



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN NANOCIENCIAS
Y NANOTECNOLOGÍA**

“Síntesis y caracterización de polvos y películas delgadas de BiCuOSe”

TESIS

Que presenta:

JAIR ANTONIO MELCHOR ROBLES

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

EN NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

Directores de la Tesis:

**Dra. María de la Luz Olvera Amador
Dr. Francisco Javier de Moure Flores**

Ciudad de México

Noviembre, 2024

RESUMEN

El desarrollo de un semiconductor transparente *tipo-p* que presente propiedades comparables con las de un semiconductor *tipo-n*, permitiría diversificar y ampliar las aplicaciones de los dispositivos optoelectrónicos. El presente trabajo reporta los resultados de la síntesis y caracterización del material BiCuOSe que se propone como candidato a desarrollar un semiconductor transparente *tipo-p*. La síntesis de polvos de BiCuOSe se realizó evaluando de manera simultánea las técnicas de reacción en estado sólido (SSR) y Sol-gel. Con los polvos sintetizados se obtuvieron películas delgadas mediante las técnicas depósito por láser pulsado (PLD) y recubrimiento por inmersión (Dip-Coating). La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos-X en la cual se ha identificado una estructura tetragonal con un tamaño de cristalito promedio de 21 nm y una orientación preferencial en el plano (1 0 2). La evolución morfológica y del tamaño de partícula de los polvos de BiCuOSe se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), confirmándose una geometría semiesférica con tamaños entre 10 y 100 nm, hojuelas con un tamaño en el intervalo de 60 a 70 nm en las películas. Los valores del ancho de la banda prohibida, E_G , para los polvos de BiCuOSe se estimaron a partir de espectros de reflectancia difusa utilizando el método de Kubelka-Munk, arrojando valores cercanos a 0.7 eV. Para películas delgadas, los valores de E_G se estimaron mediante el método Tauc, obteniendo valores en el rango de 0.8 a 3.5 eV, dependiendo de la temperatura usada en el tratamiento térmico. Además, se midieron las propiedades eléctricas en las películas delgadas obtenidas por la técnica de depósito por láser pulsado (PLD), confirmando la conductividad *tipo-p*, una resistividad mínima de $0.0735 \Omega \cdot \text{cm}$, una movilidad de los huecos del orden de $88 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ y una concentración de portadores de $9.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

ABSTRACT

The development of a *p-type* transparent semiconductor with properties comparable to those of an *n-type* semiconductor would allow for diversification and expansion of optoelectronic device applications. This study reports the results of synthesis and characterization of BiCuOSe material, proposed as a candidate for developing a *p-type* transparent semiconductor. Powder synthesis of BiCuOSe was conducted using solid-state reaction (SSR) and Sol-gel techniques simultaneously. Thin films were prepared from the synthesized powders using pulsed laser deposition (PLD) and Dip-Coating methods. The structural characterization was performed using X-ray diffraction (XRD), which identified a tetragonal structure with an average crystallite size of 21 nm and a preferred orientation in the (1 0 2) plane. Morphological evolution and particle size of BiCuOSe powders were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron Microscopy (TEM), confirming semi-spherical geometry with particle sizes ranging from 10 to 100 nm, and flakes in the range of 60 to 70 nm in the films. The band gap width, E_G , of BiCuOSe powders was estimated from diffuse reflectance spectra using the Kubelka-Munk method, yielding values close to 0.7 eV. For thin films, E_G values were estimated using the Tauc method, ranging from 0.8 to 3.5 eV depending on the temperature used during thermal treatment. In addition, electrical properties were measured on the thin films obtained by the Pulsed Laser Deposition (PLD) technique, confirming the *p-type* conductivity, confirming *p-type* conductivity, a minimum resistivity of $0.0735 \Omega \cdot \text{cm}$, hole mobility around $88 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, and carrier concentration of $9.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías por la beca otorgada con número 754599.

Al Programa de Doctorado en Ciencias en Nanociencias y Nanotecnología del CINVESTAV por la oportunidad de realizar estudios de posgrado y contribuir al avance del conocimiento en esta área.

Agradezco profundamente a mis asesores, la Dra. María de la Luz Olvera Amador y el Dr. Francisco Javier de Moure Flores, por su invaluable apoyo, orientación y dedicación durante el desarrollo de esta investigación.

También expreso mi sincera gratitud al Comité Tutorial por el tiempo y esfuerzo invertidos en la revisión y enriquecimiento de este trabajo. Su valiosa retroalimentación significó un importante aporte a la calidad de la investigación presentada.

Agradezco especialmente a la Universidad Autónoma de Querétaro y al CINVESTAV-Zacatenco, en particular a los Departamentos de Física y de Ingeniería Eléctrica (SESS), por su valioso apoyo y colaboración, al facilitarnos recursos humanos, instalaciones y equipos.

Quiero expresar mi gratitud a los colaboradores del CINVESTAV-Zacatenco, departamentos de Ingeniería Eléctrica y Física, Ángel Guillen, Adolfo Tavira, Filiberto Bautista, Juan Gabriel Jiménez Barroso, Marcela Guerrero, Miguel Luna, Miguel Galván y Norma Iris, por su dedicación y apoyo constante en las etapas de manufactura, asistencia técnica y apoyo administrativo del proyecto.

Expreso mi gratitud al Dr. Miguel Ángel Meléndez Lira por brindarme la oportunidad de trabajar con libertad en los laboratorios de síntesis y depósito de materiales durante la etapa final del proyecto.

*A nuestra familia
que nos muestra el amor de Dios.*

Tabla de contenido

RESUMEN	i
ABSTRACT.....	ii
Lista de figuras.....	vi
Lista de tablas	viii
CAPÍTULO 1	1
1.1 Introducción	1
1.2 Hipótesis	4
1.3 Objetivos.....	4
1.3.1 Objetivo general.....	4
1.3.2 Objetivos particulares	4
1.4 Estructura de la tesis	5
CAPÍTULO 2 Antecedentes.....	6
2.1 Aprovechamiento de la energía	6
2.2 Nanomateriales	7
2.3 Semiconductores.....	10
2.3.1 Calcogenuros semiconductores.....	12
2.3.2 Materiales semiconductores basados en óxidos.....	14
2.4 Películas delgadas semiconductoras	15
2.5 Síntesis por reacción en estado sólido	16
2.6 Método de síntesis Sol-gel.....	19
2.7 Técnicas de depósito del BiCuOSe.....	23
2.7.1 Depósito por láser pulsado.....	23
2.7.2 Depósito por el método de método Dip-Coating	24
CAPÍTULO 3 Metodología	27
3.1 Síntesis de sistemas BiCuOSe	27
3.1.1 Síntesis del BiCuOSe mediante molienda mecánica de alta energía.....	27
3.1.2 Síntesis de polvos de BiCuOSe mediante la técnica de Sol-gel	30
3.2 Depósito de películas delgadas de BiCuOSe mediante PLD.....	32
3.3 Depósito de películas delgadas de BiCuOSe por Dip-Coating.....	33
3.4 Caracterización de los materiales.....	35
CAPÍTULO 4 Análisis y discusión de resultados	37

4.1	Caracterización de polvos de BiCuOSe.....	37
4.1.1	Análisis de XRD	37
4.1.2	Espectroscopia Raman	46
4.1.3	Análisis morfológico SEM	49
4.1.4	Análisis EDS.....	55
4.1.5	Análisis TEM.....	57
4.1.6	Espectroscopia UV-Vis.....	59
4.2	Caracterización de películas delgadas de BiCuOSe	63
4.2.1	Análisis de XRD	63
4.2.2	Análisis morfológico SEM	70
4.2.3	Análisis EDS.....	77
4.2.4	Espectroscopia UV-Vis.....	79
4.2.5	Propiedades eléctricas.....	84
CAPÍTULO 5.....		86
5.1	Conclusiones	86
5.2	Trabajo futuro	89
PUBLICACIONES		89
APÉNDICE A.....		90
CARACTERIZACIÓN DE POLVOS Y PELÍCULAS DELGADAS.....		90
A.1	Difracción de rayos-X.....	90
A.2	Espectroscopía Raman	92
A.3	Microscopio electrónico de barrido (SEM)	94
A.4	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	95
A.5	Espectroscopía UV-Vis.....	96
REFERENCIAS.....		98

Lista de figuras

Figura 2.1	Consumo total de diferentes fuentes de energía utilizada a nivel mundial, 2011, 2019 y 2021 [19] ..	7
Figura 2.2	Clasificación de los nanomateriales de acuerdo con sus dimensiones físicas [23].....	9
Figura 2.3	Rangos típicos de conductividad de un aislante, semiconductor y conductor [24]	10
Figura 2.4	Estructura cristalina tetragonal simulada en VESTA para la fase tetragonal del BiCuOSe	13
Figura 2.5	Representación general del movimiento e interacción del polvo y las bolas durante la molienda mecánica [42]	18
Figura 2.6	Esquema general del proceso Sol-gel y sus diferentes aplicaciones [45].....	20

Figura 2.7 Técnicas de depósito que se pueden emplear para obtener películas delgadas a partir de materiales procesados por el método de Sol-gel.....	22
Figura 2.8 Esquema del sistema PLD [49].....	24
Figura 2.9 Esquema del proceso de depósito de películas delgadas por inmersión-remoción [54].....	26
Figura 3.1 Diagrama de procesos realizados para las cuatro rutas de síntesis de BiCuOSe evaluadas	34
Figura 4.1 a) Patrones de XRD de los polvos de BiCuOSe-R1 con diferentes tiempos de molienda, b) Modelo de estructura Tetragonal de BiCuOSe, con grupo espacial P4/nmm (VESTA).....	38
Figura 4.2 a) Patrones de XRD de polvos de BiCuOSe-R1 con diferentes tiempos de molienda y tratados térmicamente a 530 °C, b) Modelo de estructura Monoclínica de BiCuOSe, con grupo espacial P121/c (VESTA)	39
Figura 4.3 Patrón de difracción de polvos de BiCuOSe-R2, con tiempos de molienda de 2, 4 y 8 h.....	40
Figura 4.4 Patrón de difracción de polvos de BiCuOSe-R3, con contenidos atómicos de La (x= 0.03, 0.06 y 0.09).....	42
Figura 4.5 Patrones de difracción de polvos de BiCuOSe obtenidas por la técnica de Sol-gel, utilizando concentraciones molares de ácido cítrico de 0.3, 0.5 y 1M	43
Figura 4.6 Patrones de difracción en polvos de BiCuOSe obtenidas por la técnica de Sol-gel, después de tratamiento térmico a 530 °C.....	44
Figura 4.7 Espectros Raman en polvos BiCuOSe-R1	46
Figura 4.8 Espectros Raman en polvos de BiCuOSe-R2.....	47
Figura 4.9 Espectros Raman para los polvos de BiCuOSe-R3 con diferentes contenidos atómicos de La (X=0.03, 0.06 y 0.09)	48
Figura 4.10 Espectros Raman para los polvos de BiCuOSe-R4 obtenidos por Sol-gel.....	49
Figura 4.11 Micrografías SEM de polvos de BiCuOSe-R1 por SSR a 400 RPM. (a) 4 h, (b) 8 h y (c) 12 h.....	50
Figura 4.12 Micrografías SEM de polvos de BiCuOSe-R1 por SSR a 400 RPM después de tratamiento térmico a 530 °C. (a) 4 h, (b) 8 h y (c) 12 h.....	51
Figura 4.13 Micrografías SEM de polvos de BiCuOSe-R2 por SSR a 400 RPM. (a) 2 h, (b) 4 h y (c) 8 h.....	52
Figura 4.14 Micrografía SEM de polvos de BiCuOSe-R3 por SSR a 400 RPM durante 4 h con diferentes contenidos atómicos de La _{0.03} (a), La _{0.06} (b) y La _{0.09} (c).....	53
Figura 4.15 Micrografía SEM de polvos de BiCuOSe-R4 obtenido por Sol-gel con tratamiento térmico a 530 °C y diferentes concentraciones molares de ácido cítrico a) 0.3 M, b) 0.5 M y c) 1M.....	54
Figura 4.16 HRTEM-Campo claro, b) Patrón de difracción policristalino, c) IFFT, d) Histograma del compuesto BiCuOSe obtenido mediante molienda mecánica R2-P-4, e) Nanopartículas.....	57
Figura 4.17 Evolución del tamaño de cristalito, calculado de la ecuación de Scherrer, y tamaño de partícula promedio, calculado con el software GATAN de las imágenes de SEM, para las muestras de BiCuOSe-R2	58
Figura 4.18 Espectros de reflectancia óptica BiCuOSe (R1 y R2)	59
Figura 4.19 Cálculo del E _G de polvos SSR mediante el método de Kubelka-Munk, (F(R) hv) ^{1/2} vs hv.....	60
Figura 4.20 Espectros de reflectancia óptica de muestras de BiCuOSe impurificado con La (R3-P La _{0.09} , _{0.06} y _{0.03}) obtenido mediante SSR.....	61
Figura 4.21 Cálculo del E _G en polvos obtenidos mediante SSR impurificados con La, utilizando el método de Kubelka-Munk, F(R) hv) ^{1/2} vs hv.....	61
Figura 4.22 Espectros de reflectancia óptica de polvos de BiCuOSe sintetizados por Sol-gel	62
Figura 4.23 Método de Kubelka-Munk, (F(R) hv) ^{1/2} vs hv, en polvos obtenidos mediante Sol-gel	62
Figura 4.24 Patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe-R1 obtenidas por PLD, con tratamiento térmico: 500 (R1-F-500), 550 (R1-F-550) y 600 °C (R1-F-600)	64
Figura 4.25 a) Patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe-R2 obtenidas por PLD con temperaturas de tratamiento térmico de 500, 550 y 600 °C, b) estructura tetragonal y c) estructura ortorrómbica	65
Figura 4.26 Patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe impurificadas con La _{0.03} , _{0.06} y _{0.09} , depositadas por PLD	66
Figura 4.27 Patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe depositadas por PLD partiendo de polvos sintetizados por Sol-gel	67
Figura 4.28 Patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe depositadas por Dip-Coating	68

Figura 4.29 Patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe-R1 obtenidas por PLD depositadas a 500 (R1-F-1) y 530 °C (R1-F-2) utilizando un láser con longitud de onda de 532 nm	69
Figura 4.30 Morfología superficial de las películas delgadas de BiCuOSe a) 500 °C (R1-F-500), b) 550 °C (R1-F-550) y c) 600 °C (R1-F-600)	71
Figura 4.31 a) Imágenes SEM de las superficies de las películas de BiCuOSe tratadas térmicamente. a) 500° C (R2-F-500), b) 550 °C (R2-F-550) y c) 600 °C (R2-F-600).....	72
Figura 4.32 a) Superficie de la película delgada de BiCuOSe impurificadas con lantano con diferentes concentraciones atómicas, a) 0.03 (R3-F-La _{0.03}), b) 0.06 (R3-F- La _{0.06}) y c) 0.09 (R3-F- La _{0.09})	73
Figura 4.33 Morfología de películas delgadas por PLD ruta 4 con diferentes concentraciones de ácido cítrico a) 0.3 M (R4-FSG-1-TT), b) 0.5 M (R4-FSG-2-TT), c) 1 M (R4-FSG-3-TT).....	74
Figura 4.34 Micrografía SEM de películas delgadas depositadas por Dip- Coating con tratamiento térmico a 530 °C a) R4-FDC-1-TT, b) R4-FDC-2-TT y c) R4-FDC-3-TT	75
Figura 4.35 Imágenes SEM de la superficie de las películas delgadas de BiCuOSe depositadas mediante PLD manteniendo constante la temperatura del sustrato: a) 500 °C (R1-F-1), b) 530 °C (R1-F-2).....	76
Figura 4.36 Espectros de transmitancia óptica y estimación de la energía de banda prohibida de películas delgadas de BiCuOSe tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, 500, 550 y 600°C. a), b) BiCuOSe-R1, y c), d) BiCuOSe-R2	79
Figura 4.37 Espectros de transmitancia y estimación del E _G en las películas delgadas depositadas por PLD a partir de polvos de SSR, Bi _{1-x} La _x CuOSe (x=0.03, 0.06 y 0.09).....	81
Figura 4.38 Películas delgas de BiCuOSe obtenidas mediante PLD partiendo de polvos de Sol gel con diferentes concentraciones molares de ácido cítrico (0.3, 0.5 y 1 M) a) Espectro de transmitancia óptica, b) Estimación de E _G	81
Figura 4.39 Estimación del E _G correspondiente a la película delgada obtenida Dip-Coating.	82
Figura 4.40 Espectros de transmitancia óptica y estimación de la energía de banda prohibida de películas delgadas de BiCuOSe-R1 para diferentes temperaturas de depósito a) 500 °C (R1-F-1) y b) 530 °C (R1-F-1) ..	83

Lista de tablas

Tabla 1.1 Trabajos reportados sobre películas delgadas de BiCuOSe	3
Tabla 3.1 Condiciones de molienda para sistemas BiCuOSe con molino planetario	29
Tabla 3.2 Muestras obtenidas de BiCuOSe sintetizadas por Sol-gel	32
Tabla 3.3 Condiciones de depósito para las películas delgadas obtenidas por PLD	33
Tabla 3.4 Condiciones utilizadas para el depósito por Dip-Coating.....	34
Tabla 4.1 Parámetros estructurales en polvos de BiCuOSe-R2, R3 y R4.....	45
Tabla 4.2 Análisis de resultados de EDS en polvos sintetizados por SSR y Sol-gel	56
Tabla 4.3 Análisis de resultados de EDS en polvos de BiCuOSe impurificados con La	56
Tabla 4.4 FWHM, tamaño de cristal, parámetros de red, micro estrés y densidad de dislocaciones para las películas de BiCuOSe	70
Tabla 4.5 Resultados de EDS en películas delgadas de BiCuOSe.....	77
Tabla 4.6 Resultados de EDS en películas delgadas de BiCuOSe impurificados con La	78
Tabla 4.7 Propiedades eléctricas en películas delgadas de BiCuOSe	85

CAPÍTULO 1

En este capítulo, se destaca la importancia de los materiales semiconductores transparentes para la aplicación y aprovechamiento de energías limpias, como la radiación solar. Se describe el desarrollo científico de materiales semiconductores transparentes *tipo-p* y su relevancia para aplicaciones optoelectrónicas.

A través del estudio y análisis de diferentes trabajos de investigación, se busca encontrar una posible solución para desarrollar un semiconductor *tipo-p* con propiedades optoelectrónicas similares a las de un material *tipo-n*. También se dan los objetivos (general y particulares), hipótesis y descripción del contenido de este trabajo.

1.1 Introducción

Es ampliamente conocido que los óxidos semiconductores transparentes, (Transparent conducting oxides, TCOs), han sido ampliamente comercializado en las últimas décadas para su uso como electrodos transparentes. Sin embargo, las aplicaciones optoelectrónicas en dispositivos transparentes o semitransparentes han avanzado a un ritmo más lento debido a la falta de TCOs *tipo-p* [1]. La obtención de TCOs *tipo-p* sería un avance significativo, ya que permitiría el desarrollo y fabricación de diversos dispositivos optoelectrónicos, como celdas solares y transistores de película delgada (Thin film Transistor, TFT) basados en materiales *tipo-p*.

Recientemente, los materiales binarios, ternarios y cuaternarios basados en óxidos calcogenuros de cobre policristalino han atraído mucho la atención, ya que es posible sintetizar aleaciones metálicas con buena estabilidad química y térmica; entre los diversos materiales propuestos hasta ahora, encontramos al CuSe, LaCuOS, LaCuOSe, LaCuOSe:Mg, LaCuOTe, BaCuSe, BiCuOS, BiCuOSe y sus posibles combinaciones, los cuales han mostrado resultados prometedores para la fabricación de diferentes dispositivos en función de sus propiedades ópticas, eléctricas y termoeléctricas[2-3].

Los materiales basados en óxidos calcogenuros de cobre han revelado tener un excelente rendimiento para aprovechar las energías renovables [4], debido a su alta concentración de portadores libres [5], baja conductividad térmica [6], una energía de la banda prohibida modulable [7], buena compatibilidad ambiental y baja toxicidad. Estas propiedades son función directa de la estructura atómica, estequiometría y topología del material, las cuales, a su vez, son dependientes del método de síntesis empleado.

La síntesis de los óxidos de calcogenuros de cobre puede ser procesados mediante diversas técnicas físicas o químicas. Los métodos físicos (Top-Down) permiten realizar la subdivisión mecánica del material, en comparación con los métodos químicos (Bottom-up), generando procesos de nucleación y crecimiento de partículas; ambos métodos pueden conducir a la obtención de materiales nanoestructurados con propiedades optoelectrónicas, termoeléctricas, biológicas y catalíticas, entre otras [7], adecuadas para utilizarlos en aplicaciones diversas. En una celda solar, estos materiales pueden participar como electrodo conductor transparente, TCO, donde se requiere de manera simultánea una baja resistividad eléctrica y una alta transparencia óptica en la región del espectro visible, la última dada por su energía de la banda prohibida amplia, ~ 3.1 eV [2-8]. Sin embargo, hasta la fecha, solo se han desarrollado considerable los TCOs *tipo-n*, como el In_2O_3 , SnO_2 , ZnO dopados con diversas impurezas. No obstante, existe un alto interés tecnológico en obtener TCOs *tipo-p* [2].

La síntesis de semiconductores transparentes *tipo-p* es un área de gran interés en la investigación científica, especialmente en el campo de la electrónica y la optoelectrónica. A pesar de los avances significativos logrados en las últimas décadas, todavía existen desafíos para lograr la síntesis de semiconductores transparentes *tipo-p* con propiedades óptimas. El semiconductor BiCuOSe es un candidato prometedor para desarrollar aplicaciones optoelectrónicas, pero aún es un material en desarrollo y requiere más investigaciones para comprender completamente sus propiedades y aplicaciones. Teóricamente, el material ha sido reportado para diversas aplicaciones, incluyendo fotocatalisis, termoeléctricas y optoelectrónicas. Sin embargo, la mayoría de los trabajos recientes se han enfocado en el estudio del material para aplicaciones termoeléctricas, y solo algunos han reportado su estudio en forma de película delgada (Tabla 1.1). A pesar de los esfuerzos realizados hasta la fecha,

no se ha reportado la caracterización óptica y eléctrica de películas delgadas de BiCuOSe *tipo-p*.

Tabla 1.1 Trabajos reportados sobre películas delgadas de BiCuOSe

Publicación	Método de síntesis	Método de depósito	Aplicación	Resumen
2010, A. Zakutayev et al.[9]	SSR	PLD	Termoeléctrico	Caracterización estructural, morfológica y mediciones sobre efecto termoeléctrico.
2014, Li-Dong et al. [10]	SSR	PLD	Termoeléctrico	Caracterización estructural, morfológica, impurificación del material y mediciones sobre efecto termoeléctrico.
2016, Xiaolin Wu et al.[11]	SSR	PLD	Termoeléctrico	Caracterización estructural, morfológica y mediciones sobre efecto termoeléctrico.
2016, Guoying Yan et al.[12]	SSR	PLD	Termoeléctrico	Caracterización estructural, morfológica y mediciones sobre efecto termoeléctrico.
2018, Rui Liu et al.[13]	SSR	MOCVD	Termoeléctrico	Caracterización estructural, morfológica y mediciones sobre efecto termoeléctrico.
2018, Longfei Li et al.[14]	N/A	Evaporación	Detector infrarrojo	Caracterización estructural, morfológica y óptica
2018, Dachao Yuan et al.[15]	SSR	PLD	Termoeléctrico	Caracterización estructural, morfológica, impurificación del material y mediciones sobre efecto termoeléctrico.
2021, Yi-P. Luo et al. [16].	SSR	Sputtering RF	Termoeléctrico	Caracterización estructural y morfológica.
2020, Yanbo Yang et al.[17]	N/A	Evaporación	Fotocatálisis	Caracterización estructural, morfológica y óptica
2024, M. Chen et al.[18]	SSR	PLD	Detector térmico	Caracterización estructural, morfológica, impurificación del material y mediciones sobre efecto termoeléctrico.

En este trabajo, se analizará la síntesis de BiCuOSe mediante dos métodos: reacción en estado sólido, y Sol-gel. Posteriormente, se empleará el material sintetizado para depositar películas delgadas con conductividad *tipo-p* y propiedades eléctricas comparables a las de un TCO comercial, utilizando dos técnicas de depósito diferentes, que son, depósito por láser pulsado y mediante recubrimiento por inmersión-remoción. Se evaluarán las películas delgadas de BiCuOSe para su aplicación en el campo de la optoelectrónica. Adicionalmente, se estudiará la posibilidad de impurificar el BiCuOSe con lantano, La, para modular su E_G manteniendo una buena conductividad eléctrica y buena transmitancia óptica.

1.2 Hipótesis

Se pueden obtener películas semiconductoras delgadas de BiCuOSe *tipo-p* nanoestructuradas mediante las técnicas de láser pulsado e inmersión-remoción, con buenas propiedades optoelectrónicas, a partir de polvos del mismo compuesto sintetizados mediante reacciones de estado sólido y Sol-gel.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Obtener y caracterizar películas delgadas de BiCuOSe a partir de polvos nanométricos sintetizados mediante reacción en estado sólido y Sol-Gel.

1.3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar polvos nanométricos de BiCuOSe a partir de una reacción en estado sólido.
- Analizar el efecto del tiempo y velocidad de la molienda sobre las propiedades de los polvos obtenidos.
- Caracterizar las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de los polvos de BiCuOSe.
- Fabricar pastillas (blancos), para su empleo en la fabricación de las películas delgadas, mediante la técnica de láser pulsado.
- Depositar películas de BiCuOSe mediante la técnica de PLD y Dip-Coating, utilizando los polvos y soluciones obtenidas por SSR y Sol-gel.
- Dopar el material mediante el agregado de La a los polvos de BiCuOSe, para evaluar la modulación del ancho de banda prohibida.
- Obtener la movilidad y concentración de portadores en las películas delgadas mediante mediciones de efecto Hall.
- Optimizar las condiciones de depósito en ambas técnicas de depósito.

1.4 Estructura de la tesis

El manuscrito de la tesis se organiza en cinco capítulos. En el Capítulo 2, se presenta una revisión bibliográfica sobre el uso de semiconductores para el aprovechamiento de energías limpias, enfocándose en materiales para aplicaciones optoelectrónicas. Se discuten las propiedades fisicoquímicas relevantes de los materiales calcogenuros *tipo-p* y sus aplicaciones, así como las técnicas de depósito reportadas para obtener películas delgadas.

El Capítulo 3 describe los procedimientos y arreglos experimentales utilizados para sintetizar BiCuOSe en forma de polvo con un tamaño de partícula nanométrico y el depósito de las películas delgadas mediante la técnica de láser pulsado y por inmersión-remoción.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados de las caracterizaciones experimentales (estructural, morfológica, óptica y eléctrica) de la síntesis de BiCuOSe obtenido en polvo y como película delgada.

El Capítulo 5, resume las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos y propone futuras líneas de investigación para mejorar las propiedades optoelectrónicas del material, con el objetivo de aportar nuevos conocimientos para el desarrollo de nuevos dispositivos.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

En este capítulo, se resumen los conceptos fundamentales sobre materiales nanoestructurados y su aplicación para el aprovechamiento de energías renovables, con un enfoque en óxidos semiconductores basados en materiales calcogenuros, como el BiCuOSe, que muestra un gran potencial en el campo de la optoelectrónica. Se discuten las principales propiedades optoelectrónicas de BiCuOSe para su aplicación como óxido conductor transparente *tipo-p*. Además, se estudiaron dos técnicas de síntesis de BiCuOSe, como la reacción en estado sólido y el método Sol-Gel, para obtener polvos de BiCuOSe. Asimismo, se detallan las técnicas de depósito por Láser Pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD) y recubrimiento por inmersión-remoción (Dip-Coating) utilizadas para estudiar el material en forma de película delgada semiconductor.

