- [29] C. Kittel, Introduction to solid state physics,Wiley, 1996.
- [30] International Tables for Crystallography. Volume A: Space-Group Symmetry. ed. Theo Hahn. Published for the International union of crystallography by Springer. Fifth edition, 2005.
- [31] S. Sze, de *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons (WIE), 1981, p. 815
- [32] R. Williams (1960). "Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds". The Journal of Chemical Physics. 32 (5): 1505–1514. <https://doi.org/10.1063/1.1730950>
- [33] L. E. Brus, «Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state,» The Journal of Chemical Physics, vol. 80, n° 9, pp. 4403-4411, 1984.
- [34] Arnold Thackray & Minor Myers, Jr. (2000). Arnold O. Beckman: One Hundred Years of Excellence. foreword by James D. Watson. Philadelphia, Pa.: Chemical Heritage Foundation. ISBN 978-0-941901-23-9.
- [35] Hawkes, Peter W. (July 1990). "Ernst Ruska". Physics Today. 43 (7): 84–85. Bibcode:1990PhT...43g..84H. doi:10.1063/1.2810640. Archived from the original on 2013-10-04.
- [36] von Ardenne, Manfred (1938). "Das Elektronen-Rastermikroskop. Praktische Ausführung". Zeitschrift für technische Physik (in German). 19: 407–416.
- [37] Hagstrom, Stig B. (November 2007). "Obituary: Kai Manne Börje Siegbahn". Physics Today. 60 (11): 74–75. Bibcode:2007PhT...60k..74H. doi:10.1063/1.2812132.
- [38] Bragg, W.H.; Bragg, W.L. (1913). "The Reflexion of X-rays by Crystals". Proc. R. Soc. Lond. A. 88 (605): 428–38. Bibcode:1913RSPSA..88..428B.

- [39] Y. Wan, X. Wang, S. Liu, Y. Li, H. Sun, & Q. Wang, Effect of Electrochemical Factors on Formation and Reduction of Silver Oxides. *Int. J. Electrochem. Sci*, 8 (2013) 12837-12850.
- [40] K. Kawashima, M. Ishii, S. Date, T. Tsutsumi, H. Okabe, & J. Akimitsu, Superconductivity in clathrate-type silver oxides:  $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{MX}$  (M=cation, X=anion). *Physica C: Superconductivity*, 460 (2007) 542-543.
- [41] Jansen, M., & Vensky, S. (2000). Darstellung und Charakterisierung des Silber (I, II, III)-oxidclathrates  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{HCO}_3$ /Synthesis and Characterization of the Silver (I, II, III) Oxide Clathrate  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{HCO}_3$ . *Zeitschrift für Naturforschung B*, 55(9), 882-886.
- [42] Size, shape, stability, and color of plasmonic silver nanoparticles. AL González, C Noguez, J Beránek, AS Barnard. *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (17), 9128-9136
- [43] F. Soofivand, M. Salavati-Niasari, & F. Mohandes, AgSCN micro/nanostructures: Facile sonochemical synthesis, characterization, and photoluminescence properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5) (2014) 3780-3788.
- [44] T. C. Prathna, N. Chandrasekaran, A. M. Raichur, & A. Mukherjee, Biomimetic synthesis of silver nanoparticles by Citrus limon (lemon) aqueous extract and theoretical prediction of particle size. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82(1) (2011).152-159.
- [45] M. M. Rahman, S. B. Khan, A. Jamal, M. Faisal, & A. M. Asiri, Fabrication of highly sensitive acetone sensor based on sonochemically prepared as-grown Ag<sub>2</sub>O nanostructures. *Chemical Engineering Journal*, 192 (2012) 122-128.
- [46] F. Zare, M. Ghaedi, A. Daneshfar, S. Agarwal, I. Tyagi, T. A. Saleh, & V. K. Gupta, Efficient removal of radioactive uranium from solvent phase using AgOH-MWCNTs nanoparticles: Kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 273 (2015) 296-306.

- [47] D. A. Islam, D. Borah, & H. Acharya, Controlled synthesis of monodisperse silver nanoparticles supported layered double hydroxide catalyst. *RSC Advances*, 5(17) (2015)13239-13245.
- [48] F. Chen, & R. E. Wasylshen, Structural characterization of silver dialkylphosphite salts using solid-state  $^{109}\text{Ag}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy, IR spectroscopy and DFT calculations. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 48(4) (2010) 270-275.
- [49] M. Salavati-Niasari, M. Jafari, and A. Sobhani, *Micro Nano Lett.* (2013). <https://doi.org/10.1049/mnl.2013.0444>.
- [50] L.B. Chandrasekar, R. Vijayalakshmi, B. Rajeswari, R.Chandramohan, G. Arivazhagan, and S.A. Packiaseeli, *Brazilian. J. Phys.* (2014). <https://doi.org/10.1007/s13538-014-0249-z>.
- [51] M. Pandiaraman, N. Soundararajan, C. Vijayan, C. Kumar, and R. Ganesan, *J. Ovonic Res.* 6, 285 (2010).
- [52] Q. Yao, I.U. Arachchige, and S.L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.*(2009). <https://doi.org/10.1021/ja900042y>.
- [53] J. Yu and H. Yun, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep.* 67,i45 (2011).
- [54] S. Graulis, D. Chateigner, R.T. Downs, A.F.T. Yokochi, M.Quiro's, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, and A.L. Bail, *J. Appl. Crystallogr.* (2009). <https://doi.org/10.1107/s0021889809016690>.
- [55] M. Kristl, S. Gyergyek, and J. Kristl, *Mater. Express* (2015).<https://doi.org/10.1166/mex.2015.1245>.
- [56] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *Phys. Status Solidi.*(1966). <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.



- [57] M. Pandiarajan and N. Soundararajan, *J. Theor. Appl. Phys.* (2012). <https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-7>.
- [58] C.D. Wagner, W.M. Rings, L.E. Davis, J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, *Handbook of x-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed. (Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992), pp.113–114.
- [59] A. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. Gaarenstroom, and C. Powell, *NIST x-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. (National Institute of Standards and Technology, 2012), <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. Accessed 02 April 2016.
- [60] C.D. Wagner, W.M. Rings, L.E. Davis, J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, *Handbook of x-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed. (Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992), pp.92–93.
- [61] C.E. Martínez-Núñez, M. Cortez-Valadez, Y. Delgado-Beleno, R. Britto-Hurtado, R.A.B. Alvarez, O. Rocha-Rocha, H. Arizpe-Chávez, and M. Flores-Acosta, *Mater. Lett.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.139>.
- [62] Aímiao Qin, Yeuping Fang, Pingfang Tao, Jianyong Zhang and Chengayong Su, *Inorganic Chem.*, 46, 7403 (2007)
- [63] Ruizhi Chen, Dongsheng Xu, Guolin Guo, Youqi Tang, *Chemical Physics Letters* 377, 205 (2003)
- [64] Pei, Y., Heinz, N. A., & Snyder, G. J. (2011). Alloying to increase the band gap for improving thermoelectric properties of  $\text{Ag}_2\text{Te}$ . *Journal of Materials Chemistry*, 21(45), 18256-18260. <https://doi.org/10.1039/c1jm13888j>
- [65] Richard Dalven, *Physical Review Letters*, 16, 311 (1966)
- [66] Ayaskanta Sahu,<sup>†</sup> Lejun Qi, Moon Sung Kang, Donna Deng, and David J. Norris\*,<sup>†</sup> Facile Synthesis of Silver Chalcogenide ( $\text{Ag}_2\text{E}$ ; E = Se, S, Te) Semiconductor Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 6509–6512