2.1 Aprovechamiento de la energía

Los sistemas energéticos en general están en una fase intensa de evolución, adoptando como objetivo principal el avanzar hacia una tecnología económica con bajas emisiones de dióxido de carbono. El cuidado del medio ambiente y la demanda energética motivan el interés en descubrir nuevas tecnologías y nuevos materiales para su aplicación en la generación de energías limpias y renovables. En la Figura 2.1 se presenta la tendencia general de las fuentes de energía que se utilizan a nivel mundial en el periodo 2011 al 2021 y podemos observar que las fuentes de energía fósiles como petróleo, carbón y gas natural son utilizadas en casi 79 %. Se estima que las energías no renovables seguirán siendo utilizadas por algunas décadas más, pero es necesario buscar nuevas fuentes de energía y las más prometedoras para el futuro son aquellas que son renovables, sostenibles y con un bajo impacto ambiental [19].

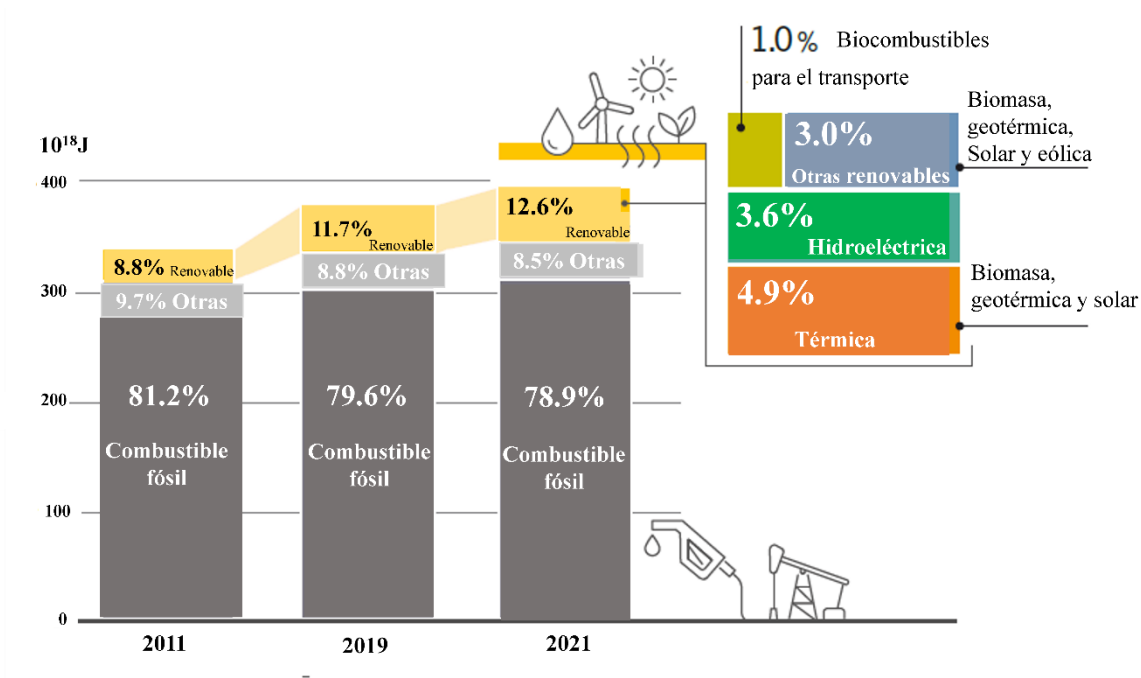


Figura 2.1 Consumo total de diferentes fuentes de energía utilizada a nivel mundial, 2011, 2019 y 2021 [19]

La Secretaría de Energía, SENER, en México fijó como meta para el 2024 una generación del 35% del total de electricidad basada en fuentes limpias y así reducir emisiones de bióxido de carbono (CO₂). Se reportó que en México el uso de combustibles fósiles produce gases de efecto invernadero que son superiores a 683 millones de toneladas CO₂. La comunidad científica nacional e internacional está interesada en transformar los diferentes tipos de energía renovable para la generación de energías limpias, a través del estudio y desarrollo de nuevos materiales que puedan aprovechar de forma más eficiente la radiación solar, la energía eólica y el calor residual. Al respecto, la nanotecnología puede ayudar o mejorar las propiedades de los materiales y con esto mejorar el desempeño de los dispositivos dedicados a contribuir con la demanda energética [20].

2.2 Nanomateriales

La investigación en nanomateriales se intensifica gracias a las características únicas que presentan a nivel nanométrico (dimensiones inferiores a 100 nanómetros), que contrastan notablemente con sus propiedades en escala macroscópica. Estos materiales que van desde 0D,

1D y 2D (Figura 2.2) exhiben características únicas debido a su tamaño reducido y a la alta relación superficie-volumen. Los métodos de síntesis Top-Down y Bottom-Up representan enfoques fundamentales para la creación y manipulación de estructuras a escalas micro y nano (0D, 1D y 2D). El método de síntesis Top-Down permiten realizar la subdivisión mecánica del material iniciando con estructuras de mayor tamaño hasta realizar una reducción nanométrica. En comparación con los métodos químicos (Bottom-up) que generan un proceso de nucleación y crecimiento. Los métodos Top-Down y Bottom-up tienen como finalidad obtener materiales micro y nanométricos que permitan mejorar sus propiedades y utilizarlos en aplicaciones termoeléctricas, fotovoltaicas, biológicas y catalíticas [21].

Existen diferentes tipos de nanomateriales con diversas propiedades y aplicaciones. Las nanopartículas abarcan subproductos metálicos como el oro, plata y hierro, también las basadas en semiconductores (óxido de zinc, sulfuro de cadmio, etc.) o poliméricas. Otros materiales son los nanotubos de carbono, lámina bidimensional de grafeno, puntos cuánticos, etc. En general los materiales antes mencionados exhiben propiedades superiores (conductividad eléctrica, resistencia mecánica, conductividad térmica), en comparación con los materiales en volumen, su estudio y desarrollo permite realizar aplicaciones potenciales en campos como la electrónica, la energía y la nanomedicina [22].

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de estos nanomateriales se puede realizar mediante dos enfoques fundamentales: la técnica Top-Down y la técnica Bottom-Up. La síntesis Top-Down implica la fabricación o síntesis de materiales o estructuras a partir de un objeto o sistema más grande, y luego reducir su tamaño o modificarlo para obtener el producto final deseado. En este enfoque, se comienza con una entidad de mayor escala y se va trabajando en etapas para obtener una estructura o material de menor tamaño o mayor complejidad. Se utilizan técnicas como la litografía, la molienda mecánica, la erosión o la ablación para dar forma y reducir el tamaño de los materiales. La síntesis Top-Down es común en la fabricación de dispositivos electrónicos, donde se utilizan técnicas de grabado y depósito para crear circuitos integrados en placas de silicio.

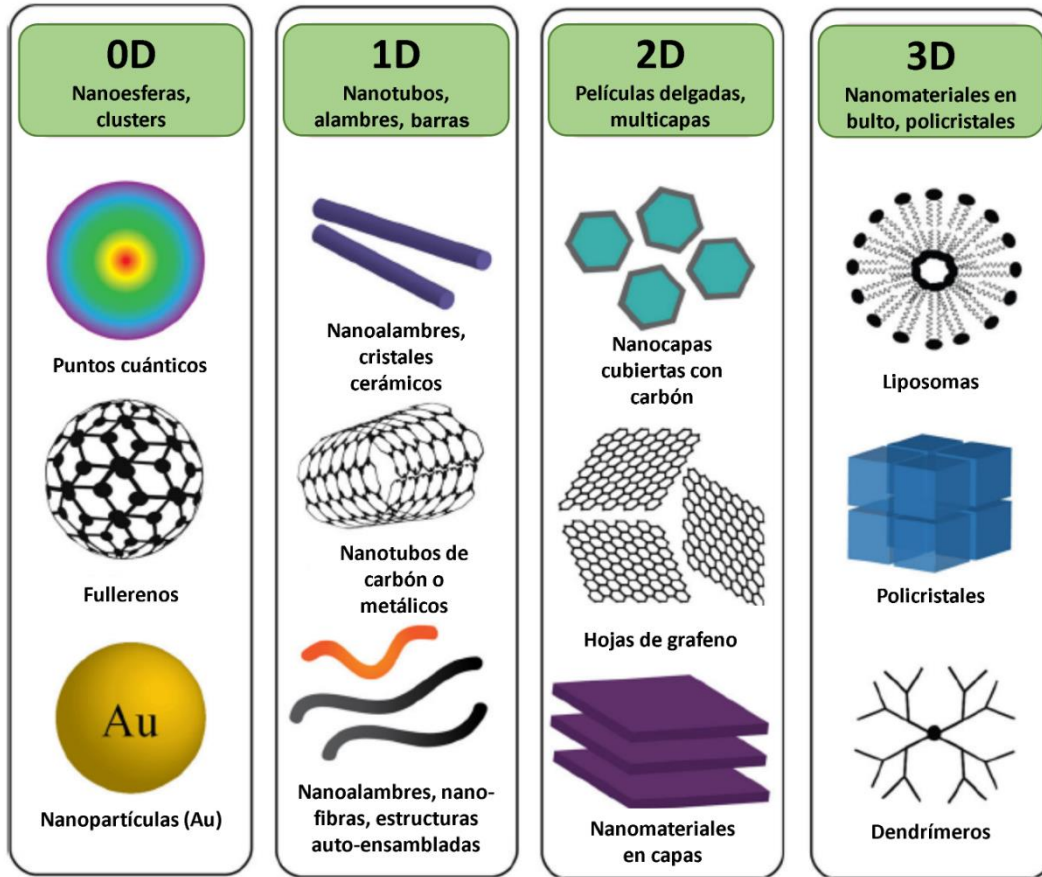


Figura 2.2 Clasificación de los nanomateriales de acuerdo con sus dimensiones físicas [23]

La síntesis Bottom-Up implica la construcción de estructuras o materiales a partir de átomos, moléculas o nanopartículas individuales. En este enfoque, los componentes más pequeños se ensamblan gradualmente para formar una estructura más grande y compleja. La síntesis Bottom-Up permite un control preciso de la estructura y la composición a escala nanométrica. Ejemplos comunes de síntesis bottom-up incluyen el autoensamble molecular y la síntesis de nanomateriales como nanotubos de carbono y nanopartículas metálicas. Finalmente, el uso de la nanotecnología en materiales semiconductores ha mostrado que sus propiedades cambian en función de la forma y tamaño lo que permite desarrollar nuevos materiales controlando sus dimensiones [21-22].

2.3 Semiconductores

Los materiales semiconductores presentan propiedades intermedias entre un aislante y un conductor. Una de las características para poder diferenciar a estos materiales es por su conductividad eléctrica, donde un aislante presenta baja conductividad 10^{-18} - 10^{-8} S/cm y un conductor presenta valores del orden de 10^3 - 10^8 S/cm, los semiconductores tienen conductividades entre los de los aislantes y los de los conductores, con la propiedad de modular su conductividad eléctrica de 10^{-8} - 10^2 S/cm. En la Figura 2.3 se indican los rangos de conductividad de algunos materiales aislantes, semiconductores y conductores [24-25].

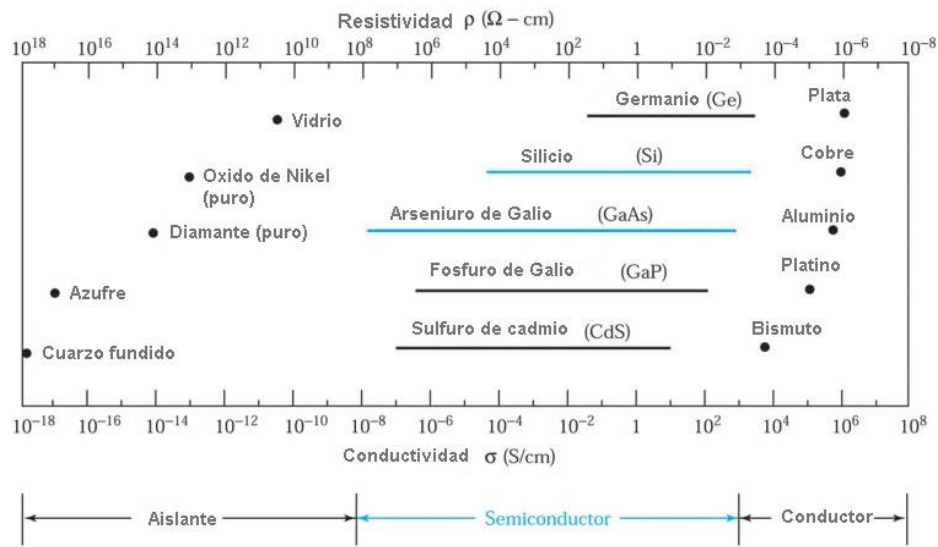


Figura 2.3 Rangos típicos de conductividad de un aislante, semiconductor y conductor [24]

La conductividad de un semiconductor puede afectarse con la temperatura, iluminación, campo magnético e impurezas presentes. Los semiconductores son materiales clave en la electrónica moderna a su capacidad de control sobre la conductividad. Esta propiedad permite controlar y manipular la corriente eléctrica de manera precisa. La conductividad eléctrica en un semiconductor está relacionada con la concentración de portadores de carga (electrones y huecos) y su movilidad electrónica [24]. Matemáticamente, la conductividad eléctrica (σ) se expresa en unidades de S/cm mediante la ecuación:

$$\sigma_0 = eN\mu \tag{1.1}$$

donde e es la carga eléctrica del electrón (C), N , es la densidad de portadores (cm^{-3}) y μ es la movilidad generada por huecos y electrones (cm^2/Vs).

En un semiconductor intrínseco la concentración de impurezas es tan pequeña que no afecta sus propiedades eléctricas. De acuerdo con el modelo de bandas a 0 K un semiconductor tiene una banda de valencia completamente llena y una banda de conducción completamente vacía, separadas por una energía E_G . En equilibrio térmico el producto de concentración de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia permanece constante, independientemente del nivel de impurificación, este resultado se demuestra a partir de la ley de acción de masas ($p * n = n_i^2$), y es válida en semiconductores con diferentes concentraciones de impurezas [24].

Un semiconductor intrínseco es aquel en el que la creación de huecos y electrones se debe exclusivamente a la excitación térmica a través de la banda prohibida de energía. En este tipo de semiconductor, la concentración de electrones y huecos es siempre igual, ya que la excitación térmica de un electrón genera inevitablemente un hueco [25].

La distribución de huecos y electrones en un semiconductor intrínseco se describe estadísticamente mediante La función de distribución de Fermi-Dirac y Las funciones de densidad de estados para las bandas de valencia y conducción. Estas herramientas matemáticas permiten predecir y analizar el comportamiento de los portadores de carga en un semiconductor intrínseco [25].

Al introducir las impurezas de manera intencional (dopar), puede lograrse que las concentraciones de electrones y huecos no coincidan, y tales materiales se llaman extrínsecos. Los semiconductores pueden ser dopados o impurificados para modificar su conductividad eléctrica. Las impurezas que ceden un electrón al sólido, se llaman donadoras y quedan ionizadas positivamente. Cuando $n > p$, el material se comporta como un semiconductor *tipo-n*, caracterizado por una mayor concentración de electrones que de huecos. En consecuencia, los electrones son los portadores mayoritarios y los huecos son los portadores minoritarios. En este caso el semiconductor tiene una conductividad principalmente debida a las impurezas. Las impurezas que se añaden pueden ser donadores o aceptores de electrones y generan semiconductores *tipo-n* o *tipo-p*, respectivamente [24, 26-27].

2.3.1 Calcogenuros semiconductores

Los compuestos calcogenuros son compuestos formados por un metal o no metal unido a un elemento calcógeno del grupo 16 (óxidos, sulfuros, seleniuros, telurios, por mencionar algunos), y muchas veces son estudiados para desarrollar aplicaciones optoelectrónicas, termoeléctricas y de fotocatalisis. Principalmente los calcogenuros de cobre y sus múltiples derivados, que abarcan metales de transición (Zn, Fe, Cr, Zn, Cd, Hg) y metal del grupo principal (In, Ga, Sn, Bi, Sb) y los semimetales (Ge), son una clase de materiales extraordinariamente interesantes debido a su amplia gama de fases cristalinas estables que se pueden obtener [1, 29].

El desarrollo de calcogenuros binarios, ternarios y cuaternarios representan un reto en la ciencia e ingeniería de materiales, ya que, controlando la composición elemental y la estequiometría se pueden modificar sus propiedades físicas, electrónicas, ópticas y magnéticas. El interés sobre el desarrollo de calcogenuros basados en cobre (Cu), radica en tres aspectos clave: (1) su abundancia, bajo costo y un menor impacto ambiental; (2) sus excelentes propiedades intrínsecas, la magnitud del ancho de la banda prohibida E_G es clave para la absorción de luz solar, propiedades plasmónicas, notable movilidad de portadores de carga, y baja conductividad térmica; y (3) su versatilidad estructural, composición y estequiometría. Incluso los compuestos binarios más simples, $Cu_{2-x}A$ (donde $A = S, Se, Te$), reportan más de 20 estequiometrías binarias, lo que permite sintetizar múltiples compuestos utilizados para diferentes aplicaciones [28].

Los materiales calcogenuros cuaternarios están formados generalmente por bicapas ordenadas que están unidas por fuerzas de Van der Waals, de las cuales una capa está conformada por un material semiconductor y la otra es un aislante. Las capas están dispuestas de tal manera que los átomos de la capa aislante forman enlaces covalentes con los átomos de la capa semiconductor, lo que resulta en una estructura de red compleja.

Las bicapas de materiales calcogenuros tienen propiedades ópticas y electrónicas únicas que lo hacen interesantes para su uso en dispositivos optoelectrónicos, como transistores, celdas solares y dispositivos de foto detección. Por ejemplo, estas bicapas pueden exhibir un efecto

de "túnel" eléctrico, que permite el flujo de electrones a través de la barrera de energía de la capa aislante.

Además, los calcogenuros conformados por bicapas tienen un gran potencial para la exploración de fenómenos físicos y químicos interesantes, como la superconductividad a baja temperatura y transiciones electrónicas. Entre los principales cuaternarios calcogenuros estudiados en las últimas décadas es el BiCuOSe que pertenece al grupo espacial P4/nmm (Figura 2.4). La estructura cristalina está conformada por capas alternas a lo largo del eje c de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, que es aislante, y una capa conductora $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$, con una conductividad térmica intrínsecamente baja, un E_G teóricamente modulable, un coeficiente de absorción de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y una función de trabajo de 5.52 eV [1, 29].

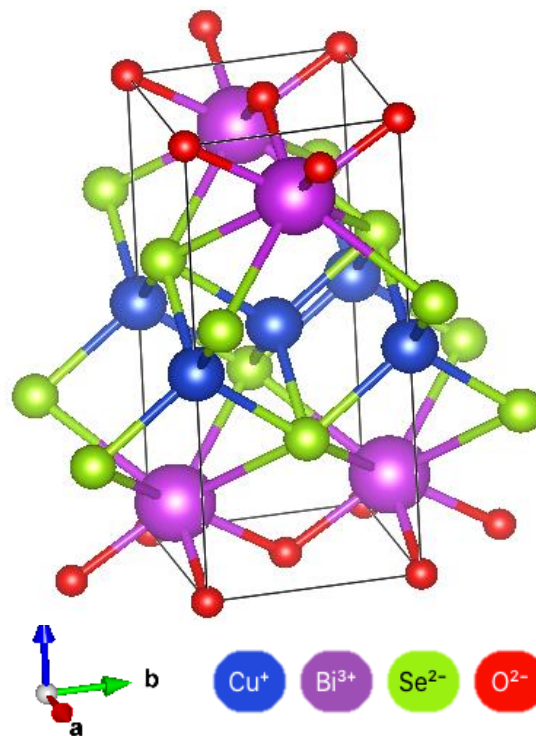


Figura 2.4 Estructura cristalina tetragonal simulada en VESTA para la fase tetragonal del BiCuOSe

2.3.2 Materiales semiconductores basados en óxidos

Los óxidos conductores transparentes (TCOs) presentan una combinación única de propiedades, destacando su alta conductividad eléctrica y transparencia óptica en el espectro visible. Esta dualidad ha generado un gran interés en la comunidad científica y empresarial, motivando una intensa investigación en las últimas décadas. Las aplicaciones de los TCOs son diversas y prometedoras, incluyendo celdas solares de alta eficiencia, pantallas táctiles, sensores de gases, diodos orgánicos emisores de luz (OLED) de alta luminosidad, pantallas de cristal líquido (LCD) de alta resolución, por mencionar algunas.

Actualmente, en la industria electrónica se utilizan diferentes materiales, especialmente materiales dopados o impurificados. Los principales materiales desarrollados son el In_2O_3 dopado con Sn (ITO), ZnO dopado con Al (AZO), óxido de flúor estaño o $\text{SnO}_2\text{-F}$ (FTO) y SnO_2 dopado con Sb (ATO). Entre estos destacan el, ITO, con su gran conductividad eléctrica alrededor de $1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y transparencia óptica en la región visible superior al 80 %.

Sin embargo, todos los materiales antes mencionados pertenecen al grupo de TCOs *tipo-n*. Para los TCOs *tipo-n*, los electrones como portadores de carga se mueven en el mínimo de la banda de conducción (Conduction band maximum, CBM). El CBM se forma en gran parte por la dispersión de los orbitales metálicos-s, lo que da como resultado una alta movilidad de electrones. Además, la baja energía de formación de los defectos intrínsecos nativos induce una alta concentración de electrones y una conductividad eléctrica de *tipo-n* estable después del dopaje o impurificación. Por el contrario, el desarrollo de TCOs *tipo-p* de alto rendimiento representa un gran desafío para los investigadores.

De hecho, es difícil obtener TCOs *tipo-p* con alta conductividad debido a la baja movilidad inherente de los huecos en los óxidos. La masa efectiva de huecos es relativamente mayor que la de electrones. Esto se debe a que en el máximo de la banda de valencia (Valence band minimum, VBM) el transporte de huecos está formado principalmente por orbitales 2p de oxígeno que son altamente localizados, lo que conduce a una baja movilidad de los huecos. Además, la baja energía de formación de los defectos donadores intrínsecos y la energía de formación del aceptor relativamente alta limitan el número de huecos portadores, que se refleja en baja movilidad de huecos [30].

Para que los TCOs *tipo-p* alcancen propiedades eléctricas similares a las de los TCOs *tipo-n*, en 1997, Kawazoe et al. introdujeron un concepto de "Modulación química de la banda de valencia" (Chemical Modulation of the Valence Band, CMVB). Este enfoque busca abordar la limitación mencionada anteriormente, permitiendo mejorar la conductividad eléctrica de los semiconductores *tipo-p* [31], en la que los estados O-2p se hibridan y los estados Cu-3d para aumentar la dispersión de portadores en la banda de valencia. El primer trabajo reportado sobre semiconductores transparentes *tipo-p* inició con el desarrollo de un óxido basado en CuAlO₂ en la década de los 90's [31], y ha continuado con el estudio y desarrollo de nuevos semiconductores *tipo-p* y dispositivos basados en uniones transparentes *p-n* [2].

Los oxicalcogenuros cuaternarios MCuOCh (M=La, Bi; Ch = S, Se y Te) se han propuesto para resolver la baja movilidad de los huecos, debido a su configuración electrónica que tiene alto potencial para convertirse en un conductor de *tipo-p* de alta movilidad. La configuración 6s de pseudo-cerrada del Bi³⁺ debería de hibridarse con orbitales p del anión calcogenuro (Ch) en el máximo de la banda de valencia, debería de hibridarse para formar orbitales muy dispersos (es decir, vías de transporte de huecos) [32-33]. Tales candidatos incluyen al BiCuOSe, óxido de plomo (PbO), óxido de bismuto (Bi₂O₃) y monóxido de estaño (SnO) [34-36].

2.4 Películas delgadas semiconductoras

Una definición de películas delgadas es que son capas de material desde 100 nm a 1 µm, donde los fenómenos físicos en la superficie predominan sobre los del volumen [37]. El efecto de la superficie y la presencia de defectos permiten interpretar los diferentes comportamientos en películas delgadas cuando se comparan con el material masivo. La interfaz entre la película delgada y su entorno genera estados electrónicos localizados en la superficie, conocidos como estados superficiales intrínsecos, que surgen debido a la ruptura de la simetría cristalina. Algunos de estos estados localizados que tienen energías dentro de la banda prohibida del material, se extienden hasta la región de la superficie, como lo son defectos e impurezas. Los estados superficiales pueden actuar como centros de recombinación y trampas de portadores, que modifican la distribución del potencial en la superficie. La técnica de crecimiento o

depósito para películas delgadas es un factor que determina en gran parte las propiedades estructurales y superficiales.

Los dispositivos optoelectrónicos se forman con estructuras o capas de diferentes materiales semiconductores que normalmente son depositados como películas delgadas. El depósito de materiales se realiza sobre un sustrato, el cual también sirve como soporte mecánico para los átomos.

El proceso de formación de películas delgadas sobre un sustrato implica varias etapas clave. Durante la etapa inicial de crecimiento, también conocida como nucleación, los átomos del material se depositan sobre la superficie del sustrato y se condensan en núcleos iniciales [37-38]. Estos núcleos pueden estar compuestos por átomos individuales o pequeñas agrupaciones de átomos que servirán como base para el crecimiento posterior de la película.

En la segunda etapa, denominada crecimiento de núcleos, los núcleos iniciales comienzan a crecer y expandirse, aumentando su tamaño y complejidad. Esta etapa está influenciada por factores como la energía de superficie, la temperatura y la presión.

Finalmente, en la tercera etapa, conocida como coalescencia, los núcleos crecidos se unen y fusionan para formar una película continua y uniforme. La coalescencia es crucial para lograr propiedades óptimas en la película delgada, como conductividad eléctrica, transparencia y resistencia mecánica [37-38].

2.5 Síntesis por reacción en estado sólido

La mecano-química ha emergido en la última década como una metodología innovadora para la síntesis de compuestos diversos, ofreciendo una alternativa sostenible a los métodos tradicionales basados en disolventes. Su alcance se ha expandido más allá de la química inorgánica y metalúrgica, convirtiéndose en una técnica versátil y poderosa en todas las áreas de la química, incluyendo la química orgánica, química organometálica, química supramolecular, ciencia de materiales y química farmacéutica.

Los recientes avances en mecano-química han demostrado que los procesos químicos pueden ser más ecológicos y eficientes. Además, esta técnica ha resultado ser una herramienta valiosa para obtener nuevos compuestos, optimizar procesos químicos, reducir el uso de disolventes y residuos, y desarrollar métodos sostenibles.

La mecano-química es una herramienta prometedora para el futuro de la química, permitiendo la creación de materiales y productos innovadores de manera más respetuosa con el medio ambiente [39].

La mecanosíntesis o molienda mecánica de alta energía es un método innovador para la síntesis de materiales que utiliza la energía mecánica generada en un molino de bolas de alta energía para activar reacciones químicas entre precursores en forma de polvos finos o gránulos. Este proceso se inicia con la meticulosa preparación y mezcla de los materiales, considerando una proporción estequiométrica adecuada para la reacción deseada. Una vez cargados en el molino de bolas, los precursores son sometidos a fuerzas de compresión, fricción e impacto generadas por las bolas de molienda, lo que promueve la activación y progreso de las reacciones químicas.

La mecanosíntesis representa un enfoque avanzado en la síntesis de materiales, utilizando la energía mecánica producida por un molino de bolas de alta energía para desencadenar reacciones químicas entre precursores en forma de polvos finos o gránulos. Este proceso meticuloso comienza con la selección cuidadosa y la preparación de los materiales, los cuales son mezclados en proporciones exactas para asegurar la formación del compuesto deseado. Una vez que los precursores están combinados, se introducen en el molino de bolas, donde las bolas de molienda aplican fuerzas extremas de impacto, compresión y fricción sobre la mezcla. Estas fuerzas mecánicas son cruciales porque promueven la activación de las reacciones químicas al romper enlaces entre los átomos de los precursores y facilitar la difusión atómica dentro de la mezcla. Este proceso no solo acelera la formación de nuevos compuestos, sino que también puede llevar a la obtención de materiales con estructuras cristalinas y propiedades físicas únicas, que son difíciles de lograr mediante métodos convencionales de síntesis química (Figura 2.5).

La duración de la mecanosíntesis puede variar significativamente según la complejidad del material a sintetizar y la eficiencia de la molienda. Los tiempos pueden oscilar desde minutos

hasta varias horas, dependiendo de factores como la dureza de los precursores y las condiciones de molienda.

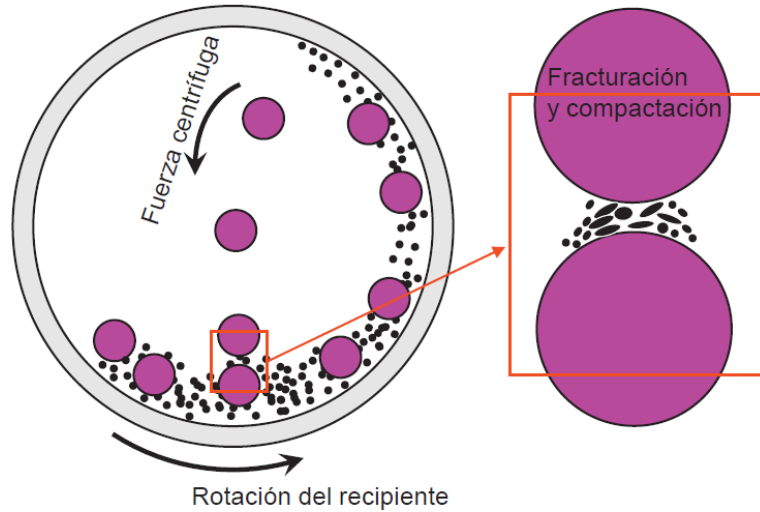


Figura 2.5 Representación general del movimiento e interacción del polvo y las bolas durante la molienda mecánica [42]

Una vez completada la molienda, los productos sintetizados se recuperan del molino de bolas y en algunos casos se someten a procesos de lavado y secado para eliminar impurezas y solventes residuales. Esta etapa es crucial para garantizar la pureza del material final y para prepararlo para análisis y aplicaciones posteriores [39,40-41].

La síntesis de aleaciones mediante molienda mecánica ofrece varias ventajas significativas sobre otros métodos:

- La energía mecánica permite mezclar materiales con diferente densidad o temperaturas de fusión.
- Menores restricciones en composiciones, posibilitando la obtención de productos fuera de equilibrio.
- Aleaciones con baja contaminación de oxígeno y hierro.
- Posibilidad de obtener fases policristalinas o amorfas.
- No se presenta segregación de elementos o fases no deseadas bajo condiciones adecuadas.
- Obtención de productos homogéneos.

- Reducción de tiempos de reacción.

Sin embargo, también existen algunas desventajas importantes:

- Contaminación por productos generados por el desgaste de las paredes del contenedor y medios de molienda.
- Absorción de gases en los productos obtenidos durante la molienda.
- Tiempos largos de molienda pueden generar formación de productos secundarios.

La molienda mecánica es una técnica versátil para la síntesis de aleaciones, ofreciendo beneficios significativos en términos de flexibilidad y pureza. No obstante, es crucial controlar las condiciones de molienda para minimizar las desventajas y maximizar las ventajas.

La energía de rotación transferida por las bolas durante la mecano-síntesis está asociada con la interacción provocada entre la masa de las bolas y la masa de la muestra dentro del contenedor, la energía se define a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta E = -m_b \left[W_v^3 \left(\frac{R_v - R_b}{W_p} \right) + W_p W_v R_p \right] [R_v - R_b] \quad (2.1)$$

Donde m_b es la masa de las bolas, W_v es la velocidad de giro del contenedor, W_p es la velocidad de giro del disco soporte del molino planetario, R_v es el radio del contenedor, R_p es la distancia entre el centro del soporte y el centro del contenedor y R_b es el radio de las bolas [44]. Esta energía de impacto define el tiempo necesario para lograr la fase del material; de acuerdo con lo reportado en la literatura al aumentar la energía de impacto se reduce de tiempo de molienda [40, 43-44].

2.6 Método de síntesis Sol-gel

Hace más de 40 años, el método Sol-gel emergió como una alternativa innovadora para la síntesis de vidrios y cerámicos a temperaturas significativamente más bajas que los métodos convencionales. Este proceso permite la creación de materiales inorgánicos, como óxidos metálicos, cerámicos y vidrios, a partir de precursores en forma de soluciones o suspensiones [45]. Inicialmente, el método Sol-gel demostró su eficacia en la producción de una variedad de productos de alta calidad, incluyendo: Sólidos, fibras ópticas, vidrios, espejos y lentes. La

principal ventaja del método Sol-gel radica en su capacidad para obtener materiales de excelente calidad a temperaturas relativamente bajas, superando así las limitaciones de los métodos tradicionales.

El método Sol-gel es un procedimiento de síntesis suave y versátil que utiliza precursores orgánicos o inorgánicos en forma de solución. Con el paso del tiempo, este proceso ha sido optimizado y adaptado para producir una amplia variedad de materiales con tamaños de partícula en el orden de nanómetros, lo que les confiere un gran potencial tecnológico [45].

El proceso de síntesis Sol-gel se inicia con la preparación de soluciones mediante la disolución de compuestos precursores, como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, en un solvente adecuado. Posteriormente, se lleva a cabo la hidrólisis y condensación, que implica la formación de redes inorgánicas a través de reacciones químicas simultáneas en una solución homogénea que contiene un alcóxido, solvente, agua y la posibilidad de adicionar un catalizador.

Este proceso da lugar a la formación de soles, suspensiones coloidales con partículas de tamaño inferior a 100 nm, cuya morfología depende del tipo de material y su aplicación final, como se muestra en la Figura 2.6.

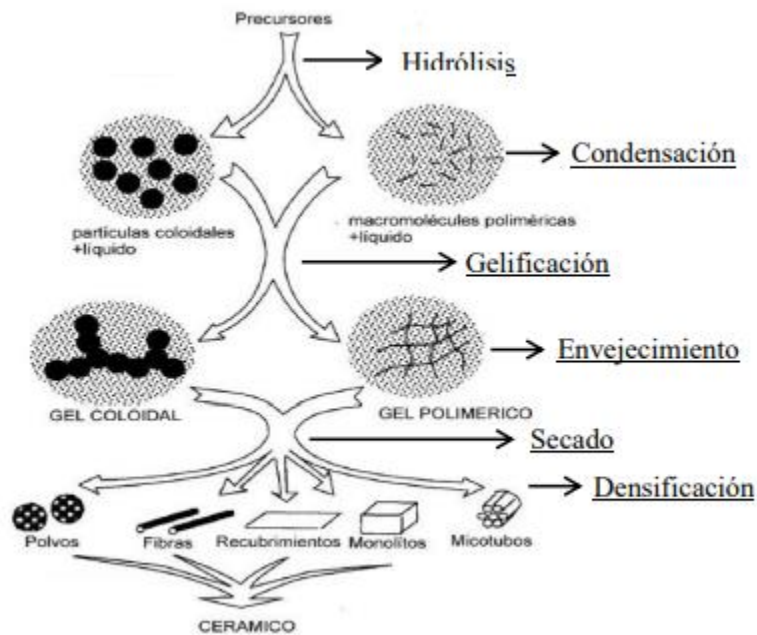


Figura 2.6 Esquema general del proceso Sol-gel y sus diferentes aplicaciones [45]

Durante el secado del gel, el tiempo transcurrido se conoce como envejecimiento, un parámetro crucial que influye en las propiedades del material. Durante este período, el gel no permanece estático, ya que continúan ocurriendo reacciones de hidrólisis y condensación simultáneamente. Además, se producen la remoción del solvente debido al encogimiento del gel y la disolución y reprecipitación de partículas, afectando significativamente las propiedades químicas y estructurales del gel [45].

El proceso y condiciones de secado también juegan un papel fundamental en la estructura final del producto. El secado por evaporación convencional induce presión capilar y puede producir xerogeles, mientras que el secado a condiciones supercríticas produce aerogeles, requiriendo temperatura y presión por encima del punto crítico. La diferencia entre xerogeles y aerogeles radica en el método de secado: los xerogeles se obtienen por evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, colapsando la estructura del gel, mientras que los aerogeles se obtienen por secado supercrítico, manteniendo la estructura porosa y abierta [45].

Este proceso de secado es crítico para determinar las propiedades finales del material obtenido, y su comprensión es fundamental para controlar y optimizar el proceso Sol-gel.

El método Sol-gel ofrece numerosas ventajas en la síntesis de materiales, destacando su capacidad para producir una amplia variedad de estructuras con múltiples aplicaciones. Estos materiales se obtienen mediante el procesamiento de soluciones a baja temperatura y alta pureza, permitiendo un control preciso de la composición química y la estructura física resultante. Además, este método permite controlar la estructura del poro y el espesor de la pared del poro, lo que facilita la predeterminación de las aplicaciones finales, como la preparación de películas delgadas y recubrimientos, polvos nanocristalinos, compuestos inorgánicos/orgánicos versátiles y materiales ópticos de alta calidad [37, 45].

En particular, el proceso Sol-gel es atractivo para la producción de recubrimiento, ya que evita las altas temperaturas de fusión requeridas en métodos tradicionales. La homogeneidad final se logra directamente en solución a escala molecular, y el gel húmedo puede ser preparado en condiciones estequiométricas con un alto grado de pureza. Los precursores utilizados, como

los alcóxidos, son volátiles, fáciles de purificar y presentan alta porosidad, lo que permite obtener materiales amorfos o nanocristalinos [37, 45].

Sin embargo, el proceso Sol-gel también presenta algunas desventajas, como el alto costo de los precursores, la limitada escala de producción y el tiempo de proceso largo. Además, requiere un cuidado y control precisos del secado. Estas limitaciones subrayan la necesidad de optimizar los procesos Sol-gel para aprovechar al máximo sus ventajas y propiedades en diversas aplicaciones.

En resumen, el método Sol-gel permite obtener materiales con formas específicas, controlar el tamaño de partícula a nivel nanométrico y producir películas delgadas a bajo costo mediante diferentes técnicas de depósito (Figura 2.7). Su versatilidad y potencial hacen del Sol-gel una herramienta valiosa en la síntesis de materiales avanzados [45].

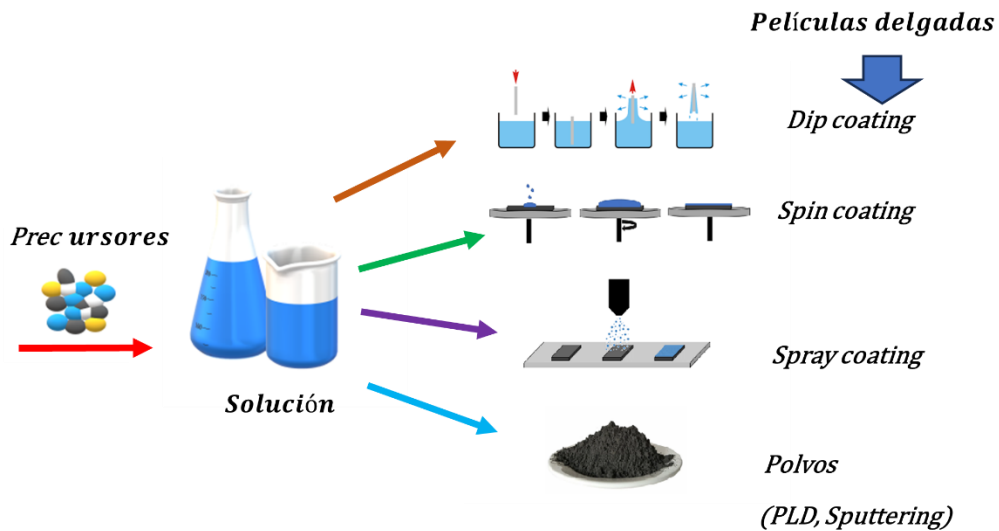


Figura 2.7 Técnicas de depósito que se pueden emplear para obtener películas delgadas a partir de materiales procesados por el método de Sol-gel

2.7 Técnicas de depósito del BiCuOSe

Entre las técnicas de depósito que pueden ser empleadas para obtener nanoestructuras de BiCuOSe se pueden mencionar: erosión catódica (Sputtering), depósito físico en fase vapor (PVD), depósito por transporte vapor (VTD), Spin-Coating, depósito mediante spray [46-47]. Entre estas técnicas, el método de ablación láser destaca por sus ventajas, como son, la posibilidad de depositar diversos elementos y compuestos con alto punto de fusión, manteniendo la composición química del blanco utilizado y buena adherencia de las películas depositadas [31].

2.7.1 Depósito por láser pulsado

La técnica de depósito PLD se fundamenta en el principio de ablación, que implica la evaporación o sublimación de material mediante un calentamiento local intenso. Esto se logra mediante pulsos de luz láser focalizada en un área diminuta, concentrando una gran cantidad de energía en un punto específico.

Dentro de una cámara de vacío, este proceso provoca la evaporación o sublimación del material objetivo, que posteriormente se deposita en un sustrato. La técnica PLD también es conocida como ablación con láser, pulverización con láser y evaporación con láser.

Este método permite un control preciso sobre el proceso de depósito, lo que resulta en películas delgadas con propiedades específicas y aplicaciones diversas, como la obtención de nanoestructuras de BiCuOSe y otros materiales avanzados. La técnica PLD es especialmente útil para depositar materiales con alto punto de fusión y mantener una composición cercana a la del material original.

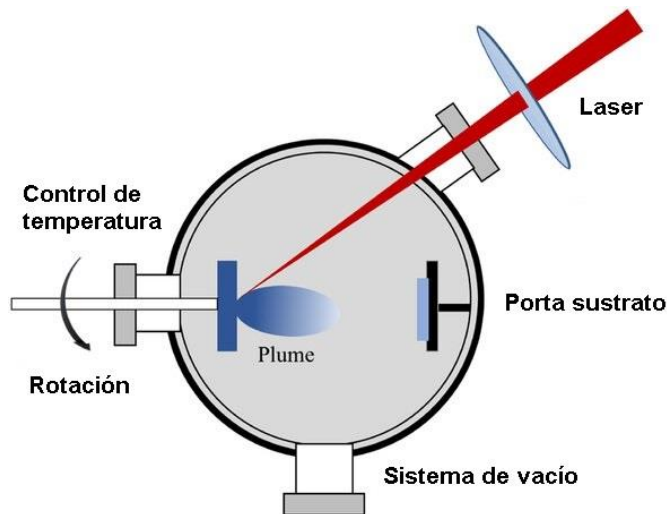


Figura 2.8 Esquema del sistema PLD [49]

Controlando la potencia del láser, energía en longitud de onda, la velocidad de repetición de los pulsos y la distancia blanco-sustrato, es posible depositar películas delgadas controlando el espesor. Además, la técnica tiene la posibilidad de trabajar con gases reactivos permitiendo depositar gran variedad de materiales que requieren una alta energía para lograr la evaporación o sublimación del blanco, obteniendo tamaños de partícula del orden de micrómetros a nanómetros. La evolución de esta técnica permitirá tener un mejor control sobre el espesor y la adhesión indeseada de partículas grandes (salpicaduras) y un depósito en sustratos de mayor tamaño [37,48,50-52].

2.7.2 Depósito por el método de método Dip-Coating

El proceso de fabricación de películas delgadas mediante el método de inmersión-remoción, también conocido en inglés como Dip-Coating, es un método comúnmente utilizado para depositar capas delgadas de material sobre sustratos. A continuación, se describen los pasos más importantes del proceso:

1.- Preparación del sustrato: Primero, se limpia y prepara el sustrato sobre el cual se depositará la película delgada. Esto implica asegurarse de que la superficie esté libre de contaminantes,

como polvo, grasas y/o residuos sólidos, ya que estos podrían afectar la calidad y adhesión de la película.

2.- Preparación de la solución de recubrimiento: Se prepara una solución homogénea que contiene el material a depositar en la película delgada. El material utilizado es principalmente un polímero, un compuesto inorgánico u otro material soluble en un disolvente adecuado. La concentración y viscosidad de la solución se controlan cuidadosamente, ya que esto afectará el espesor y la uniformidad de la película.

3.- Sumergir el sustrato: normalmente se utiliza un soporte que puede controlar la velocidad y el movimiento en un eje vertical. El sustrato preparado se coloca sobre el soporte y se sumerge lentamente en la solución de recubrimiento. El número de ciclos, la velocidad de inmersión y la velocidad de extracción del sustrato de la solución pueden controlarse para regular el espesor de la película final. Además, la velocidad de extracción también influye en la rugosidad superficial de la película.

4.- Escurrido y formación de la película: Después de sacar el sustrato de la solución, se permite que el exceso de solución se escurra suavemente por la gravedad o por una acción capilar controlada. Durante este escurrido, se forma una película líquida uniforme en la superficie del sustrato.

5.- Secado y tratamiento térmico: La película líquida se seca y tratada térmicamente para convertirla en una película sólida. El proceso de secado puede implicar la evaporación del disolvente o el calentamiento de la película para eliminar el disolvente más rápido. El tratamiento final puede requerir la aplicación de calor, luz ultravioleta o un tratamiento químico, dependiendo del material utilizado.

6.- Repetición del proceso: Si se requiere una película más gruesa, se pueden repetir los pasos anteriores para aplicar múltiples capas de recubrimiento (Figura 2.9). Entre cada capa, es posible realizar tratamientos adicionales, como el enjuague con disolvente o el tratamiento térmico, para mejorar la adherencia y propiedades de la película [53-55].

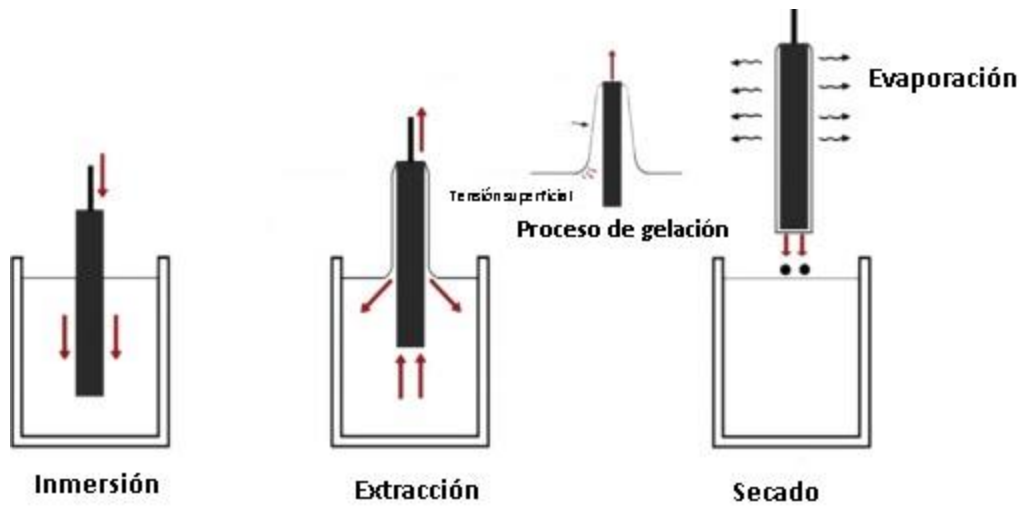


Figura 2.9 Esquema del proceso de depósito de películas delgadas por inmersión-remoción [54]

CAPÍTULO 3

Metodología

El capítulo presenta los detalles experimentales de la síntesis del BiCuOSe, incluyendo los reactivos utilizados y las rutas evaluadas para obtener polvos del sistema BiCuOSe mediante las técnicas de síntesis SSR y Sol-gel. Además, se analiza la síntesis de BiCuOSe adicionando una impurificación con lantano (La). También, se indican las variables de proceso y los equipos utilizados para el depósito de películas delgadas de BiCuOSe mediante las técnicas de PLD y Dip-Coating. Finalmente, se describen las especificaciones técnicas de los equipos utilizados para la caracterización de los polvos y de las películas delgadas del BiCuOSe.

3.1 Síntesis de sistemas BiCuOSe

Existen diferentes métodos de síntesis para formar el compuesto BiCuOSe, estos incluyen; síntesis hidrotermal o solvotermal, reacción en estado sólido, métodos Sol-gel, depósito químico en fase vapor (Chemical Vapour Deposition, CVD), sintetizado por chispa de plasma (Spark Plasma Sintering, SPS) y síntesis orgánica asistida por microondas (Microwave Assisted Organic Synthesis, MAOS), entre otras [56-59]. En este trabajo se evaluaron métodos de síntesis que reportan un bajo impacto ambiental como son SSR y Sol-gel.

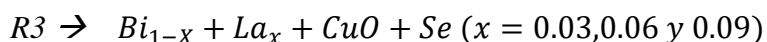
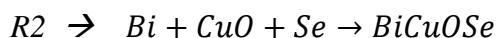
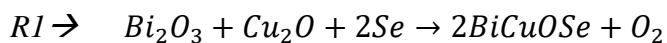
3.1.1 Síntesis del BiCuOSe mediante molienda mecánica de alta energía

La síntesis de polvos de BiCuOSe se llevó a cabo mediante el método SSR. Para ello, se mezclaron polvos elementales puros de los diferentes elementos en proporciones adecuadas, según las relaciones estequiométricas calculadas. Posteriormente, se sometieron a un proceso de molienda con el que se pueden obtener polvos policristalinos homogéneos con un tamaño de partícula inferior a 100 nanómetros, gracias a los impactos mecánicos que fragmentaron el material de partida.

Durante el trabajo experimental, se analizaron diversas variables que pueden ser controladas en el método SSR, tales como la relación masa/bola de 5:1, 10:1 y 20:1; velocidad de giro entre 200-800 revoluciones por minuto, RPM; tiempo de molienda entre 0.5-24 h; rutas de síntesis en función de la composición de precursores (CuO, Bi, Bi₂O₃, Cu, Cu₂O, Se); y un proceso de molienda en dos etapas: primero, molienda individual de precursores para reducir su tamaño de partícula, y luego, molienda conjunta de todos los precursores para mejorar la reacción.

Después de evaluar estas variables, se logró la síntesis de BiCuOSe policristalino utilizando las siguientes condiciones: 4 h de molienda, un ciclo de trabajo/descanso de 5 min por 5 min, relación masa/bola de 10:1 y velocidad de giro de 400 RPM.

La síntesis de los polvos policristalinos de BiCuOSe se evaluó con tres rutas, cuya diferencia fueron los precursores de partida (R1, R2 y R3). Las ecuaciones químicas que se propusieron para cada una de las rutas son las siguientes:



Para la R1, los precursores empleados fueron, Bi₂O₃ (99.9%, Mayer y Sigma Aldrich), Cu₂O (97%, Sigma Aldrich) y Se (99.5% Sigma Aldrich) mezclados en una proporción en peso para obtener una estequiometría 1:1:1:1. En la ruta R2 se utilizaron los precursores de Sigma Aldrich Bi (99%), CuO (97%) y Se (99.5%). Mientras que para la ruta 3 (R3) se emplearon, las mismas fuentes de Bi, CuO y Se de la R2, adicionando La₂O₃ como impureza. Las tres rutas de síntesis R1, R2 y R3 fueron colocadas respectivamente en el contenedor de un molino planetario marca Fritsch, modelo PULVERISETTE 7, colocando las cantidades de polvos precursores en el contenedor (carburo de tungsteno) del equipo en conjunto con las bolas de carburo de tungsteno para obtener una relación de masas bola / masa muestra de 10:1, en una atmósfera de aire. Mediante la ecuación 2.1 fue posible estimar la energía de impacto transferida por las bolas de carburo de tungsteno de 10 mm de diámetro para las diferentes rutas de síntesis. La molienda se llevó a cabo con diferentes tiempos efectivos de trabajo entre 2 y 12 h, manteniendo ciclos de operación de 5 min y reposo de 5 min, con dirección de giro

reversible y una velocidad de giro de 400 RPM, que corresponde con una energía de impacto de 250 mJ de acuerdo con la ecuación 2.1.

Los polvos sintetizados mediante la ruta R1 fueron sometidos a un tratamiento térmico a 530 °C en un horno horizontal o tubular. Para ello, se colocaron dentro de un crisol de grafito semihermético junto con un fragmento de selenio, con el objetivo de generar un ambiente rico en selenio y compensar la pérdida de selenio debido a la difusión a temperaturas elevadas. El tratamiento se realizó durante 60 min con un flujo constante de nitrógeno (2 L/min) para evitar la oxidación y favorecer la reacción entre los precursores de síntesis. Las muestras fueron etiquetadas de acuerdo con la ruta de síntesis, tiempo de molienda y tipo de tratamiento térmico (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Condiciones de molienda para sistemas BiCuOSe con molino planetario

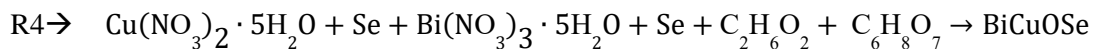
Serie	Etiqueta de la muestra	Código de reactivo	Molienda	Tratamiento Térmico	Producto
R1	R1-P-2	Bi ₂ O ₃ (130976) = 8gr; Cu ₂ O (1127) = 7.15; Se (209651) = 5gr.	400 RPM, 2 ciclo de 60 min, reversible	N/A	Polvo y Pastilla
	R1-P-4		400 RPM, 4 ciclo de 60 min, reversible	N/A	Polvo y Pastilla
	R1-P-8		400 RPM, 8 ciclo de 60 min, reversible	N/A	Polvo y Pastilla
	R1-P-12		400 RPM, 12 ciclo de 60 min, reversible	N/A	Polvo y Pastilla
	R1-P-2-TT		400 RPM, 2 ciclo de 60 min, reversible	N/A	Polvo y Pastilla
	R1-P-4-TT		400 RPM, 4 ciclo de 60 min, reversible	530 °C, 1 h	Polvo y Pastilla
	R1-P-8-TT		400 RPM, 8 ciclo de 60 min, reversible	530 °C, 1 h	Polvo y Pastilla
	R1-P-12-TT		400 RPM, 12 ciclo de 60 min, reversible	530 °C, 1 h	Polvo y Pastilla
R2	R2-P-2	Bi (5462) = 3.43gr; CuO (8841) = 1.3 gr; Se (9651) =1.3 gr	400 RPM, 2 ciclo de 60 min, reversible	N/A	Polvo y Pastilla
	R2-P-4		400 RPM, 4 ciclo de 60 min, reversible	N/A	Polvo y Pastilla
	R2-P-8		400 RPM, 8 ciclo de 60 min, reversible	N/A	Polvo y Pastilla
R3	R3-P-La _{0.09}	Bi (5462) =3.38 gr; CuO (8841) =1.28 gr; Se (9651) =1.29 gr; La ₂ O ₃ (9322-10) =0.11 gr	400 RPM, 2 ciclo de 60 min, reversible	N/A	Polvo y Pastilla
	R3-P- La _{0.06}		400 RPM, 4 ciclo de 60 min, reversible	N/A	Polvo y Pastilla
	R3- P-La _{0.03}		400 RPM, 8 ciclo de 60 min, reversible	N/A	Polvo y Pastilla

Finalmente, los polvos obtenidos con y sin tratamiento térmico se utilizaron para fabricar blancos solidos (pastillas) utilizando una prensa hidráulica y un dado mecánico para su compactación con una presión mecánica constante. La preparación de las pastillas de 7 mm se realizó con una prensa hidráulica ITAL utilizando un dado de acero inoxidable. Las condiciones para obtener pastillas con buena estabilidad mecánica se lograron utilizando 500 mg de polvo aplicando una presión mecánica de 15 Ton durante 15 min. Es importante señalar que los polvos de BiCuOSe sintetizados por las rutas R2 y R3 a través de molienda mecánica presentaron una estructura tetragonal bien definida, lo que eliminó la necesidad de un tratamiento térmico posterior.

3.1.2 Síntesis de polvos de BiCuOSe mediante la técnica de Sol-gel

La síntesis de BiCuOSe se realizó mediante el método de Sol-gel utilizando sales metálicas inorgánicas como precursores de partida. El ácido cítrico se empleó como agente quelante para unir los iones metálicos, controlar la hidrólisis y reducir los iones metálicos. El etilenglicol se utilizó como solvente co-estabilizador y agente ligante, facilitando la interacción entre el agente quelante y el precursor metálico.

Los precursores empleados fueron Bi (NO₃)₃·5H₂O (nitrato de bismuto), Cu (NO₃)₂·3H₂O (nitrato de cobre), selenio en polvo (99.5%), ácido cítrico (C₆H₈O₇) y etilenglicol (C₂H₆O₂), todos ellos de Sigma Aldrich. La preparación de la solución se realizó disolviendo los precursores Cu (NO₃)₂·3H₂O y Bi (NO₃)₃·5H₂O en agua desionizada agregando etilenglicol y ácido cítrico. La solución resultante se mantuvo con agitación constante a 60 RPM en una parrilla magnética a una temperatura de 90 °C hasta obtener una solución homogénea. El parámetro experimental variado fue la concentración de ácido cítrico, evaluado en tres concentraciones: 0.1, 0.2 y 0.3 M. La ecuación química correspondiente a la ruta 4 de síntesis es la siguiente:



En detalle, la preparación de las soluciones empleadas fue el siguiente: en primer lugar, se prepararon dos concentraciones independientes con los precursores de partida, el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.2 gr) fue diluido en 50 ml agua desionizada para obtener una solución de 0.1 M. Posteriormente la solución se tapó y se mantuvo en agitación constante durante 20 min hasta obtener una solución homogénea. La solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2.42 gr) fue diluida en 50 ml de agua desionizada para obtener una solución de 0.1 M y agitada durante 20 min. La tercera solución correspondiente a ácido cítrico se preparó en 50 ml de agua desionizada y agitada durante 20 min, se evaluó una concentración molar de 0.3, 0.5 y 1M como variable de síntesis.

Una vez que se tienen las tres soluciones precursoras, el proceso de mezcla se inicia colocando la solución del ácido cítrico en un matraz manteniendo una temperatura de 90 °C con agitación constante a 60 RPM. Posteriormente y de manera simultánea se colocan dos buretas sobre un soporte universal para gotear las soluciones de nitrato de cobre y nitrato de bismuto. Durante el goteo de las soluciones fue agregado el selenio elemental en polvo y el etilenglicol, la solución final se mantiene en agitación constante a 60 RPM a 90 °C durante 2 h.

La solución obtenida se dividió en dos partes iguales. La primera se sometió a un tratamiento hidrotérmico en un reactor autoclave durante 24 h a 150 °C. Posteriormente, la solución resultante se sometió a ciclos de centrifugación a 600 RPM durante 10-15 min, seguidos de la eliminación del solvente mediante filtración, con el objetivo de separar el sólido. Posteriormente se realizó un proceso de secado para eliminar completamente el solvente calentando el material precipitado en una caja Petri a 100 °C durante 12 h obteniendo polvos de BiCuOSe .

La segunda parte de la solución fue filtrada con el objeto de remover los excesos de solvente mediante ciclos de centrifugado de 15 min a 600 RPM hasta separar el material, posteriormente se realizó el proceso de secado de la misma manera. Los polvos obtenidos recibieron un tratamiento térmico en un horno horizontal a 530 °C durante 60 min. Con el objetivo de compensar las pérdidas de selenio por evaporación, adicionándole un fragmento de selenio manteniendo un flujo constante de nitrógeno de 2 L/min.

Los mismos procedimientos fueron empleados para las tres diferentes concentraciones molares de ácido cítrico empleadas. La Tabla 3.2 resume las condiciones de síntesis para la R4.

Tabla 3.2 Muestras obtenidas de BiCuOSe sintetizadas por Sol-gel

Serie	Etiqueta de la muestra	Código de reactivo	Concentración Molar de ácido cítrico	Tratamiento Térmico (°C, h)	Producto
R4	R4-P-1	Cu (NO ₃) ₂ ·5H ₂ O; Se (209651); Bi (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O; C ₆ H ₈ O ₇	0.3	150, 24	Polvo, pastilla y solución
	R4-P-2		0.5	150, 24	Polvo, pastilla y solución
	R4-P-3		1	150, 24	Polvo, pastilla y solución
	R4-P-1-TT		0.3	530, 1	Polvo y Pastilla
	R4-P-2-TT		0.5	530, 1	Polvo y Pastilla
	R4-P-3-TT		1	530, 1	Polvo y Pastilla

3.2 Depósito de películas delgadas de BiCuOSe mediante PLD

Se utilizaron los polvos obtenidos mediante las técnicas de SSR y Sol-gel del compuesto BiCuOSe, derivados de las diferentes rutas de síntesis (R1, R2, R3 y R4), para consolidar pastillas que sirvieron como blancos durante el depósito de películas delgadas por la técnica PLD. Utilizando un láser EKSPLA se evaluaron dos longitudes de onda de emisión: 1024 nm y 532 nm. En todas las muestras depositadas se mantuvieron constantes el tiempo de depósito (5 min) y la distancia de depósito (5 cm).

Posteriormente, las películas BiCuOSe-R1 y BiCuOSe-R2 fueron sometidas a un tratamiento térmico en un rango de temperaturas entre 500 °C y 600 °C, dentro de un crisol de grafito semihermético, en un horno horizontal con un flujo de 10 L/min de nitrógeno (N₂) de alta pureza durante 5 min. La Tabla 3.3 muestra las condiciones de depósito y las identificaciones de las muestras obtenidas por PDL.

Tabla 3.3 Condiciones de depósito para las películas delgadas obtenidas por PLD

Serie	Laser λ [nm]	Etiqueta de la muestra (PLD)	Temperatura de depósito [°C]	Temperatura de tratamiento térmico [°C]	Atmósfera en cámara de vacío	Espesor (nm)
R1	1064	R1-F-500	350	500	Ambiente	480
		R1-F-550	350	550	Ambiente	450
		R1-F-600	350	600	Ambiente	350
	532	R1-F-1	530	N/A	N ₂	220
	532	R1-F-2	530	N/A	N ₂	250
R2	1064	R2-F-500	350	500	Ambiente	350
		R2-F-550	350	550	Ambiente	140
		R2-F-600	350	600	Ambiente	120
R3	1064	R3-F-La _{0.03}	350	530	Ambiente	120
		R3-F- La _{0.06}	350	530	Ambiente	140
		R3-F- La _{0.09}	350	530	Ambiente	100
R4	1064	R4-FSG-1-TT	350	530	Ambiente	110
		R4-FSG-2-TT	350	530	Ambiente	95
		R4-FSG-3-TT	350	530	Ambiente	60

3.3 Depósito de películas delgadas de BiCuOSe por Dip-Coating

Utilizando las soluciones obtenidas por la técnica de Sol-gel descritas en la sección 3.1.2 previo al proceso de centrifugado se realizó el depósito de películas delgadas por la técnica de recubrimiento por inmersión-remoción sobre un sustrato de vidrio común (soda-lime). Durante el depósito la solución es mantenida bajo agitación magnética constante para homogenizar la solución durante el depósito. La velocidad de inmersión y remoción empleada fue de 9 cm/min. Para cada una de las capas depositadas se realizó un secado en un horno convencional a una temperatura de 50 °C buscando evaporar los solventes. Después de realizar el proceso de inmersión-remoción del sustrato se utilizó nitrógeno gaseoso para retirar cualquier residuo presente en el ambiente de la zona de trabajo ya que no es posible realizar el proceso en un cuarto limpio. El proceso de inmersión-remoción se realizó de 5 a 15 veces para obtener películas delgadas con un espesor entre 300 y 500 nm (Tabla 3.4). Finalmente, las muestras fueron tratadas térmicamente a 530 °C en un horno horizontal con un flujo constante de nitrógeno (10 L/min) durante 5 min.

Tabla 3.4 Condiciones utilizadas para el depósito por Dip-Coating

Serie	Etiqueta de la muestra	Velocidad (mm/seg)	Número de inmersiones	Temperatura de solución [°C]	Tratamiento térmico [°C]	Espesor [nm]
R4	R4-FDC-1-TT	1.5	15	100	530	521
	R4-FDC-2-TT	1.5	10	100	530	469
	R4-FDC-3-TT	1.5	5	100	530	322

Finalmente, en la Figura 3.1 se presenta un diagrama de flujo que resume los pasos clave para la síntesis de BiCuOSe en forma de polvo y película delgada, abarcando las cuatro rutas de síntesis evaluadas en este capítulo.

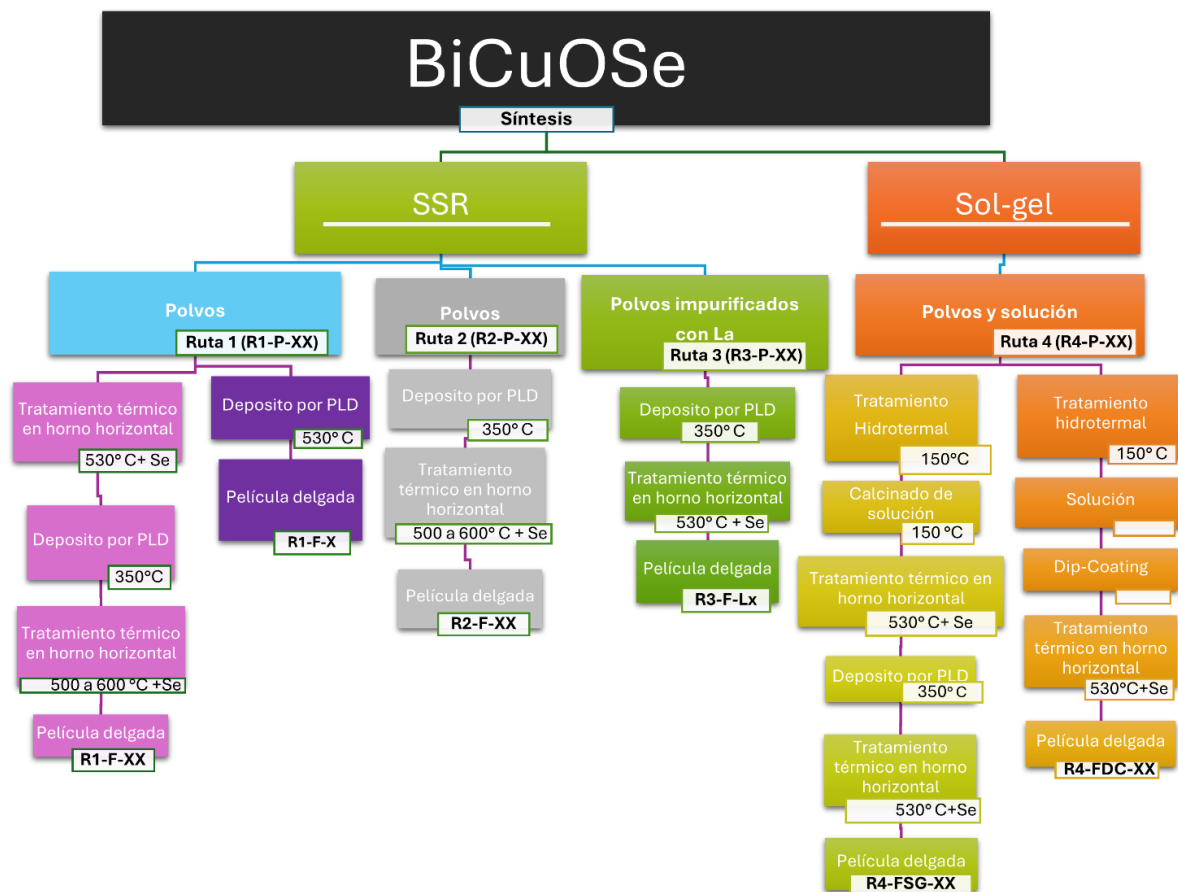


Figura 3.1 Diagrama de procesos realizados para las cuatro rutas de síntesis de BiCuOSe evaluadas

3.4 Caracterización de los materiales

El análisis estructural y la determinación de la fase se realizó empleando un difractómetro PANalytical modelo X-Pert Pro, utilizando la fuente de emisión Cu-K α ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.154178$ nm) con un voltaje de 45 KV y una corriente eléctrica de 40 mA, barriendo el ángulo 2θ de 5 a 80°, con un paso de 0.02 °/min. Para el análisis e indexación de los patrones de difracción de rayos-X (X-ray diffraction, XRD) fue utilizado el software High Score Plus de Panalytical, utilizando la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción, ICDD.

La morfología de las muestras se analizó empleando un microscopio electrónico de barrido, SEM, en un equipo JEOL JSM-7401F. El voltaje utilizado fue variado en el rango de 18 a 25 kV, con una corriente eléctrica de 15 nA. La determinación de la composición química elemental se realizó por Espectroscopia de Energía Dispersiva, EDS, en un equipo arca BRUKER, modelo QUANTAX 200. El análisis estructural fue realizado mediante microscopia electrónica de transmisión con un equipo JEOL JEM-2010, el cual puede alcanzar una resolución puntual de 0.23 nm, con una fuente de emisión de electrones de 200 kV, obteniendo imágenes con una cámara Gatan SC1000 ORIUS CCD (Modelo 832), alcanzando una resolución de imagen de 4008×2672 pixeles. La determinación de los modos vibracionales se realizó mediante espectroscopia Raman se obtuvieron mediante un equipo H-R800 Olympus Bx14 HORIBA Jobin-Yvon, usando un láser rojo de helio-neón de 17 mW, con una longitud de onda de 632 nm que permite realizar mediciones con una lente de objetivo de aumento de 10, 50 y 100X.

La caracterización óptica de los polvos de BiCuOSe, se obtuvieron espectros de reflectancia difusa en el rango UV-Vis (200 - 1100 nm) con un paso de 1 nm, utilizando un espectrofotómetro de barrido de doble haz Jasco-670, equipado con una esfera integradora. Los cálculos del E_G de polvos se estimaron mediante el método de Kubelka-Munk. En este método, se basa en la relación entre la absorbancia y la reflectancia óptica, R , de un material. La reflectancia se relaciona con el índice de refracción y la constante de absorción (k). Mediante la función de Kubelka-Munk, donde k es la constante de absorción, S es el coeficiente de dispersión. Con $F(R)$ en función de la energía, $h\nu$, se emplea el método de Tauc para calcular la magnitud del E_G , si graficamos la función en lugar de a en el método de Tauc.

EL espesor de películas delgadas se midió utilizando el perfilómetro marca KLA Tencor modelo P15. La caracterización eléctrica de las películas consistió en mediciones de efecto Hall, para lo cual se empleó un equipo HMS-3000, estimando así la concentración de portadores, movilidad electrónica y resistividad eléctrica.

CAPÍTULO 4

Análisis y discusión de resultados

En este capítulo se reportan los resultados experimentales de la caracterización de polvos policristalinos y películas delgadas de BiCuOSe. Utilizando los recursos disponibles del centro de investigación y en colaboración con otros grupos de trabajo se realizó la caracterización estructural, morfológica, óptica y eléctrica a los materiales obtenidos. Solo se presentan los resultados de las muestras que exhibieron las mejores propiedades optoelectrónicas.

El estudio y análisis de resultados se dividen en dos secciones, la primera se centra en el estudio de los polvos de BiCuOSe, mientras que la segunda se enfoca en las películas delgadas.

4.1 Caracterización de polvos de BiCuOSe

4.1.1 Análisis de XRD

La Figura 4.1 se presentan los patrones de XRD de los polvos de BiCuOSe-R1 sintetizados con diferentes tiempos de molienda mecánica, con tratamiento y sin tratamiento térmico posterior, junto con las estructuras atómicas modeladas de BiCuOSe (Vesta) [60]. La Figura 4.1a presenta la evolución de los picos de difracción conforme al tiempo de molienda (2, 4, 8 y 12 h) del sistema BiCuOSe-R1 sin tratamiento térmico indicando que coexisten dos fases cristalinas, la tetragonal y monoclinica en la que domina principalmente la fase tetragonal. Se identificaron tres picos principales en 2θ para 30.2° (1 0 2), 32° (1 1 0) y 46.2° (2 0 0), correspondientes a la fase tetragonal de BiCuOSe (Figura 4.1b) de la carta JCPDS # 00-045-0296 [61] con grupo espacial P4/nmm (129).

En las tres muestras se pueden observar también picos de difracción en 2θ para 26° (0 1 2), 26.9° (2 1 -2), 27.3° (0 2 -1), 27.8° (1 0 2), 28° (3 1 -1), 36.5° (4 0 0), 42.4° (4 2 -1), 48.5° (4 2 -3) y 73.8° (7 1 1), asociados al selenato de cobre de bismuto ($\text{Bi}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4$), con una estructura monoclinica con grupo espacial P12₁/c (14), de acuerdo a la carta JCPDS #048-0378 (Figura 4.1b) [62].

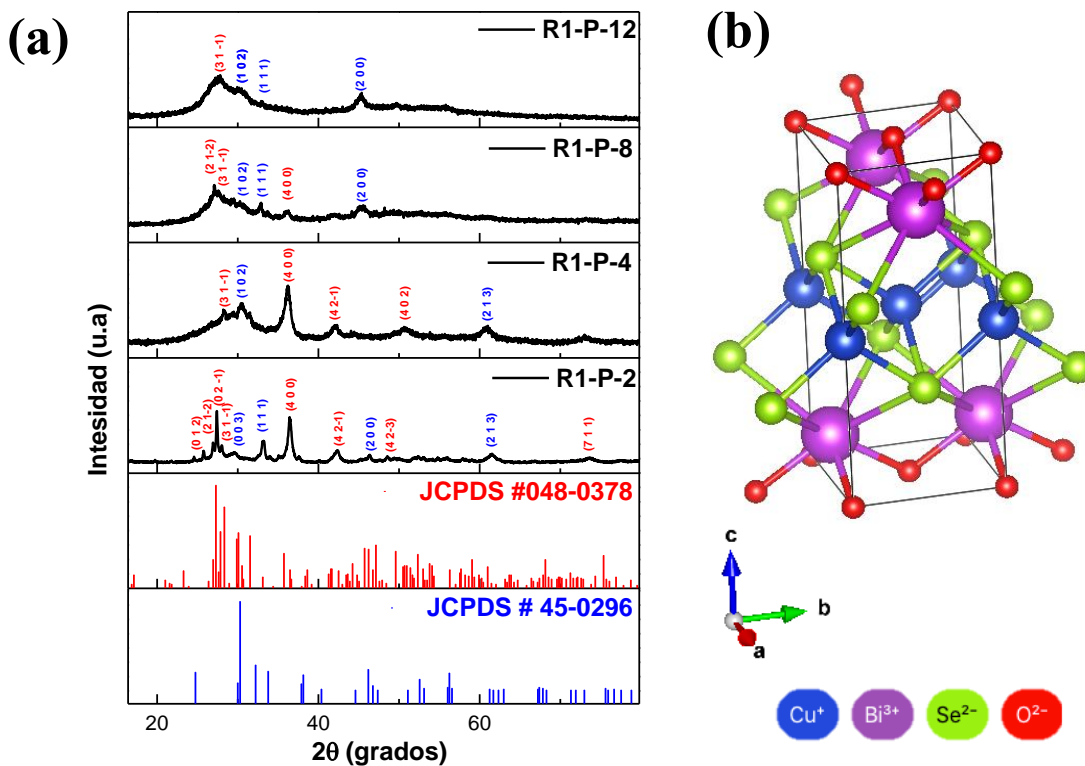


Figura 4.1 a) Patrones de XRD de los polvos de BiCuOSe-R1 con diferentes tiempos de molienda, **b)** Modelo de estructura Tetragonal de BiCuOSe, con grupo espacial P4/nmm (VESTA)

En los difractogramas obtenidos (Figura 4.1), se observa que, al aumentar el tiempo de molienda de 2 a 12 h, los picos de difracción característicos de la fase tetragonal permanecen presentes, mientras que los correspondientes a la fase monoclinica disminuyen significativamente. De manera específica, en la muestra R1-P-12, se reduce el número de picos de difracción de la fase monoclinica de 8 a solo 1.

En la Figura 4.2a se presentan los espectros de XRD de las muestras BiCuOSe-R1 tratadas térmicamente a 530 °C. Los difractogramas muestran una reducción gradual en los picos de difracción de la fase monoclinica a partir de las 2 h de molienda en comparación con las muestras sin tratamiento térmico. Los picos de difracción dominantes corresponden a una fase tetragonal de BiCuOSe (Figura 4.1b) en 2θ para los planos 24.5° (1 0 1), 29.8° (0 0 3), 32° (1 1 0), 33.3° (1 1 1), 46.2° (2 0 0) y 56° (2 1 2), carta JCPDS # 00-045-0296 [61], y también se identificaron picos centrados en 2θ para 26.9° (2 1 -2), 27.8°(0 2 -1), 28.1° (3 1 -1) y 44.1°

(4 1 1) que corresponden al selenato de cobre-bismuto $\text{Bi}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4$ en su fase monoclinica (Figura 4.2b), según la carta JCPDS #048-0378. Los difractogramas muestran que, después del tratamiento térmico, las muestras presentan una reducción en la intensidad de los picos de difracción en la fase cristalina monoclinica, ya que dominan los planos preferenciales asociados a la fase tetragonal de BiCuOSe , en contraste con los picos de difracción presentes en las muestras sin tratamiento térmico. Se observa también que con 4h de molienda mecánica a 400 RPM y un tratamiento térmico a $530\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min se logra un refinamiento en el material.

En comparación al experimento reportado por Feng et al. [63], donde la formación de la fase tetragonal de BiCuOSe se logró utilizando 16 h de molienda mecánica a 400 RPM y un tratamiento térmico posterior evaluando una temperatura de 350 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante un intervalo de 3 a 8 h, en donde también se presentó la formación de picos de difracción asociados a impurezas debido a las condiciones en la reacción cinética.

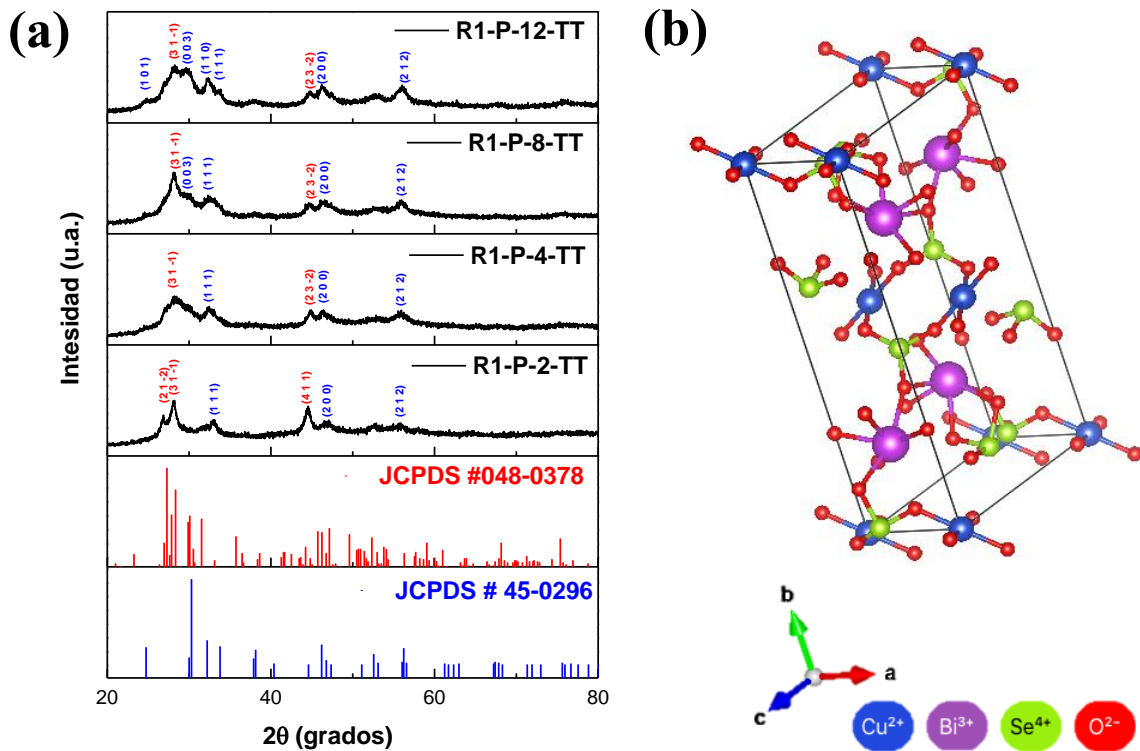


Figura 4.2 a) Patrones de XRD de polvos de Bi-CuOSe-R1 con diferentes tiempos de molienda y tratados térmicamente a $530\text{ }^\circ\text{C}$, **b)** Modelo de estructura Monoclinica de BiCuOSe , con grupo espacial P121/c (VESTA)

En la Figura 4.3 se presenta el patrón de XRD de los polvos de las muestras de BiCuOSe-R2 obtenidas mediante síntesis mecánica con el molino planetario, durante 2, 4 y 8 h de molienda. En el difractograma correspondiente a la muestra sintetizada con 2 h de molienda (R2-P-2), presenta picos de difracción de baja intensidad debido a la mala calidad cristalinidad indicativo de una síntesis incompleta. No obstante, en el patrón de difracción de la muestra sintetizada con 4 h de molienda (R2-P-4), se observa un refinamiento y aumento de intensidad en los picos de difracción en las posiciones 29.8, 30.1, 32, 33.4, 37.9, 45.96 y 55.9° en 2θ , correspondientes con los planos (0 0 3), (1 0 2), (1 1 0), (1 1 1), (1 0 3), (2 0 0) y (2 1 2), respectivamente, según el JCPDS # 045-0296. También se puede analizar que la muestra R2-P-8 presenta picos de difracción característicos del BiCuOSe con menor intensidad, esta reducción está asociada con la deformación de la red debido a los elevados tiempos de molienda, un fenómeno que ha sido observado en otros materiales sintetizados mediante molienda mecánica [64].

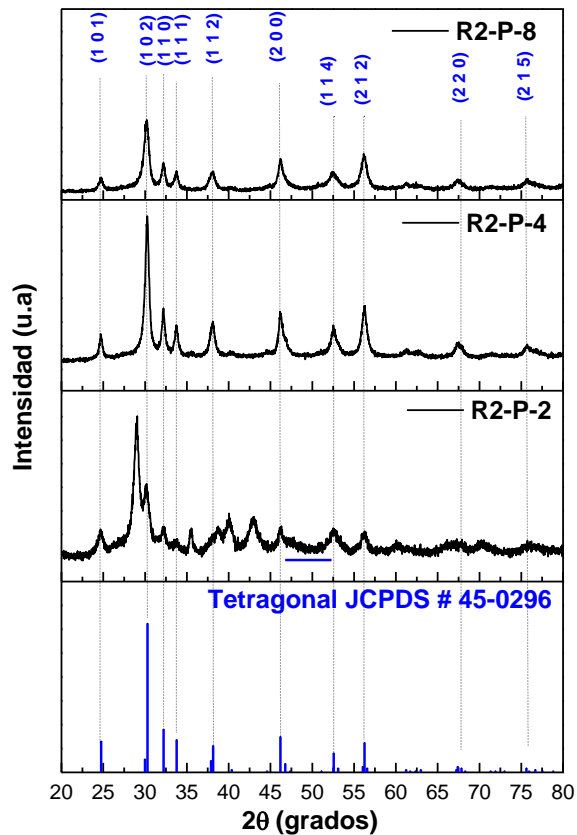


Figura 4.3 Patrón de difracción de polvos de BiCuOSe-R2, con tiempos de molienda de 2, 4 y 8 h

Los difractogramas de la R2 indican la síntesis exitosa de la fase pura de BiCuOSe tetragonal con grupo espacial P4/nmm (129), representada en la Figura 4.1b [61-63]. Esto justificó la razón de no haber realizado un tratamiento térmico, como fue necesario en las muestras BiCuOSe-R1. El análisis estructural de los polvos policristalinos R1 y R2 mostraron que es posible obtener la fase tetragonal mediante SSR, utilizando tiempos de molienda de 4 a 8 h, con ciclos de trabajo/reposo de 5 min en una atmósfera de aire. El tratamiento térmico mejora la cristalinidad de la R1 de síntesis, mientras que para la R2 no fue necesario un tratamiento térmico posterior.

El ancho de los picos de difracción obtenidos por XRD para R1 y R2 se relaciona directamente con el tamaño de los cristalitas y el estrés interno en el material. En materiales nanométricos, el ancho de los picos aumenta a medida que el tamaño de los cristalitas disminuye. Además, la distribución de tamaños de cristalitas puede contribuir al ensanchamiento de los picos. Otro factor que influye en el ensanchamiento es el estrés en la red cristalina, provocado por micro deformaciones internas, que pueden ser causadas por la presencia de defectos, impurezas o fases secundarias [65-64].

En la Figura 4.4 se presentan los patrones de difracción en polvos de BiCuOSe impurificados con óxido de lantano mediante SSR con una concentración en % at de 0.03, 0.06 y 0.09, tomando como referencia las condiciones de SSR de la ruta dos (R2) de síntesis (4 h) que presentó patrones de difracción bien definidos. En las tres muestras impurificadas con La se identificaron los picos principales de difracción de BiCuOSe centrados en 29.8, 30.1, 32, 33.4, 37.9, 45.96 y 55.9°, correspondientes con los planos (0 0 3), (1 0 2), (1 1 0), (1 1 1), (1 0 3), (2 0 0) y (2 1 2) respectivamente, que se ajustan bien con la carta cristalográfica de BiCuOSe (JCPDS # 045-0296) [61]. Utilizando el software HighScore Plus, se estimó que los picos presentan un desajuste en 2θ de $\pm 0.5^\circ$, atribuido a la incorporación de La en la estructura cristalina del material. Además, se observó que en las muestras R3-P-X=0.06 y R3-P-X=0.09, con mayores concentraciones de La, se forma un compuesto secundario. Los picos de difracción en 27.3° (1 0 1) y 28.8° (0 1 2) están asociados con la formación de CuLaO₂ (JCPDS # 072-1593). Es notable que estos subproductos presentan una mayor intensidad en la muestra R3-P-3, que tiene la mayor concentración de La.

Los resultados de dopaje con La también han sido reportados por Yaochun Liu y Novitskii. Estos estudios describen la posibilidad de considerar una fase de BiCuOSe casi pura, ya que la impureza CuLaO₂ solo se observa en muestras dopadas con La al 12.5 %. En estas condiciones, se forma la fase de impureza LaCuO₂. Sin embargo, también puede existir impurezas en muestras con menor concentración de La, aunque éstas no pueden ser detectadas por XRD. También, se asoció que el contenido de La de 0.1 a 0.125 permite introducir al La en la red del BiCuOSe observando cambio en los parámetros de red $a=b$ y c lo cual es coherente ya que el radio iónico de La³⁺ (0.106 nm) es mayor que el Bi³⁺ (0.096 nm) [66-69].

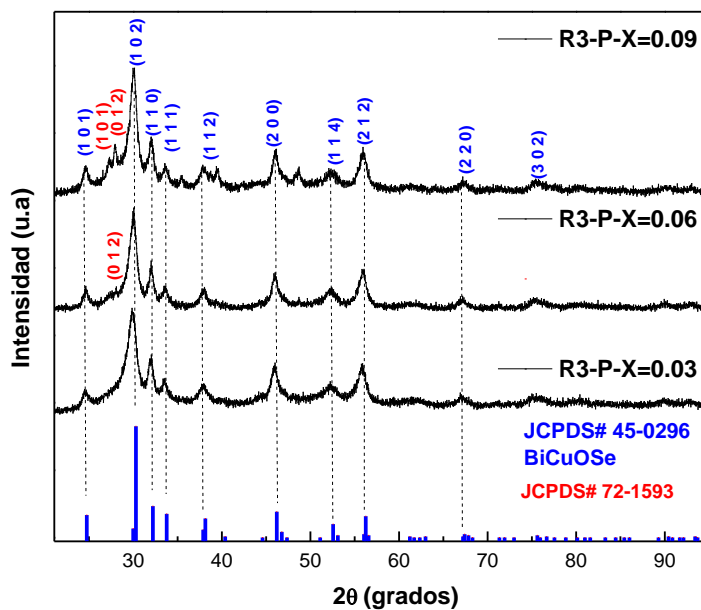


Figura 4.4 Patrón de difracción de polvos de BiCuOSe-R3, con contenidos atómicos de La ($x=0.03, 0.06$ y 0.09)

En la Figura 4.5 se presentan los patrones de difracción de los polvos de BiCuOSe obtenidos mediante la técnica de Sol-gel con tratamiento hidrotérmico evaluando a las tres concentraciones molares de ácido cítrico 0.3, 0.5 y 1 M. En las tres muestras se exhibe un pico de difracción intenso en $2\theta = 9.8^\circ$, correspondiente al plano (0 0 1), así como picos de baja intensidad en 24.7° (1 0 1) y 29.9° (0 0 3), que corresponden con la fase tetragonal de BiCuOSe. Sin embargo, comparando estos resultados con la carta JCPDS # 045-0296, se observa que el pico de difracción de mayor intensidad en 9.8° (0 0 1) no coincide con el pico de mayor intensidad (100 %) [47,61]. Esto sugiere que el material obtenido por Sol-gel presenta una

orientación preferencial inusual, que puede estar influenciada por la concentración de ácido cítrico utilizado durante el proceso de síntesis. Es probable que el ácido cítrico modifique la cinética de reacción, favoreciendo la formación de una estructura cristalina con orientación preferencial en el plano (0 0 1), lo que conduce a un aumento en el tamaño de los cristales. Esto se asocia con picos de difracción más intensos y estrechos.

En el difractograma también aparecen picos de difracción de baja intensidad centrados en 2θ para 15, 17.5, 24, y 28.3° que corresponden a trazas de selenato de cobre-bismuto $\text{Bi}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4$ en su fase monoclinica, acorde con la carta JCPDS # 00-048-0378.

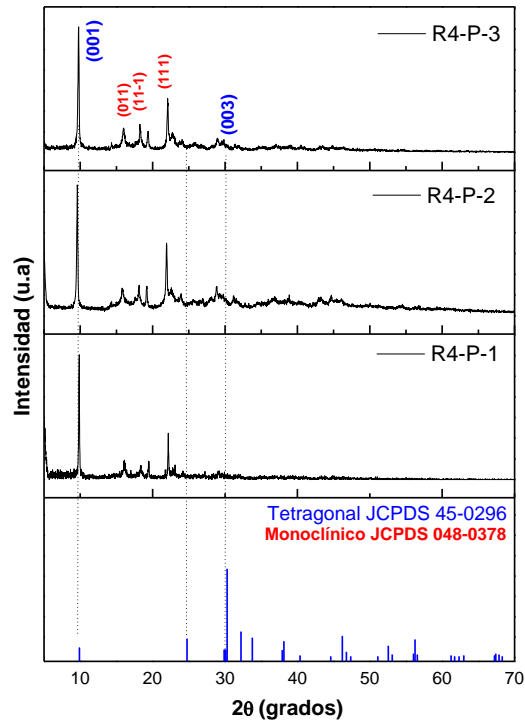


Figura 4.5 Patrones de difracción de polvos de BiCuOSe obtenidas por la técnica de Sol-gel, utilizando concentraciones molares de ácido cítrico de 0.3, 0.5 y 1M

En la Figura 4.6 se presentan los patrones de difracción de los polvos de BiCuOSe obtenidos mediante Sol-gel después de un tratamiento térmico en un horno horizontal a 530°C con un flujo constante de nitrógeno de 2 L/min durante 60 min. Es apreciable un cambio en la orientación preferencial en los picos de difracción. La muestra R4-P-3-TT presenta los picos característicos del material centrados en 2θ para los ángulos $24.7, 29.9, 30.2, 33.7, 37.8, 38.1, 46.1, 52.5, 56.2$ y 67.4° , correspondiente a la fase del material BiCuOSe (JCPDS # 045-0296)

[58, 61]. Para las muestras R4-P-1-TT y R4-P-2-TT aparecen picos de difracción centrados en 2θ para 24.7, 27.8, 39.7 y 57.6° que son asociados con trazas de selenato de cobre bismuto $\text{Bi}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4$ en su fase monoclinica (JCPDS #01-085-1537), estas trazas de óxidos formadas durante la síntesis de BiCuOSe por Sol-gel también se ha reportado por otros autores [58, 70].

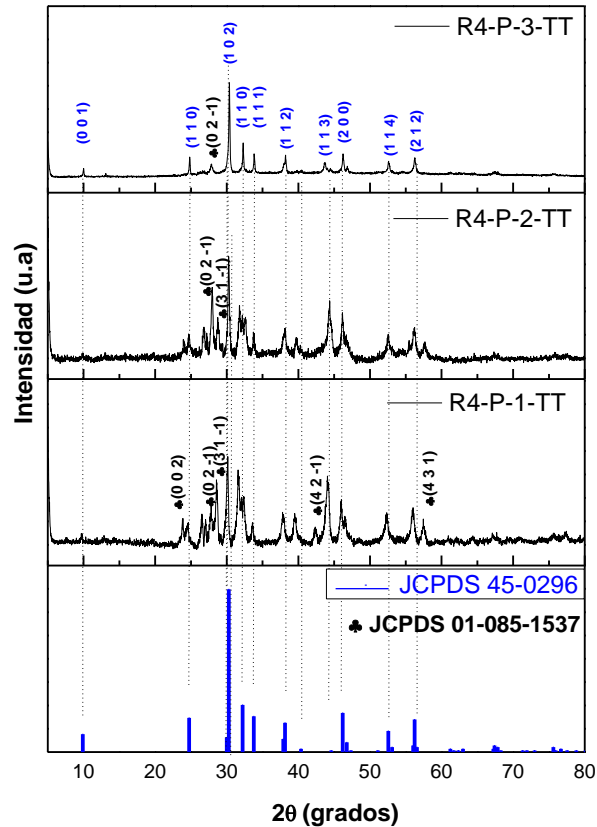


Figura 4.6 Patrones de difracción en polvos de BiCuOSe obtenidas por la técnica de Sol-gel, después de tratamiento térmico a 530 °C

En la Tabla 4.1 se reporta un resumen de los parámetros cristalográficos de las muestras obtenidas en polvo que se ajustaron con la fase tetragonal deseada de BiCuOSe (R2, R3 y R4). A partir del ancho del pico a la mitad de la altura, (Full Width at Half Máximo, FWHM), partiendo de los picos de difracción de mayor intensidad se calculó el tamaño de cristalito (D), los parámetros de red $a=b$ y c (considerando una celda unitaria tetragonal), la deformación de la red (micro estrés) y la densidad de dislocaciones de acuerdo con las ecuaciones A1-A5 descritas en la sección del apéndice [71]. Los parámetros de red se ajustan bien a los reportados para la estructura tetragonal BiCuOSe en la carta JCPDS # 045-0296 experimental [61], que reporta valores para los parámetros de, $a=b=3.927 \text{ \AA}$ y $c=8.929 \text{ \AA}$. También, estos valores de

la celda se ajustan con dos cartas teóricas, JCPDS #82-1073 y JCPDS #82-0464 [72,73], reportadas en la literatura, que describen un sistema tetragonal primitivo con parámetros de $a=b=3.921 \text{ \AA}$ y $c=8.913 \text{ \AA}$. Los resultados presentados en la Tabla 4.1 indican una diferencia de $\pm 0.03 \text{ \AA}$ en los valores calculados, consistentes con los reportes encontrados en la literatura.

Tabla 4.1 Parámetros estructurales en polvos de BiCuOSe-R2, R3 y R4

Etiqueta de la muestra	FWHM 2 θ (grados)	Tamaño de Cristalito, D [nm]	Parámetro de red, a=b [Å]	Parámetro de red, c [Å]	Micro estrés, η , (10^{-3})	Densidad de dislocaciones (10^{-4})
R2-P-2	0.67	12.82	3.91	8.99	-2.75	60.78
R2-P-4	0.65	13.22	3.90	8.95	-2.66	57.19
R2-P-8	0.81	10.53	3.93	9.01	-3.35	90.10
R3-P-La0.03	0.86	9.97	3.94	9.11	-3.55	100.44
R3-P-La0.06	0.93	9.16	3.94	9.14	-3.87	119.01
R3-P-La0.09	1.23	6.97	3.94	9.25	-5.12	205.69
R4-P-1	0.25	33	3.86	8.97	-3.98	8.4
R4-P-2	0.98	8.7	3.87	9.24	-3.50	130.23
R4-P-3	0.85	10	3.88	9.13	1.0	99.98
R4-P-1-TT	0.19	44	3.95	9.05	-2.4	5.2
R4-P-2-TT	0.16	52	3.86	9.2	-2.1	3.6
R4-P-3-TT	0.11	75	3.94	8.99	-1.4	1.7

Las diferencias entre las magnitudes de los parámetros de red, teóricos y experimentales de $\pm 0.03 \text{ \AA}$ se pueden asociar al estrés que presenta la estructura cristalina. Los valores calculados de micro estrés positivos indican tensión y negativos indican esfuerzos de compresión, entonces los valores calculados en todas las muestras obtenidas en polvos de BiCuOSe son provocados por compresión en la red con un promedio de -2.92×10^{-3} , el cual también conduce al incremento gradual de la densidad de dislocaciones en promedio de 69.35×10^{-4} .

En el caso de la muestra con etiqueta R3-P (X=0.09, X=0.06 y X=0.03) de BiCuOSe impurificados con lantano presentaron un aumento en sus constantes de red $a= b$ y c de $\pm 0.1 \text{ \AA}$ en comparación con las muestras sin contenido de La (Ruta 2), este incremento se asocia con la diferencia del radio iónico del La^{3+} (0.106 nm) que sustituye al Bi^{3+} (0.096 nm) [66].

4.1.2 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los sistemas BiCuOSe-R1 se realizaron para corroborar los resultados obtenidos mediante XRD, en los que se identificaron los modos vibracionales característicos de BiCuOSe. En el espectro Raman de los polvos obtenidos para el BiCuOSe -R1 (Figura 4.7) se pueden observar 6 de los 8 modos reportados para sistemas MCuOSe (M = La, Bi) mediante la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, Density Functional Theory por sus siglas en inglés) [78, 79]. Los modos vibracionales en 67, 79 y 155 cm^{-1} asignados a modo E_g , para 144 y 177 cm^{-1} atribuido al modo A_{1g} y un modo vibracional B_{1g} en 111 cm^{-1} . También se presentan modos de vibración que se asociaron a los precursores de partida en 70 cm^{-1} para el Bi y modo E_g , en 124 cm^{-1} para el modo β Bi_2O_3 (Figura 4.7, R2-P-4) que se asocia con la presencia de productos secundarios [80, 81]. Los modos Raman presentaron subproductos para las muestras con tiempos de molienda de 2 h, la formación de estos subproductos también se presentó en XRD.

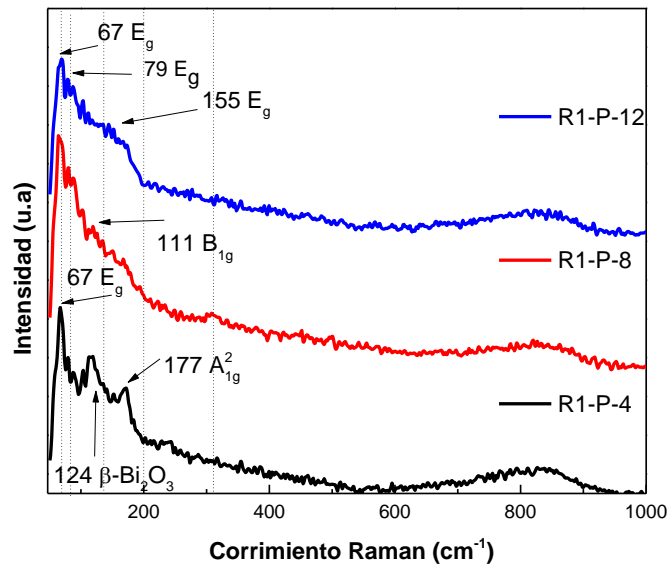


Figura 4.7 Espectros Raman en polvos BiCuOSe-R1

En la Figura 4.8 corresponde a la muestra de BiCuOSe-R2 y se observan los modos Raman característicos del material [74], en 69 y 79 cm^{-1} modo de vibración asignado a E_g , en 177 cm^{-1} modo de vibración asignado a A_{1g}^1 y en el espectro se presentan frecuencias vibracionales asociadas a los precursores de partida en 70 cm^{-1} para el Bi modo E_g , en 124 cm^{-1} para modos β Bi_2O_3 (Figura 4.8, R2-P-4), en 214 cm^{-1} para modos de Bi_2O_3 y 263 cm^{-1} para modos A_{1g} , identificados para la formación del compuesto CuSe en las muestras con menor tiempo de molienda (R2-P-2), que se relaciona con una síntesis incompleta, lo cual coincide bien con los resultados de XRD, donde se tiene la mezcla de fases monoclinica y tetragonal [76-77].

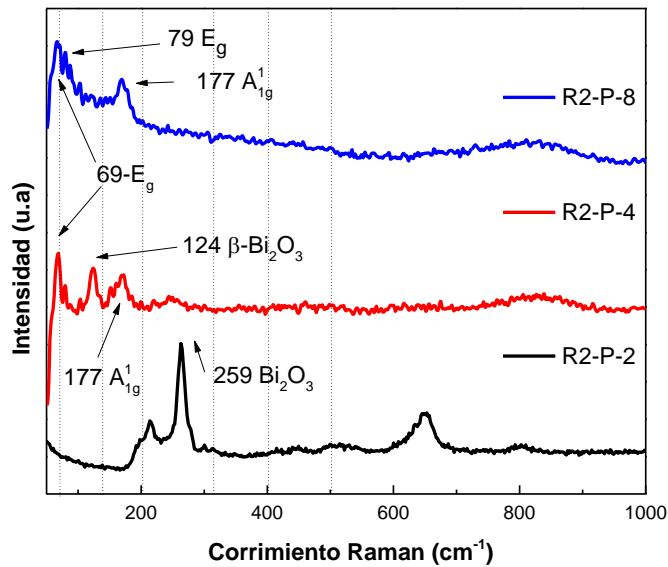


Figura 4.8 Espectros Raman en polvos de BiCuOSe-R2

En la Figura 4.9 se observan los espectros Raman del BiCuOSe-R3 que corresponden a muestras impurificadas con La [74]. En estos se puede ver un corrimiento a 67 cm^{-1} para el modo de vibración asignado a E_g lo cual se atribuye a la incorporación de lantano, debido a la sustitución de átomos en la red. En 174 cm^{-1} se presentó el modo A_{1g}^2 asociado al movimiento de átomos de Cu y oxígeno debido a la incorporación de los átomos de La. Además, se presentan modos de vibración asociados a los precursores de partida en 98 cm^{-1} para el Bi

modo A_{1g} , en 214 cm^{-1} para modo vibracional del Bi_2O_3 y en 263 cm^{-1} para modos A_{1g} , asociados para la formación del compuesto CuSe [76-77].

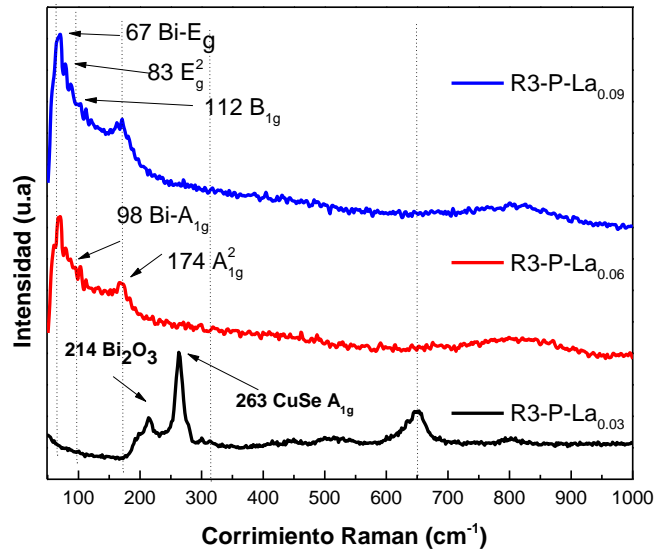


Figura 4.9 Espectros Raman para los polvos de BiCuOSe-R3 con diferentes contenidos atómicos de La ($X=0.03, 0.06$ y 0.09)

En general los modos de vibración Raman de las muestras de BiCuOSe-R4 obtenidas mediante Sol-gel y tratadas térmicamente a $530\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.10) presentan una baja intensidad en las señales, presentando modos de vibración asociados al compuesto BiCuOSe de acuerdo con el DFT [74-75], en 66 cm^{-1} asignado al modo E_g , en 79 cm^{-1} asignado a modo E_g , en 114 cm^{-1} para el modo B_{1g} , en 177 cm^{-1} atribuido al modo A_{1g} . También encontró la formación del compuesto que se asocia con el Bi_2O_3 asignado modos de vibración en 98 cm^{-1} (E_g) y 138 cm^{-1} para el modo A_g , en 150 cm^{-1} para modos B_g , en 214 y 263 cm^{-1} son atribuidos a desplazamiento de oxígeno del Bi_2O_3 (muestra R4-P-3 TT).

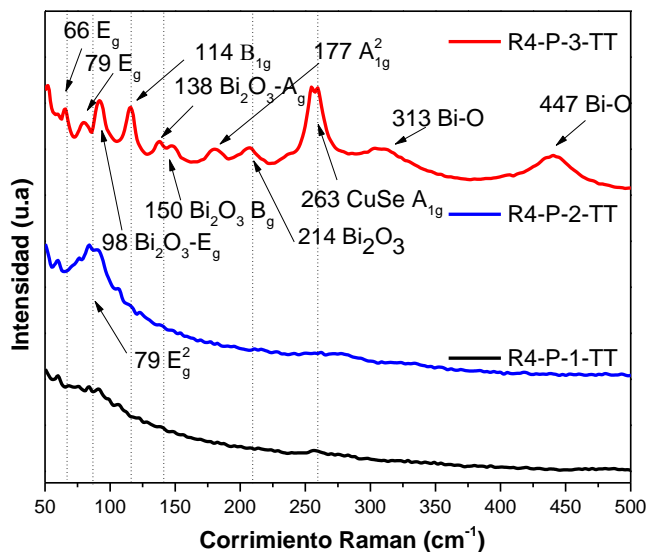


Figura 4.10 Espectros Raman para los polvos de BiCuOSe-R4 obtenidos por Sol-gel

Por otra parte, para todas las muestras analizadas mediante espectroscopia Raman algunos autores han reportado modos vibración para átomos de Cu que están presentes en bajas frecuencia, 55 a 88 cm^{-1} (E_g), que se relacionan con un defecto o dopado asociado al Cu [78]. También la presencia del enlace Bi-O está asociado a la frecuencia 70.96 cm^{-1} [74,79-81]. Asimismo, se han reportado los modos vibracionales entre 59 y 88 cm^{-1} para vibraciones de átomos de Bi y Se fuera del plano respectivamente. Las réplicas de modos vibracionales E_g y A_{1g} a 152 y 176 cm^{-1} , son asociados al movimiento atómico de Bi y Se dentro del plano [74-75].

4.1.3 Análisis morfológico SEM

El análisis morfológico de los polvos se realizó mediante SEM. Para ello, se dispersó el material sobre una cinta de carbón, lo que permitió una observación detallada de la morfología de las partículas. Posteriormente, se calcularon los tamaños de partícula utilizando el software GATAN, lo que ayudo a minimizar el error en la medición reportada.

La morfología de los polvos del sistema BiCuOSe-R1 sintetizados mediante SSR sin tratamiento térmico se evaluó mediante SEM después de someterlos a tiempos de molienda mecánica entre 4 y 12 h a 400 RPM. La Figura 4.11 ilustra la evolución morfológica del

compuesto en función del tiempo de molienda. En particular, la Figura 4.11a muestra que después de 4 h de molienda, las partículas presentan tamaños diversos, oscilando entre 200 nm y 1.3 μm . Además, se observa que las partículas más grandes están separadas, lo que sugiere que la fragmentación del material no es completamente uniforme. Esto indica que el proceso de molienda aún no ha alcanzado la suficiente energía para romper las partículas más grandes y lograr una distribución de tamaño más uniforme.

Al aumentar el tiempo a 8 h de molienda, estas partículas comienzan a fusionarse para formar aglomerados irregulares de diferentes tamaños (Figura 4.11b), y algunos granos en la superficie con tamaños menores a 100nm. La morfología de las muestras con tiempo de molienda de 12 h presenta una región más uniforme y la unión de aglomerados, así como la presencia de granos con geometrías semiesféricas en la superficie con un tamaño promedio de 42 nm (Figura 4.11c).

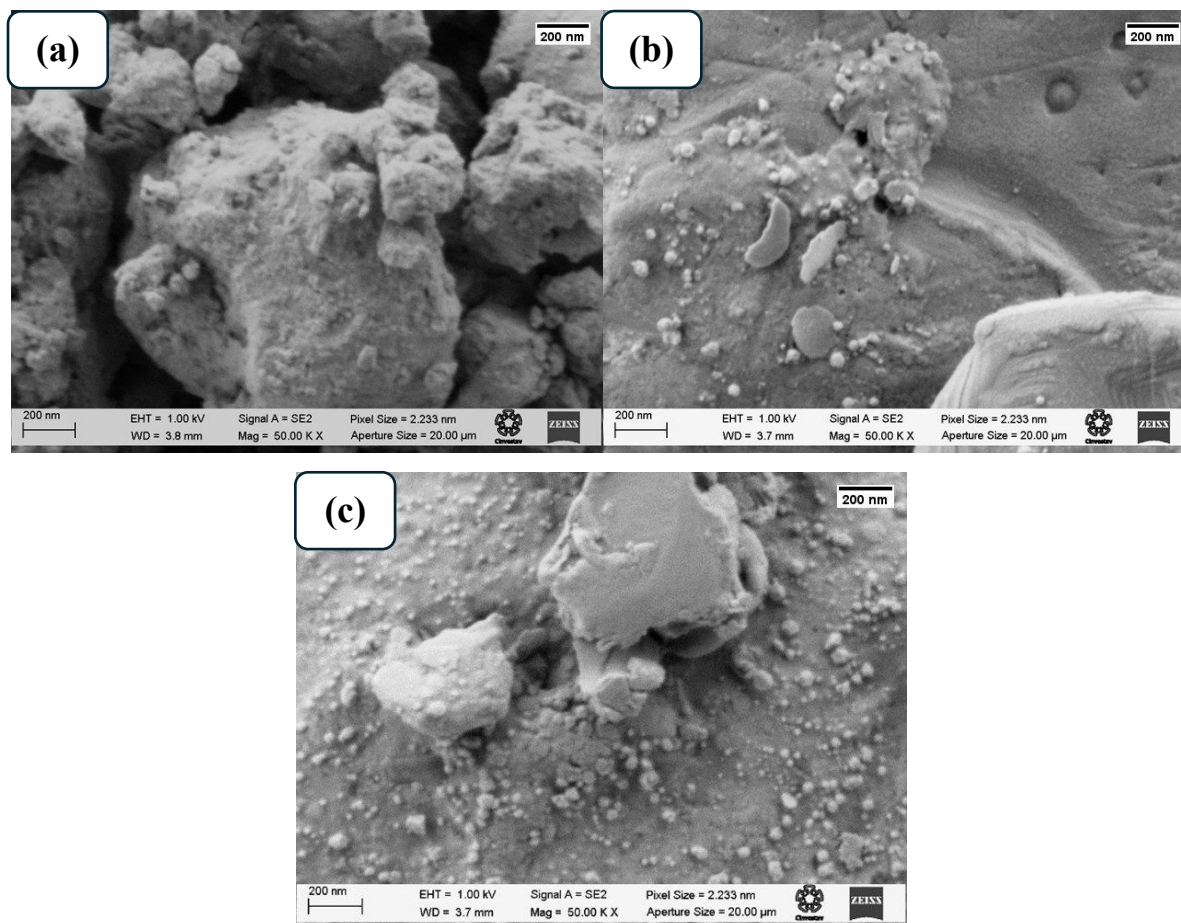


Figura 4.11 Micrográficas SEM de polvos de BiCuOSe-R1 por SSR a 400 RPM. (a) 4 h, (b) 8 h y (c) 12 h

La morfología de las muestras en polvos de BiCuOSe-R1 después del tratamiento térmico a 530 °C se presenta en la Figura 4.12. La superficie de las partículas está conformada por aglomerados de tamaños variados, con partículas grandes de tamaño promedio entre 500 nm y 800 nm, y partículas pequeñas con un tamaño que oscila entre 100 y 200 nm (Figura 4.12a). La temperatura del tratamiento térmico induce la unión de partículas más pequeñas para formar estructuras de mayor tamaño, como se observa en la Figura 4.12 a y b.

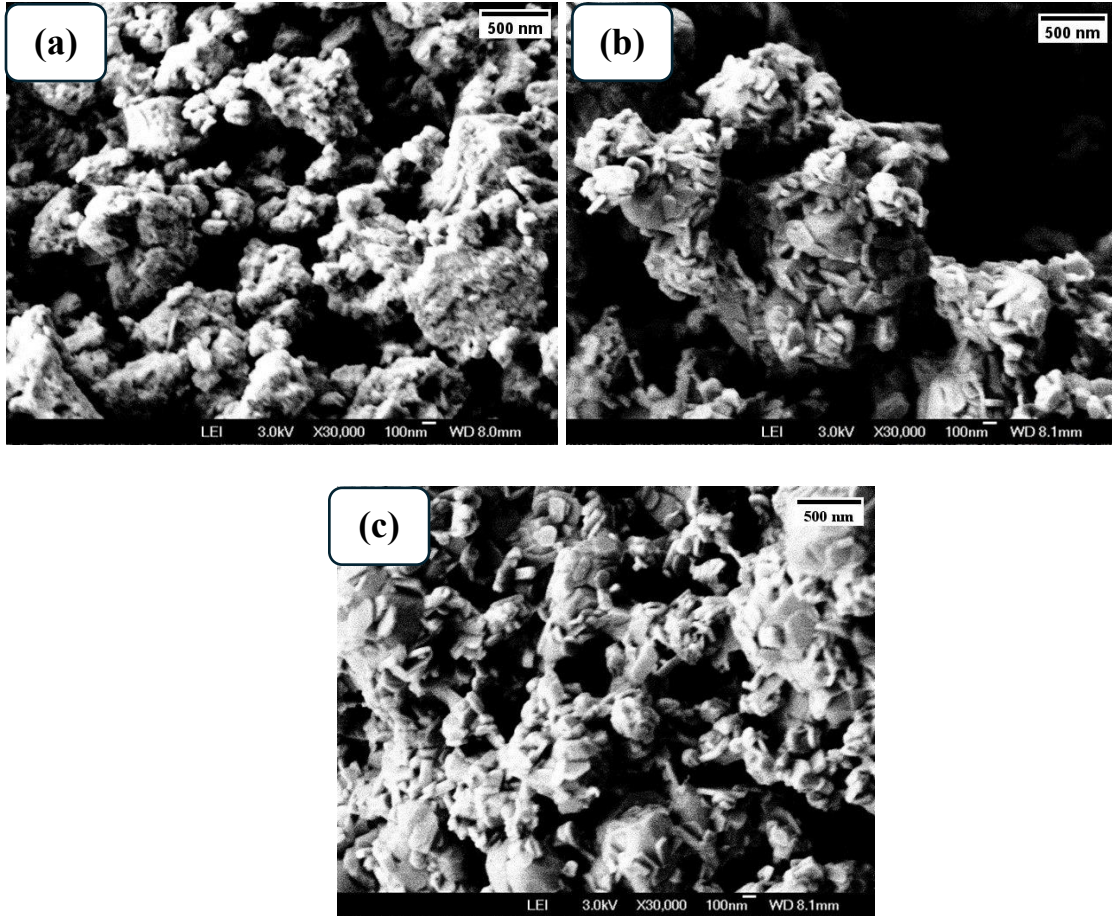


Figura 4.12 Micrografías SEM de polvos de BiCuOSe-R1 por SSR a 400 RPM después de tratamiento térmico a 530 °C. (a) 4 h, (b) 8 h y (c) 12 h

Además, se aprecia una reorganización morfológica del material sintetizado, dando lugar a una estructura con hábitos de crecimiento tipo hojuelas con espesores de aproximadamente 60 nm y longitudes del orden de 200 nm (Figura 4.12). Este resultado es consistente con los reportes previos de B. Feng [68], quien también observó la formación de estructuras similares en BiCuOSe sintetizado por SSR después de un tratamiento térmico a 600 °C [63]. La formación

de estas estructuras tipo hojuelas sugiere una mayor ordenación y cristalinidad en el material después del tratamiento térmico.

La figura 4.13 muestra la evolución morfológica de los polvos del sistema BiCuOSe-R2 en función del tiempo de molienda. Se observa que la subdivisión del tamaño de partícula es significativa, pasando de 500 nm a 30 nm, lo que sugiere que el proceso energético del método físico de síntesis es eficaz para reducir el tamaño de las partículas.

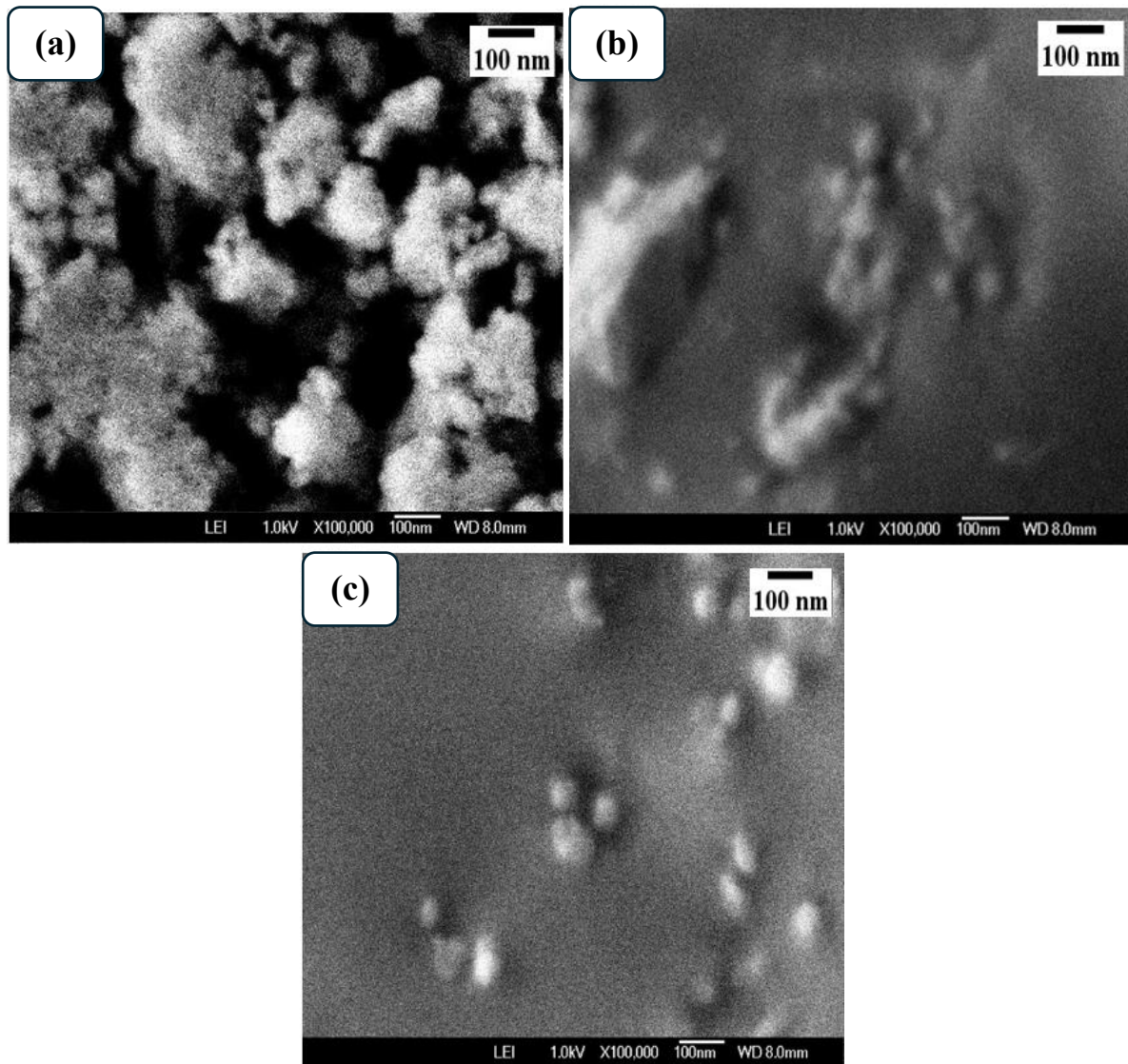


Figura 4.13 Micrografías SEM de polvos de BiCuOSe-R2 por SSR a 400 RPM. (a) 2 h, (b) 4 h y (c) 8 h

En particular, la morfología observada para tiempos de molienda de 2 h (Figura 4.13a) muestra formas y tamaños de partícula irregulares de 200 a 500 nm, indicativos de una fase incompleta del sistema BiCuOSe. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de molienda, se observa una mayor regularidad en la forma y tamaño de las partículas.

Para tiempos de molienda de 4 h (Figura 4.13b), se forma granos regulares semiesféricos con diámetros del orden de 100 nm. Además, la molienda prolongada durante 8 h (Figura 4.13c) muestra una superficie de la cinta de carbón cubierta de granos con facetas semiesféricas, con tamaños de partícula que oscilan entre 30 y 100 nm.

La micrografía SEM de polvos impurificados con La (BiCuOSe-R3) dispersados sobre una cinta de carbón (Figura 4.14a), exhiben granos uniformes con un tamaño de partícula del orden de 100 nm y algunos aglomerados con un tamaño mayor a los 200 nm.

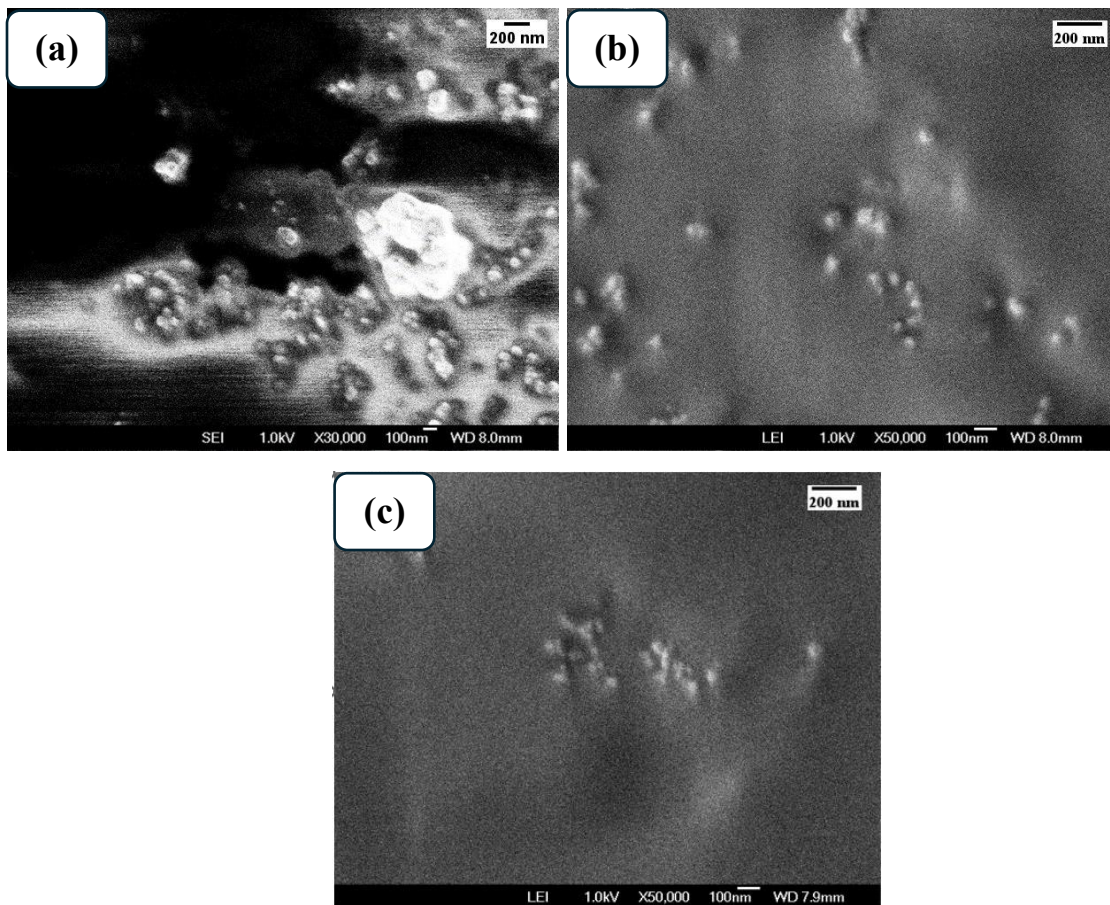


Figura 4.14 Micrografía SEM de polvos de BiCuOSe-R3 por SSR a 400 RPM durante 4 h con diferentes contenidos atómicos de La $_{0.03}$ (a), La $_{0.06}$ (b) y La $_{0.09}$ (c)

Al aumentar el tiempo de molienda a 4 h (Figura 4.14b) las partículas observadas presentan una morfología semiesférica y con un tamaño más regular del orden de 60 a 100 nm. La micrografía de la muestra con 8h de molienda (Figura 4.14c) muestra que el tamaño de partícula disminuye alzando tamaños del orden de 40 a 60 nm. Los resultados de síntesis de SSR indican que la síntesis de polvos de BiCuOSe impurificados con La mantiene una morfología semiesférica con tamaños de partícula nanométrico.

Las micrografías de los polvos de BiCuOSe-R4 sintetizados mediante Sol-gel y sometidos a un tratamiento térmico de calcinación se muestran en la Figura 4.15. En la Figura 4.15a, se observa que con una concentración de 0.3 M de ácido cítrico, la morfología de la superficie es altamente irregular, donde solo se distingue un octaedro truncado.

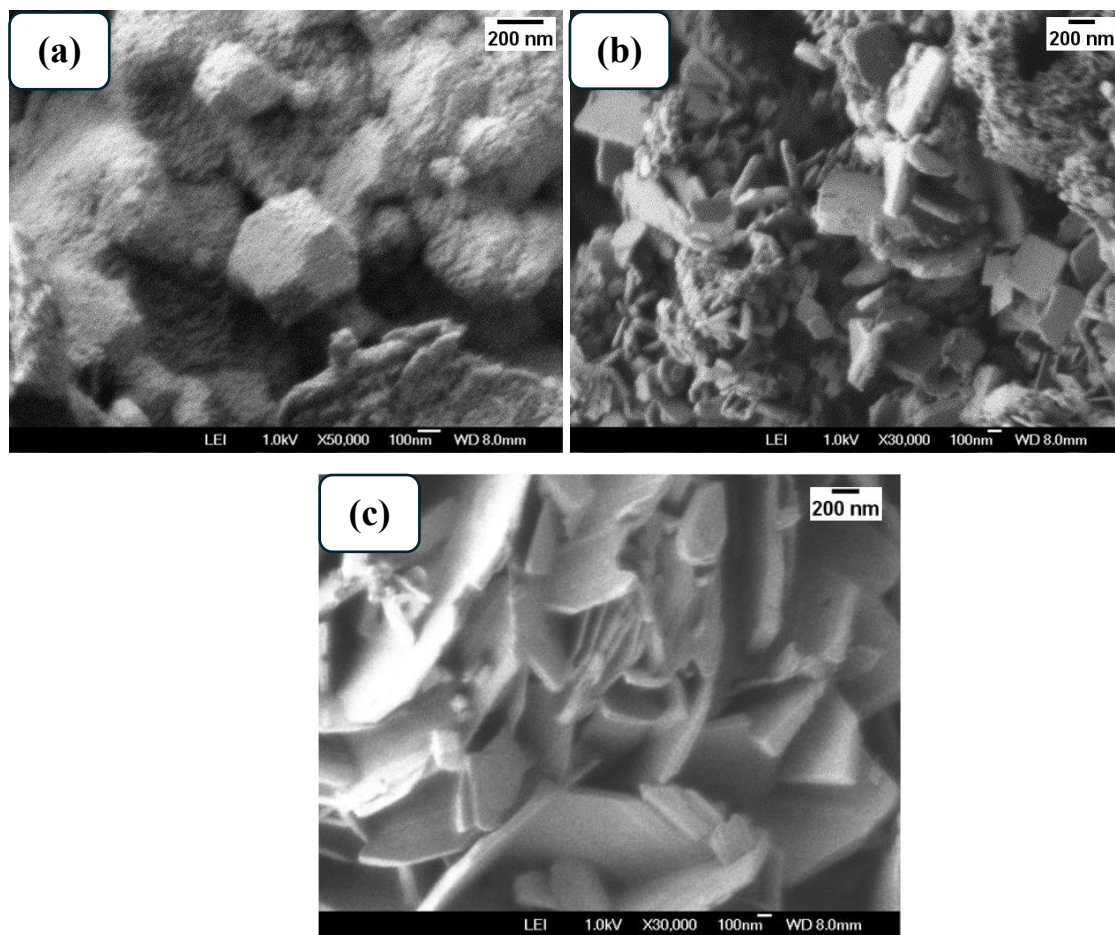


Figura 4.15 Micrografía SEM de polvos de BiCuOSe-R4 obtenido por Sol-gel con tratamiento térmico a 530 °C y diferentes concentraciones molares de ácido cítrico a) 0.3 M, b) 0.5 M y c) 1M

Las muestras con una concentración de 0.5 M de ácido cítrico (Figura 4.15b) presentan pequeñas hojuelas agrupadas con tamaño promedio de 300 nm. La síntesis con una concentración de 1 M promueve una nucleación y crecimiento homogéneo del material, resultando en una morfología con facetas tipo hojuela (Figura 4.15c), con un espesor promedio de 100 nm y longitudes mayores a 1 μ , y formando racimos similares a flores. Estas morfologías obtenidas están asociadas a los precursores empleados en la técnica de Sol-gel, así como los parámetros de concentración, gradientes térmicos y deposición, lo que demuestra la posibilidad de obtener partículas nanométricas mediante esta técnica.

4.1.4 Análisis EDS

Mediante el análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) permitió determinar las concentraciones en porcentaje atómico (% at) de cada elemento presente en los sistemas BiCuOSe (R1-R4). Según la fórmula química BiCuOSe, se espera una relación elemental estequiométrica de 1:1:1:1 (Bi:Cu:O:Se). Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 4.2, donde se incluye la razón entre la concentración experimental y la concentración teórica esperada para cada elemento. Para la serie de muestras BiCuOSe-R1 sin tratamiento térmico, las concentraciones atómicas de Bi, Cu, O y Se no fueron todas iguales como se esperaba; el Bi se cuantificó a 7 % at, el Cu entre 25 y 41 % at, el O entre 34 y 51 % at, y para el Se un valor constante de 16 % at, estas variaciones cuantificadas fueron asociadas a la formación del algún compuesto formado durante la síntesis asociado principalmente a su formación en las paredes del recipiente utilizado durante la molienda. Las muestras de BiCuOSe-R1 con tratamiento térmico dieron concentraciones de Bi de 8 al 15 % at, el Cu entre 18 y 42 % at, el O entre 29 y 36 % at y para él Se de 13 y 32 % at, de los valores cuantificados se puede asociar que las variaciones presentes se deben principalmente a la formación de compuestos Bi₂O₃ y CuSe presentes en los polvos sintetizados, lo cual se observó también en XRD y Raman. En contraste, el sistema BiCuOSe-R2, mostró una proporción más estequiométrica para los cuatro elementos, Bi, Cu, O y Se, resultado que confirma la formación de una fase deseada sin la presencia de productos secundarios, tal como se evidenció en la caracterización Raman y XRD.

Tabla 4.2 Análisis de resultados de EDS en polvos sintetizados por SSR y Sol-gel

Etiqueta de la muestra	Bi	Cu	O	Se
	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico
R1-P-4	7.61, 0.3	25, 1	51.3, 2	16.02, 0.6
R1-P-8	7.66, 0.3	41.76, 1.7	34.60, 1.3	15.9, 0.6
R1-P-12	7.45, 0.3	41.89, 1.6	35.00, 1.4	15.67, 0.6
R1-P-4-TT	14.97, 0.6	18.91, 0.7	34.10, 1.3	31.96, 1.2
SSR R1-P-8-TT	8.14, 0.3	42.19, 1.7	35.80, 1.4	13.86, 0.5
R1-P-12-TT	13.89, 0.5	25.02, 1	29.90, 1.1	31.19, 1.2
R2-P-2	27.73, 1.1	16.05, 0.6	29.20, 1.1	26.90, 1
R2-P-4	23.56, 0.9	20.96, 0.8	29.30, 1.1	26.10, 1
R2-P-8	17.75, 0.7	20.71, 0.8	22.20, 0.8	20.40, 0.8
R4-P-1-TT	46.15, 1.8	14.9, 0.6	23.80, 0.9	15.15, 0.6
Sol-gel R4-P-2-TT	20.53, 0.8	33.33, 1.3	22.40, 0.89	23.71, 0.9
R4-P-3-TT	22.72, 0.9	29.72, 1.1	24.27, 0.9	23.29, 0.9

Las muestras impurificadas con La indican que la cuantificación presenta principalmente deficiencias de Se y Bi (% at), así como un exceso de oxígeno en todas las muestras analizadas. Los resultados del análisis EDS en la Tabla 4.3 muestran una tendencia en la que aumenta la concentración de oxígeno, lo que conduce a la formación del LaCuO_2 , como se confirmó durante el análisis de XRD [82].

Tabla 4.3 Análisis de resultados de EDS en polvos de BiCuOSe impurificados con La

Etiqueta de la muestra	La	Bi	Cu	O	Se
	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico
R3-P-La _{0.03}	1.17, 0.04	17.15, 0.6	21.98, 0.8	36.56, 1.4	23.14, 0.9
R4-P-La _{0.06}	1.95, 0.07	18.39, 0.7	18.01, 0.7	35.69, 1.4	25.96, 0.1
R3-P-La _{0.09}	1.13, 0.04	19.42, 0.7	18.75, 0.7	38.56, 1.5	22.14, 0.8

Los resultados del análisis EDS pueden presentar ciertas discrepancias debido a que la cuantificación de electrones depende de la energía del haz utilizado para identificar los elementos presentes. Además, es importante destacar que no se detectaron elementos extraños en el compuesto que podrían estar relacionados con un proceso de contaminación durante el proceso de síntesis o durante la molienda mecánica, como consecuencia de la reacción de los precursores con las bolas o el contenedor [83].

4.1.5 Análisis TEM

El análisis TEM se realizó a la muestra R2-P-4 de BiCuOSe en polvo ya que presentó las mejores propiedades estructurales (XRD) con tamaño de partícula nanométrico. El material fue dispersado sobre una rejilla comercial de cobre (TED PELLA). La técnica de caracterización mostró a detalle la morfología de las nanopartículas del orden 10 nm obtenidas mediante SSR (Figura 4.16a).

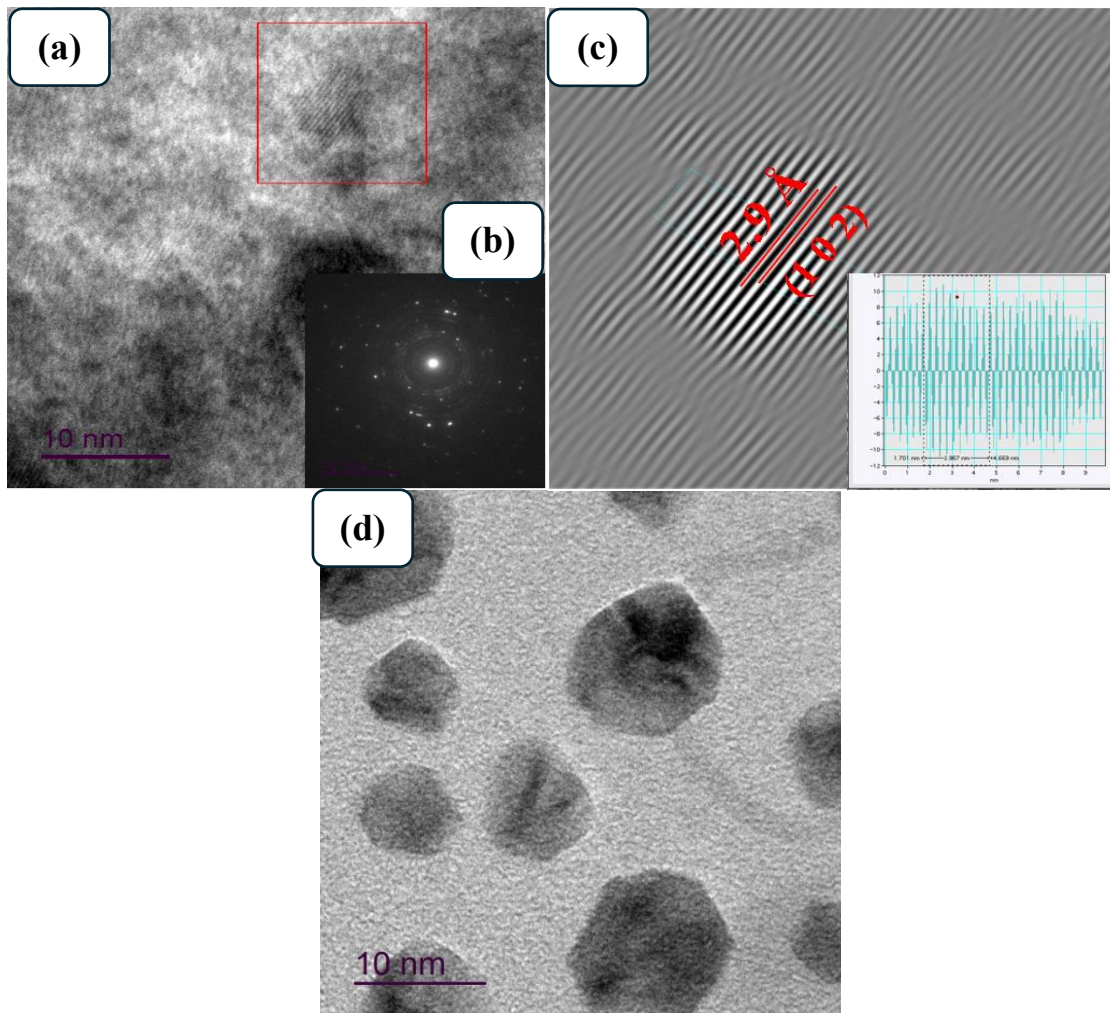


Figura 4.16 HRTEM-Campo claro, **b)** Patrón de difracción policristalino, **c)** IFFT, **d)** Histograma del compuesto BiCuOSe obtenido mediante molienda mecánica R2-P-4, **e)** Nanopartículas

También fue posible obtener el patrón de difracción de electrones del material (Figura 4.16b) de manera muy clara. Con las imágenes obtenidas (Figura 4.16c) fue posible calcular la distancia interplanar con valores de 2.9 y 3.67 Å, que correspondientes a planos de difracción

(1 0 2) y (1 0 1), respectivamente (Figura 4.16d), estos planos de difracción también se observaron en los resultados obtenidos en XRD y corresponden con la estructura cristalina tetragonal del BiCuOSe. Además, las nanopartículas del sistema presentan facetas bien definidas (Figura 4.16e), algunas tienen morfologías semiesféricas con geometrías semejantes a heptágonos y pentágonos.

Basándose en los resultados estructurales obtenidos mediante análisis morfológico y estructural (SEM y XRD), en la Figura 4.17 se presenta el comportamiento del tamaño de partícula y de cristalito en función del tiempo de molienda realizado por SSR. El tamaño de cristalito, calculado mediante la ecuación de Scherrer, se encuentra en el rango de 9-13 nm, mientras que el tamaño promedio de partícula, determinado mediante análisis SEM y el software Gatan, varía entre 10 y 100 nm.

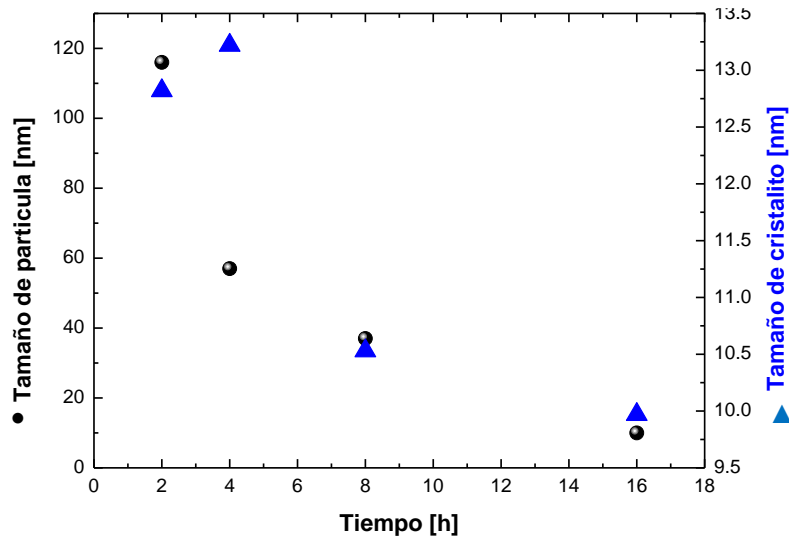


Figura 4.17 Evolución del tamaño de cristalito, calculado de la ecuación de Scherrer, y tamaño de partícula promedio, calculado con el software GATAN de las imágenes de SEM, para las muestras de BiCuOSe-R2

En la Figura 4.17 se puede observar la evolución del tamaño de partícula calculado en polvos sintetizados por SSR, mostrando que al aumentar el tiempo de molienda disminuye el tamaño de partícula y el tamaño de cristalito. Esta reducción puede estar asociada con la pulverización de las partículas, lo que provoca una deformación de la red debido a los elevados tiempos de molienda, un fenómeno que ha sido observado en otros materiales sintetizados mediante molienda mecánica [65]. El análisis muestra que entre 2 y 4 h de molienda es posible sintetizar polvos cristalinos de BiCuOSe conservando las mejores propiedades de cristalinidad en el material.

4.1.6 Espectroscopia UV-Vis

La Figura 4.18 muestra los espectros de reflectancia difusa de los sistemas BiCuOSe-R1 y BiCuOSe-R2 por SSR, mostrando en todas las muestras un borde de reflectancia cerca de los 1700 nm. También se muestra un borde muy marcado cerca de 850 nm típico del equipo JASCO, el cual corresponde a un cambio de lámpara. La estimación de los valores de E_G para las dos rutas evaluadas (Figura 4.19) se realizó mediante el método de Kubelka-Munk explicado en la sección experimental, obteniéndose valores del orden de 0.71 y 0.72 eV (1749 y 1725 nm), respectivamente, que caen en el límite del infrarrojo cercano.

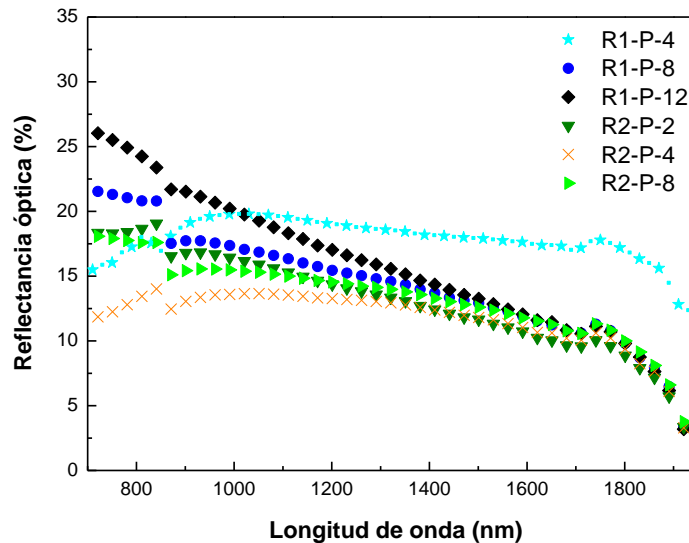


Figura 4.18 Espectros de reflectancia óptica BiCuOSe (R1 y R2)

Los valores experimentales para el ancho de la banda prohibida obtenidos en este trabajo fueron de 0.71 y 0.72 eV (Figura 4.19), los cuales están dentro del intervalo de los resultados reportados, como es el caso del trabajo de Hiramatsu et al., Richard et al. y Stampler et al., que reportan valores de 0.8, 0.82, y 0.75 eV, respectivamente [84-86]. Esta pequeña diferencia estimada entre los resultados se puede atribuir a que nuestras muestras presentan una mezcla de fases cristalinas, que son la monoclinica y la tetragonal.

Por otro lado, se han realizado diferentes estimaciones teóricas del E_G , obteniéndose valores que oscilan entre los 0.15 y 0.9 eV. La discrepancia entre las magnitudes del ancho de la banda prohibida se puede asociar a la diferencia en los detalles de cálculo realizados por diferentes autores [87]. Al respecto, Stampler et al. utilizaron la aproximación de densidad local (LDA), mientras que Hiramatsu et al. utilizaron la aproximación de gradiente generalizado, GGA, ambos trabajos implementaron el modelo DFT (Density Functional Theory) [84-86], considerando al material como un semiconductor de banda prohibida indirecta y obteniéndose valores muy pequeños de 0.15 y 0.47 eV, respectivamente. Asimismo, Sallis et al. reportaron un cálculo del E_G para el BiCuOSe de 0.9 eV [38].

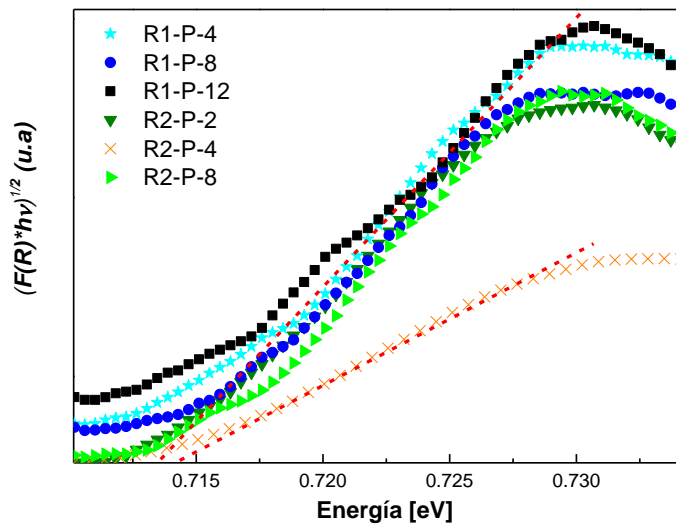


Figura 4.19 Cálculo del E_G de polvos SSR mediante el método de Kubelka-Munk, $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$ vs hv

Los espectros de reflectancia difusa en las muestras impurificadas con La a diferentes concentraciones ($X=0.03, 0.06$ y 0.09) se muestran en la Figura 4.20, con el espectro obtenido se realizó la estimación del E_G calculado por el método de Kubelka-Munk (Figura 4.21) indicando que el BiCuOSe en polvo presenta un E_G del orden de 1.3 eV y un segundo E_G cerca de 3.6 eV, la variación del E_G en la primera región es de 0.5 eV y para la segunda región el E_G varía cerca de 2.5 eV, en comparación con las muestras de BiCuOSe en polvo que no fueron impurificadas con La (R1 y R2) que presentan un E_G de 0.8 eV [38, 69].

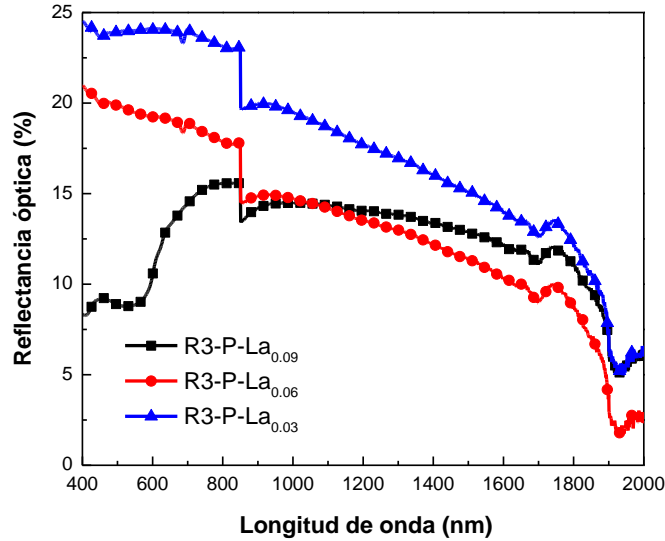


Figura 4.20 Espectros de reflectancia óptica de muestras de BiCuOSe impurificado con La (R3-P La_{0.09}, 0.06 y 0.03) obtenido mediante SSR

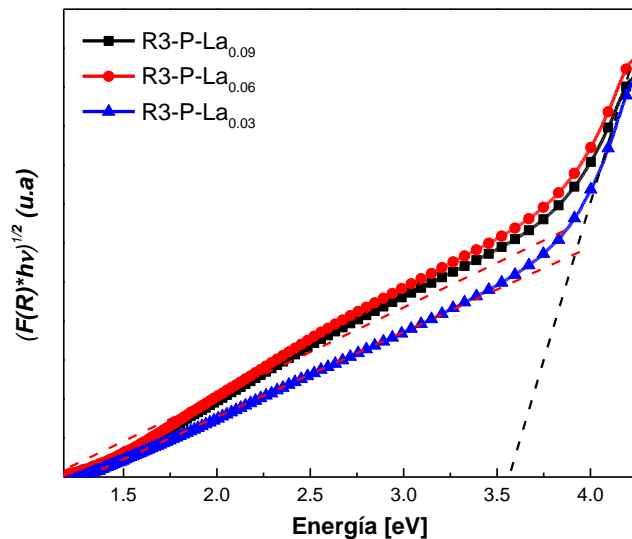


Figura 4.21 Cálculo del E_G en polvos obtenidos mediante SSR impurificados con La, utilizando el método de Kubelka-Munk, $F(R) \cdot hv)^{1/2}$ vs hv

La Figura 4.22 presenta los espectros de reflectancia para la síntesis para los polvos de BiCuOSe sintetizados mediante Sol-gel para las muestras tratadas térmicamente que mostraron planos de difracción (XRD) característicos de la estructura cristalina tetragonal BiCuOSe deseada [89]. El E_G estimado mediante el método Kubelka-Munk dio un valor de E_G de 0.8 a 0.9 eV lo cual se atribuye a la existencia de subproductos formados durante la síntesis del material, mismos que se presentaron en XRD. Estos valores de E_G obtenidos coinciden con los resultados reportados en otros trabajos [84-86].

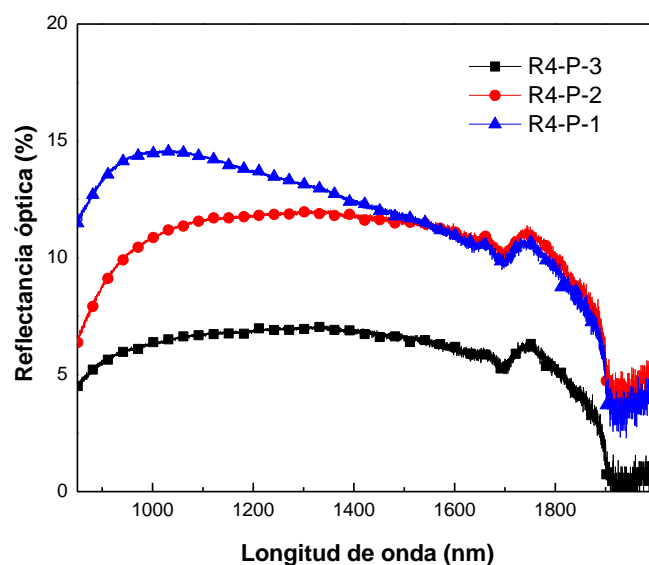


Figura 4.22 Espectros de reflectancia óptica de polvos de BiCuOSe sintetizados por Sol-gel

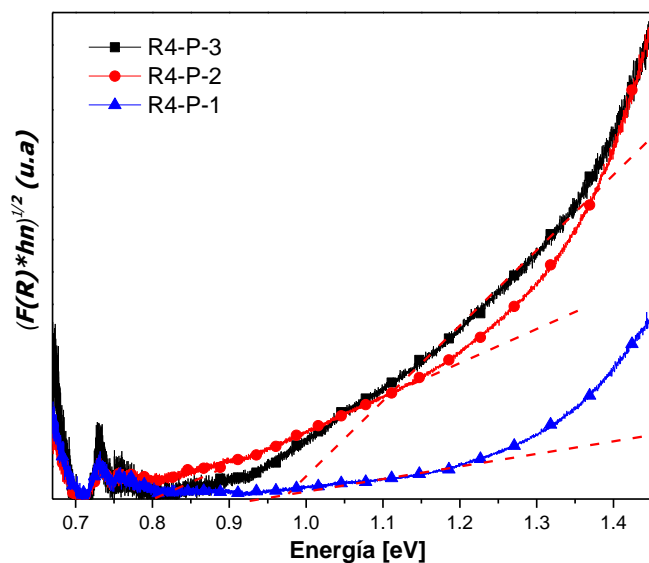


Figura 4.23 Método de Kubelka-Munk, $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$ vs hv , en polvos obtenidos mediante Sol-gel

La caracterización y resultados de BiCuOSe (polvo) obtenidos por SSR y Sol-gel analizados en esta sección permitió seleccionar las muestras con las mejores propiedades estructurales, morfológicas y ópticas para el depósito posterior de las películas delgadas evaluando las técnicas de PLD y Dip-Coating.

4.2 Caracterización de películas delgadas de BiCuOSe

Una vez caracterizados los polvos de BiCuOSe sintetizados mediante SSR y Sol-gel, se procedió a depositar películas delgadas. Los resultados se dividen en dos grupos: el primero se enfoca en el depósito de películas delgadas de BiCuOSe mediante PLD, utilizando polvos obtenidos por SSR y Sol-gel; mientras que el segundo grupo corresponde al estudio y análisis de películas delgadas depositadas por Dip-Coating, utilizando soluciones obtenidas por Sol-gel antes de la evaporación del solvente.

Las películas delgadas de BiCuOSe depositadas por PLD sobre substratos de vidrio común requirieron un tratamiento térmico posterior al depósito para exhibir propiedades cristalinas adecuadas. Sin el tratamiento térmico, no se observó difracción en los patrones de difracción de rayos X, indicando una estructura amorfa. Además, la morfología de las películas sin tratamiento térmico fue irregular y no uniforme. Sin embargo, después del tratamiento térmico a temperaturas mayores de 530 °C durante 5 min en atmósfera de N₂, se observó una mejora significativa en la cristalinidad y la morfología, con una distribución de grano uniforme y una estructura cristalina bien definida, como se evidenció en los análisis de XRD y SEM.

4.2.1 Análisis de XRD

Las películas delgadas de se analizaron con diferentes temperaturas de tratamiento térmico, y mediante XRD se determinó que utilizando temperaturas de recocido cercanas a los 500 °C se tienen películas delgadas policristalinas, definiendo picos de difracción característicos de BiCuOSe y una orientación preferencial característica en el plano (1 0 2) cerca de $2\theta = 30.2^\circ$ resultado que coincide con otro reportado [90]. En contraste las muestras con un tratamiento térmico entre 550 y 600 °C presentan un cambio estructural en la fase tetragonal del BiCuOSe, obteniéndose una mezcla entre las fases monoclinica y tetragonal. El patrón de difracción de películas delgadas de BiCuOSe-R1 depositadas por PLD (Figura 4.24) corresponde a temperaturas de tratamiento térmico entre 500 y 600 °C. Este material presenta una estructura tetragonal con un grupo espacial P4/nmm (129) y notación Schönflies D4h (Figura 4.1b).

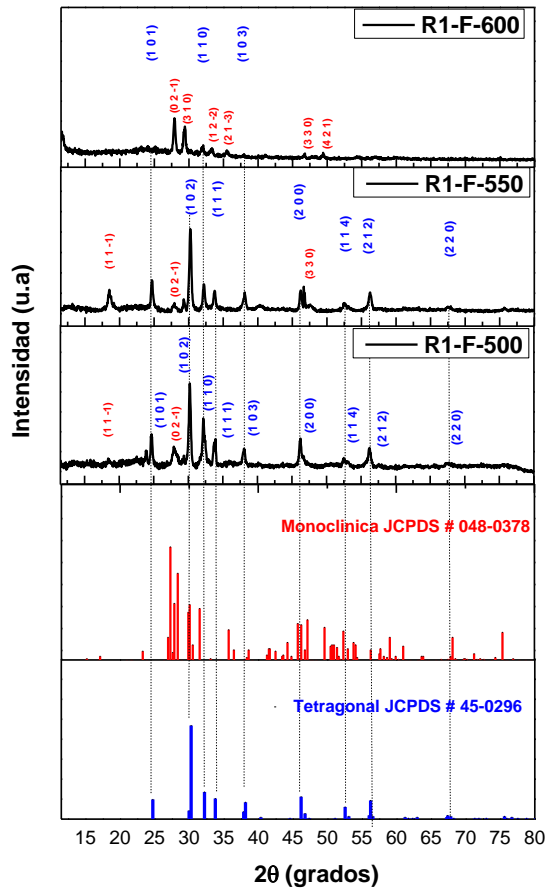


Figura 4.24 Patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe-R1 obtenidas por PLD, con tratamiento térmico: 500 (R1-F-500), 550 (R1-F-550) y 600 °C (R1-F-600)

Los picos de difracción característicos para las muestras R1-F-500 y R1-F-550 muestran buena definición en 2θ para los ángulos 24.7° (1 0 1), 30.2° (1 0 2), 32° (1 1 0), 33.7° (1 1 1), 46.1° (2 0 0), 52.5° (1 1 4), 56.2° (2 1 2) y 67.4° (2 2 0) y corresponden a la carta JCPDS #045-0296 [61]. También se puede observar que los difractogramas de la Figura 4.24a corresponden a temperaturas mayores a 550 °C (R1-F-550) presentaron picos de difracción de la fase monoclinica de BiCuOSe para 17.3° (1 1 -1), 27.3° (0 2 -1), 29.8° (3 1 0), 33.1° (1 2 -1), 35.7° (2 1 -3), 46.7° (3 3 0) y 49.5° (4 2 1).

Los patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe-R2 (Figura 4.25) obtenidas por PLD utilizando polvos sintetizados mediante R2 y un tratamiento térmico posterior confirman el depósito de películas delgadas policristalinas de BiCuOSe con una fase tetragonal. Se identificó en los patrones de XRD un pico de mayor intensidad que corresponde al plano (1 0

2), así como picos de difracción característicos del material en su fase tetragonal para los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 1 2) y (2 2 0). El patrón de XRD (Figura 4.25), correspondiente a las películas de BiCuOSe-R2 y tratamiento térmico a temperaturas de 550 °C exhiben una dualidad de sistemas cristalinos entre tetragonal (carta JCPDS #045-0296) y ortorrómbica (carta JCPDS #96-810-0905) [61,91]. Las muestras tratadas térmicamente a 500 °C Figura 4.25a) exhiben los picos de difracción característicos del material centrados en 2θ para los ángulos de 9.8° (0 0 1), 24.7° (1 0 1), 30.2° (1 0 2), 32° (1 1 0), 33.7° (1 1 1), 38.1° (1 1 2), 46.1° (2 0 0), 52.5° (1 1 4) y 56.2° (2 1 2) que corresponden a la fase tetragonal del material. El incremento de la temperatura durante el recocido de las muestras entre 550 y 600 °C genera una nueva fase en la estructura tetragonal y aparecen nuevos picos de difracción centrados en 2θ para los ángulos 7.7, 27.9, 31.2 y 32.6° correspondiente con los planos (1 1 0), (2 3 1), (4 0 0) y (0 0 2), respectivamente, los cuales se ajustan bien con el compuesto de Bi₂SeO₅ (carta JCPDS #96-810-0905) en su fase ortorrómbica [91-92]. Al aumentar las temperaturas de recocido a 600° posible la coexistencia de la fase tetragonal (Figura 4.25b), de BiCuOSe y la ortorrómbica del Bi₂SeO₅ (Figura 4.25c).

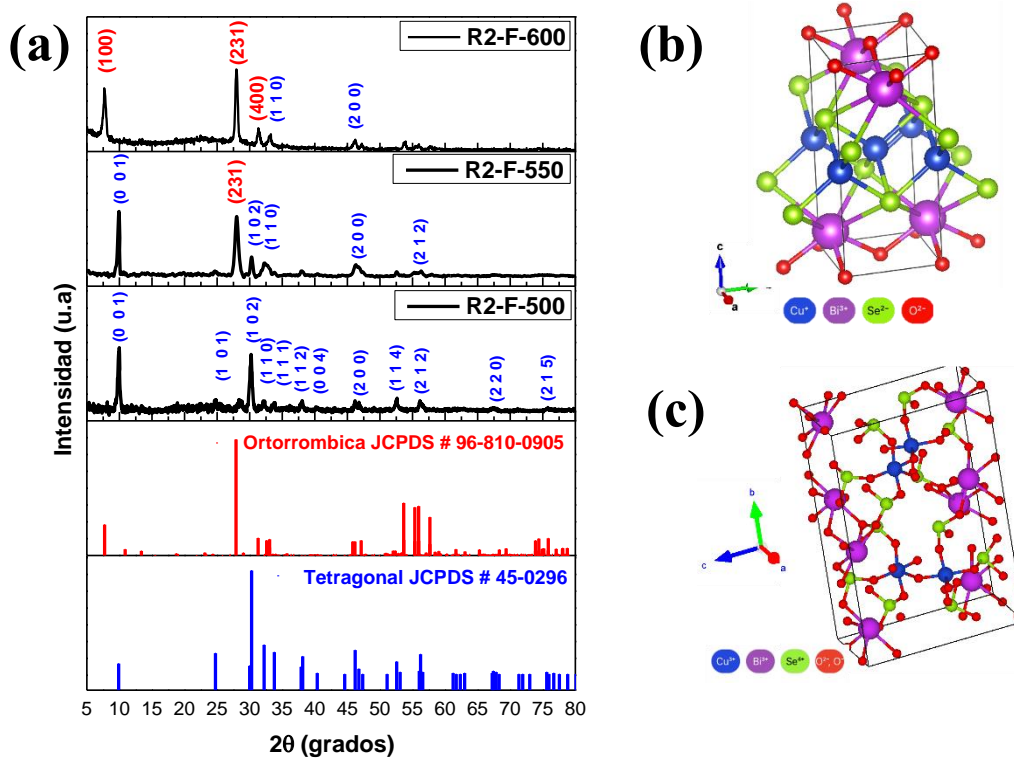


Figura 4.25 a) Patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe-R2 obtenidas por PLD con temperaturas de tratamiento térmico de 500, 550 y 600 °C, b) estructura tetragonal y c) estructura ortorrómbica

En la Figura 4.26 se presenta el patrón de XRD de las películas de BiCuOSe impurificadas con La (0.03, 0.06 y 0.09) mediante SSR y posteriormente depositadas por la técnica PLD. Las muestras depositadas fueron sometidas a un tratamiento térmico en un horno horizontal durante 10 min a 530 °C. Las películas impurificadas de La_{0.09} no presentan picos de difracción, mientras que para contenidos atómicos de La_{0.06} la muestra presenta tres picos de difracción bien definidos que son característicos de la fase BiCuOSe tetragonal en 9.8, 30.1 y 46.4°. Al disminuir el contenido atómico de La_{0.03} se definen picos de difracción característicos de BiCuOSe con una estructura tetragonal para los ángulos 24.7, 29.9, 30.2, 33.7, 37.8, 38.1, 46.1, 52.5, 56.2 y 67.4° que corresponden con la fase del material de acuerdo con la carta JCPDS # 045-0296 [61]. En las muestras se presenta un corrimiento de ± 0.1 grado en 2θ que se asocia a la presencia del La en la red cristalina. Se identificó la presencia de un pico de difracción de baja intensidad en 27.7° (1 0 1) y 28.8° (0 1 2) asociado a una fase secundaria o subproducto de CuLaO₂ (JCPDS # 072-1593) generado por la impurificación del material, la formación de la fase secundaria también se ha reportado en otros trabajos [66-68]. Se observa que la muestra con mayor concentración de La genera un ensanchamiento en los picos de difracción, los cuales se reducen considerablemente hasta desaparecer, formando lo que se denomina halo amorfo o fondo de difracción. Esto está asociado principalmente a la baja cristalinidad del material [64]. El análisis de XRD indica que no fue posible conservar la estequiometría del blanco utilizado durante el depósito de la película delgada por PLD.

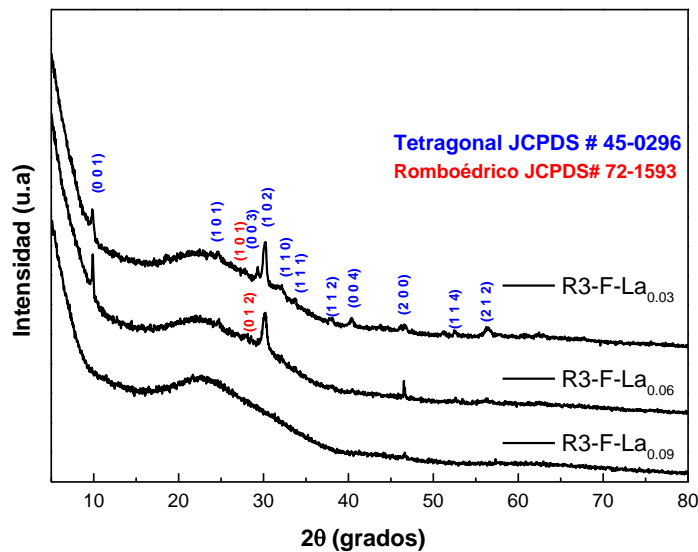


Figura 4.26 Patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe impurificadas con La_{0.03}, 0.06 y 0.09, depositadas por PLD

Las películas delgadas de BiCuOSe obtenidas por PLD a partir de polvos sintetizados mediante Sol-gel tratados térmicamente a 530 °C en un horno horizontal se muestran en la Figura 4.27. Las películas delgadas muestran picos de difracción que se asocian a la fase tetragonal de BiCuOSe [58], mostrando los picos de difracción de mayor intensidad en 24.7, 29.9, 30.2, 33.7, 37.8, 38.1, 46.1, 52.5, 56.2 y 67.4° que se ajustan bien con la fase tetragonal de BiCuOSe [61]. En los difractogramas no están presentes picos de difracción secundarios causados por subproductos formados durante el depósito o tratamiento térmico, los difractogramas muestran que la muestra R4-FSG-3 con una concentración de ácido cítrico de 1M presentó los picos de difracción característicos de acuerdo con su intensidad y posición, indicando que el BiCuOSe sintetizado por Sol-gel y depositado por PLD permite obtener películas delgadas con buena calidad cristalina.

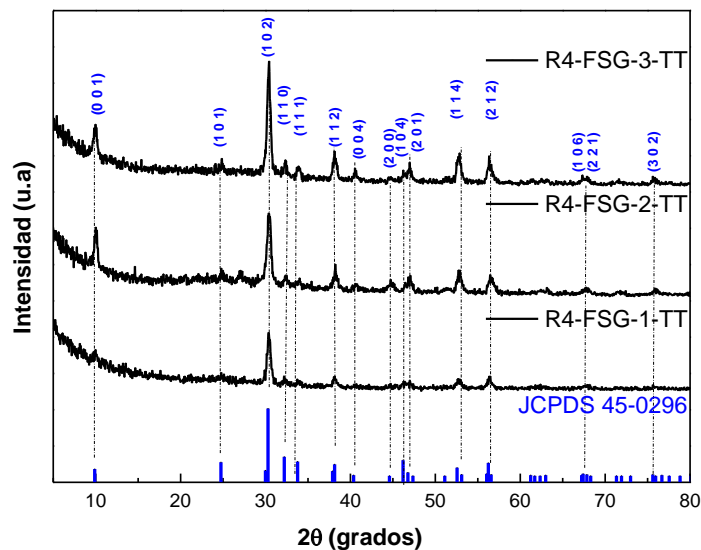


Figura 4.27 Patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe depositadas por PLD partiendo de polvos sintetizados por Sol-gel

La caracterización de XRD a las películas delgadas depositadas por Dip-Coating partiendo de las soluciones sintetizadas mediante Sol-gel con tratamiento hidrotérmico (Figura 4.28). A pesar del tratamiento térmico realizado (530 °C, 5 min, flujo constante de 10 L/min de N₂ en un horno horizontal), los difractogramas de las películas depositadas no exhibieron picos característicos de la fase tetragonal, a diferencia de las películas obtenidas por SSR utilizando

las mismas condiciones de tratamiento térmico. En cambio, se observaron picos de difracción asociados a la fase monoclinica de BiCuOSe. Además, la baja intensidad de los picos de difracción indica una cristalinidad baja del material. Se identificaron picos de difracción centrados en 2θ para los ángulos 27.8° (1 0 2) y 29.2° (3 1 0), que se pueden asociar con la fase monoclinica del BiCuOSe (JCPDS # 048-0378). El tratamiento térmico no cristalizó el material en la fase tetragonal deseada lo que se podría asociar con la falta de material y la mala uniformidad de las películas delgadas, resultado que se analizó mediante SEM.

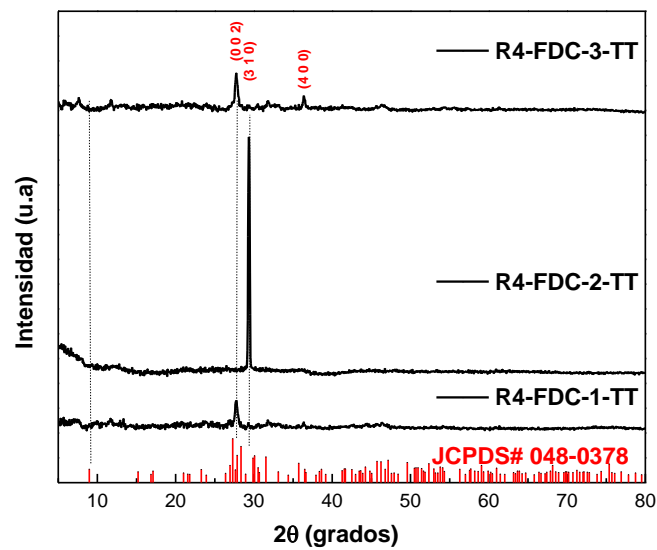


Figura 4.28 Patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe depositadas por Dip-Coating

Finalmente se realizó el depósito de dos películas delgadas de BiCuOSe mediante PLD con polvos obtenidos mediante de la R1 de síntesis, utilizando un láser de 532 nm y una temperatura en el sustrato de 500 y 530 °C inyectando N_2 durante el depósito. En la Figura 4.29 se muestra el espectro de XRD de las películas obtenidas, en los que se pueden ver los picos de difracción característicos del BiCuOSe centrados en 2θ para los ángulos de 9.8° (0 0 1), 24.7° (1 0 1), 30.2° (1 0 2), 32° (1 1 0), 33.7° (1 1 1), 38.1° (1 1 2), 46.1° (2 0 0), 52.5° (1 1 4) y 56.2° (2 1 2) que se ajustan bien con la fase tetragonal (JCPDS 45-0296) [61]. Se puede notar un crecimiento dominante en 30.2° (1 0 2), en comparación con las muestras en las que se utilizó una temperatura de sustrato de 350 °C y diferentes temperaturas de tratamiento térmico (Figura 4.24 y Figura 4.25). Además, en el difractograma no se presenta ninguna traza

de alguna fase secundaria, indicando que las películas depositadas con una temperatura de sustrato de 530 °C tienen una buena cristalinidad.

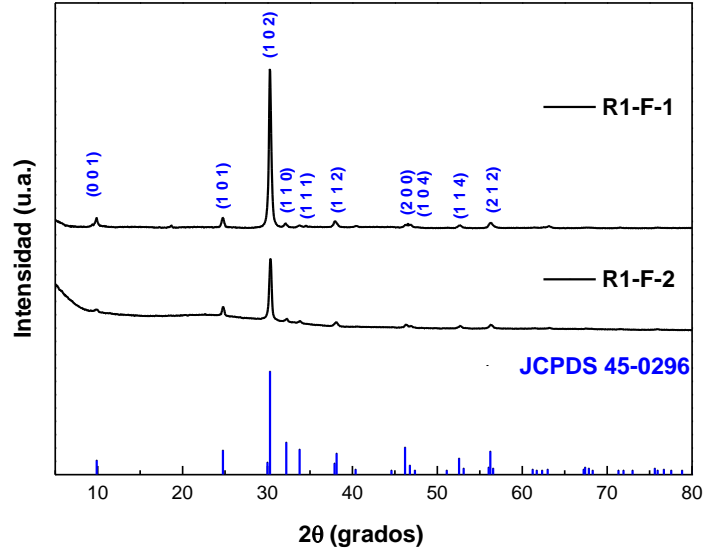


Figura 4.29 Patrones de XRD en películas delgadas de BiCuOSe-R1 obtenidas por PLD depositadas a 500 (R1-F-1) y 530 °C (R1-F-2) utilizando un láser con longitud de onda de 532 nm

A partir de los difractogramas obtenidos en las películas delgadas se obtuvo el valor del ancho del pico a la mitad de la altura (FWHM) de mayor intensidad centrado en 30.2° correspondientes al plano preferencial (1 0 2). Los cálculos se realizaron solo para las películas con picos de difracción característicos de la fase tetragonal deseada JCPDS# 45-0296. A partir de los valores obtenidos fue posible calcular los diferentes parámetros estructurales como tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer, tensión o micro estrés con el método de Williamson Hall y densidad de dislocaciones de acuerdo con las ecuaciones (A1-A5), los valores calculados se muestran en la Tabla 4.4.

Los patrones de difracción con un mayor refinamiento corresponden con las muestras R1-F-500, R2-F-500 y R4-FSG-3, los resultados calculados para los parámetros de red están muy próximo a la carta JCPDS # 045-0296 ($a=b= 3.927 \text{ \AA}$ y $c= 8.929 \text{ \AA}$) [61,72-73]. Además, con los cálculos realizados a los difractogramas experimentales se puede analizar que para las rutas de síntesis 1, 2 y 4 las películas delgadas obtenidas con tratamiento térmico a 500 y 550 °C mejora la calidad cristalina del material mostrando un refinamiento en los picos de difracción,

aumentando el tamaño de cristalito y reduciendo el micro estrés, así como la densidad de dislocaciones en la red cristalina.

Tabla 4.4 FWHM, tamaño de cristal, parámetros de red, micro estrés y densidad de dislocaciones para las películas de BiCuOSe

Etiqueta de la muestra	FWHM 2 θ (grados)	Tamaño de Cristalito, D [nm]	Parámetro de red, a=b [Å]	Parámetro de red, c [Å]	Micro estrés, η , (10^{-3})	Densidad de dislocaciones (10^{-4})
R1-F-500	0.81	10.6	3.92	8.85	-3.30	88.74
R1-F-550	0.85	9.0	3.88	9.05	-3.50	99.9
R1-F-600	0.98	8.7	3.97	8.85	-3.98	130.2
R1-F-1	0.32	28.0	3.92	8.90	-1.20	13.00
R1-F-2	0.31	27.0	3.91	8.99	-1.20	13.00
R2-F-500	0.48	17.9	3.92	8.91	0.00	31.17
R2-F-550	0.40	21.4	3.90	8.91	-1.64	21.65
R2-F-600	0.37	23.2	NA	NA	-1.46	18.44
R3-F-La_{0.03}	0.41	20.5	3.92	9.03	-1.72	23.66
R3-F-La_{0.06}	0.54	15.9	3.89	9.04	-2.22	39.49
R4-FSG-1-TT	0.46	18.3	3.90	8.85	-1.90	29.53
R4-FSG-2-TT	0.43	19.7	3.87	8.85	-1.77	25.61
R4-FSG-3-TT	0.40	21.2	3.86	8.85	-1.65	22.07

4.2.2 Análisis morfológico SEM

El orden de presentación del análisis morfológico de las diferentes series de películas depositadas es el mismo que para el análisis estructural.

En la Figura 4.30 se muestra la morfología de las diferentes películas nanoestructuradas del sistema BiCuOSe después de un tratamiento térmico a 500 (R1-F-500), 550 (R1-F-550) y 600 °C (R1-F-600). En general las muestras sintetizadas por la ruta 1 presenta una morfología superficial uniforme conformada por nanoestructuras tipo hojuela. Las estructuras formadas (R1-F-500) a 500 °C tienen una longitud promedio de 180 nm y espesor de 20 nm en promedio derivado del proceso de fusión del material (Figura 4.30a). Las estructuras presentes en las muestras con tratamiento a 550 °C (R1-F-550) alcanzaron un espesor promedio de 30 nm y longitudes de 200 a 700 nm (Figura 4.30b). La muestra con tratamiento térmico a 600 °C (R1-F-600) muestran hojuelas colapsadas formando granos irregulares con un tamaño de 100 a 200

nm (Figura 4.30c). Los resultados muestran que el tratamiento térmico genera cambios significativos en la morfología de las partículas nanométricas. A temperaturas inferiores a 500 °C, se promueve la fusión de estas partículas, las cuales mantienen su estabilidad hasta temperaturas cercanas a 550 °C, presentando una morfología tipo hojuela con un aumento máximo en espesor y longitud. Sin embargo, al aumentar la temperatura a valores cercanos a 600 °C, ocurre la desorción molecular, lo que provoca el colapso de las estructuras y la segregación del material [93].

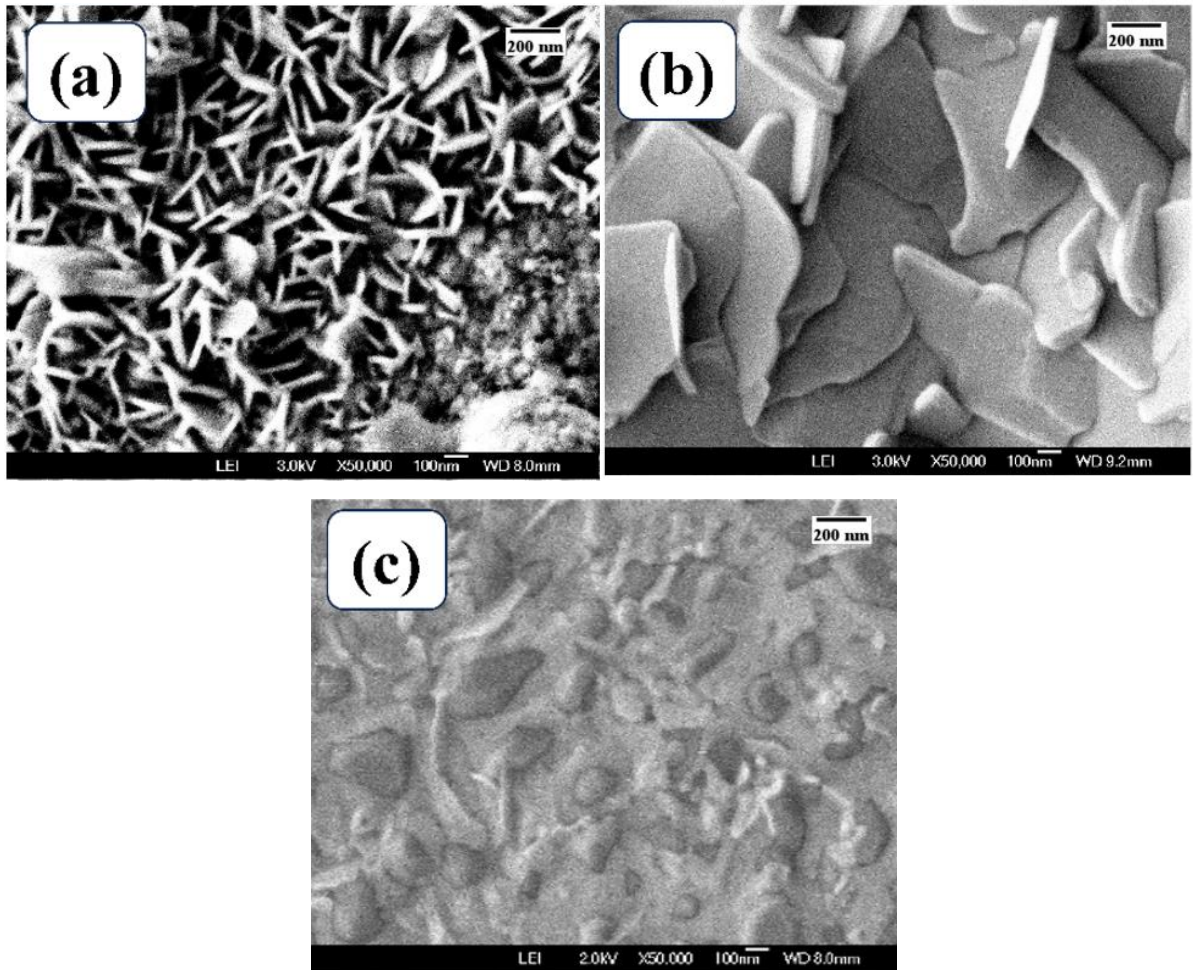


Figura 4.30 Morfología superficial de las películas delgadas de BiCuOSe a) 500 °C (R1-F-500), b) 550 °C (R1-F-550) y c) 600 °C (R1-F-600)

En la Figura 4.31 se observan películas nanoestructuradas del sistema BiCuOSe-R2 después de un tratamiento térmico a 500 (Figura 4.31a), 550 (Figura 4.31b) y 600 °C (Figura 4.31c). La morfología desarrollada sobre la superficie de la película delgada consiste en una nanoestructura tipo hojuela (Figura 4.31a), con una dimensión de 200×500 nm, con espesor

de 20 nm derivado del proceso de fusión de estas en relación con el aumento de la temperatura de recocido. En comparación, la Figura 4.31b muestra un aumento en el espesor de las nanohojuelas que continúan creciendo en la superficie de la película delgada, debido al incremento de la temperatura. Esto favorece la formación de cristales con simetría tetragonal a partir de un crecimiento en forma de islas 3D, según la teoría de crecimiento Stranski-Krastanov.

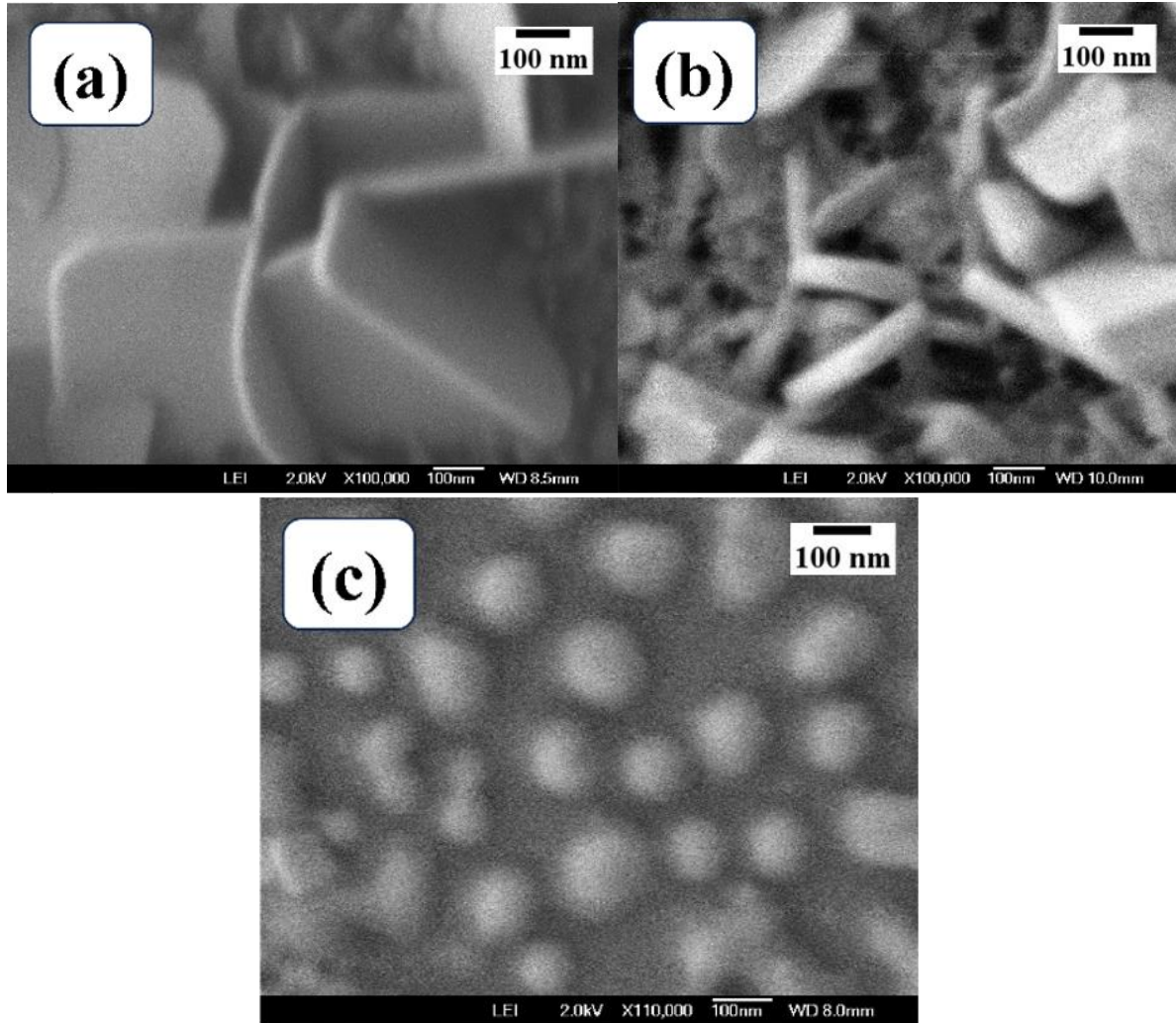


Figura 4.31 a) Imágenes SEM de las superficies de las películas de BiCuOSe tratadas térmicamente. a) 500° C (R2-F-500), b) 550 °C (R2-F-550) y c) 600 °C (R2-F-600)

Esta teoría describe una secuencia de crecimiento en dos etapas, iniciando con un crecimiento capa por capa o Frank-van der Merwe, donde las interacciones entre los átomos absorbidos y la superficie del sustrato son más fuertes que entre ellos, seguido de la formación de islas tridimensionales o crecimiento de Volmer-Weber, donde las interacciones entre los átomos

absorbidos son más fuertes que con la superficie del sustrato. Este crecimiento en dos etapas promueve la nucleación y crecimiento de islas que dan lugar a una estructura semejante a hojas o escamas [94-95]. Similarmente a la ruta uno de síntesis, al aumentar la temperatura a valores cercanos a 600 °C (Figura 4.31c), se produce la desorción molecular. Esto provoca el colapso de las estructuras y la subsecuente segregación del material, resultando en morfologías semiesféricas.

En la Figura 4.32 se presentan las micrografías de las películas delgadas obtenidas mediante la técnica de PLD partiendo de polvos de BiCuOSe: La obtenidos por SSR impurificado con La (0.03, 0.06 y 0.09), en general las películas presentan granos con geometrías irregulares y no se presenta la formación de regiones uniformes, lo anterior se puede asociar a la elevada temperatura de fusión del La que se encuentra cerca de los 920 °C.

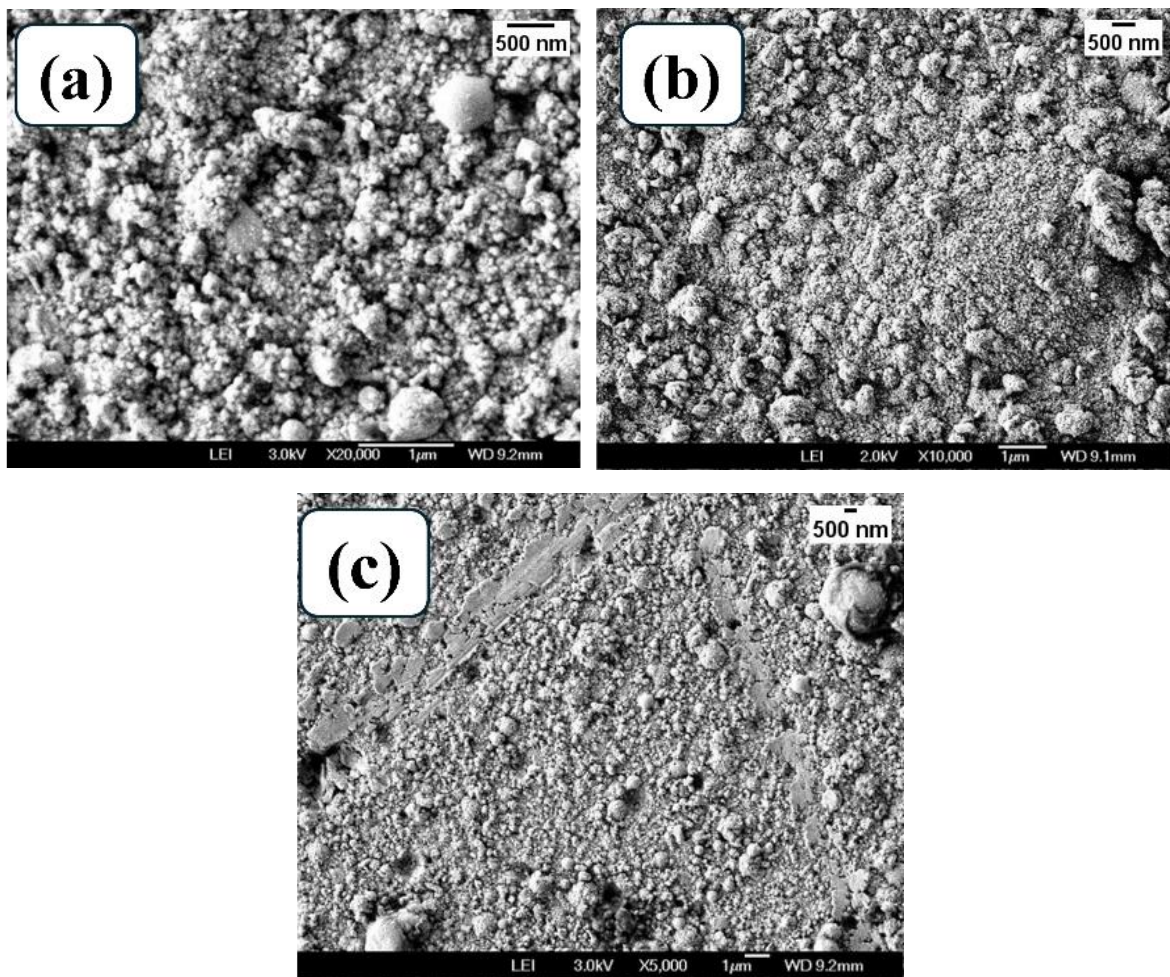


Figura 4.32 a) Superficie de la película delgada de BiCuOSe impurificadas con lantano con diferentes concentraciones atómicas, a) 0.03 (R3-F-La_{0.03}), b) 0.06 (R3-F- La_{0.06}) y c) 0.09 (R3-F- La_{0.09})

La morfología de las películas depositadas por PLD utilizando polvos sintetizados por Sol-gel con diferente concentración de ácido cítrico (0.3, 0.5 y 1 M) y un tratamiento térmico en un horno horizontal a 530 °C se muestran en la Figura 4.33. Las morfologías obtenidas en las muestras R4-FSG-1-TT y R4-FSG-2-TT son irregulares con un tamaño de partícula de 100 a 300 nm mostrando que la superficie está conformada por regiones no homogéneas (Figura 4.33 a y b). La figura 4.33c correspondiente a la muestra R4-FSG-3-TT presenta una superficie conformada por partículas amorfas distribuidas de manera uniforme a lo largo de la región analizada con un tamaño promedio de 200 nm.

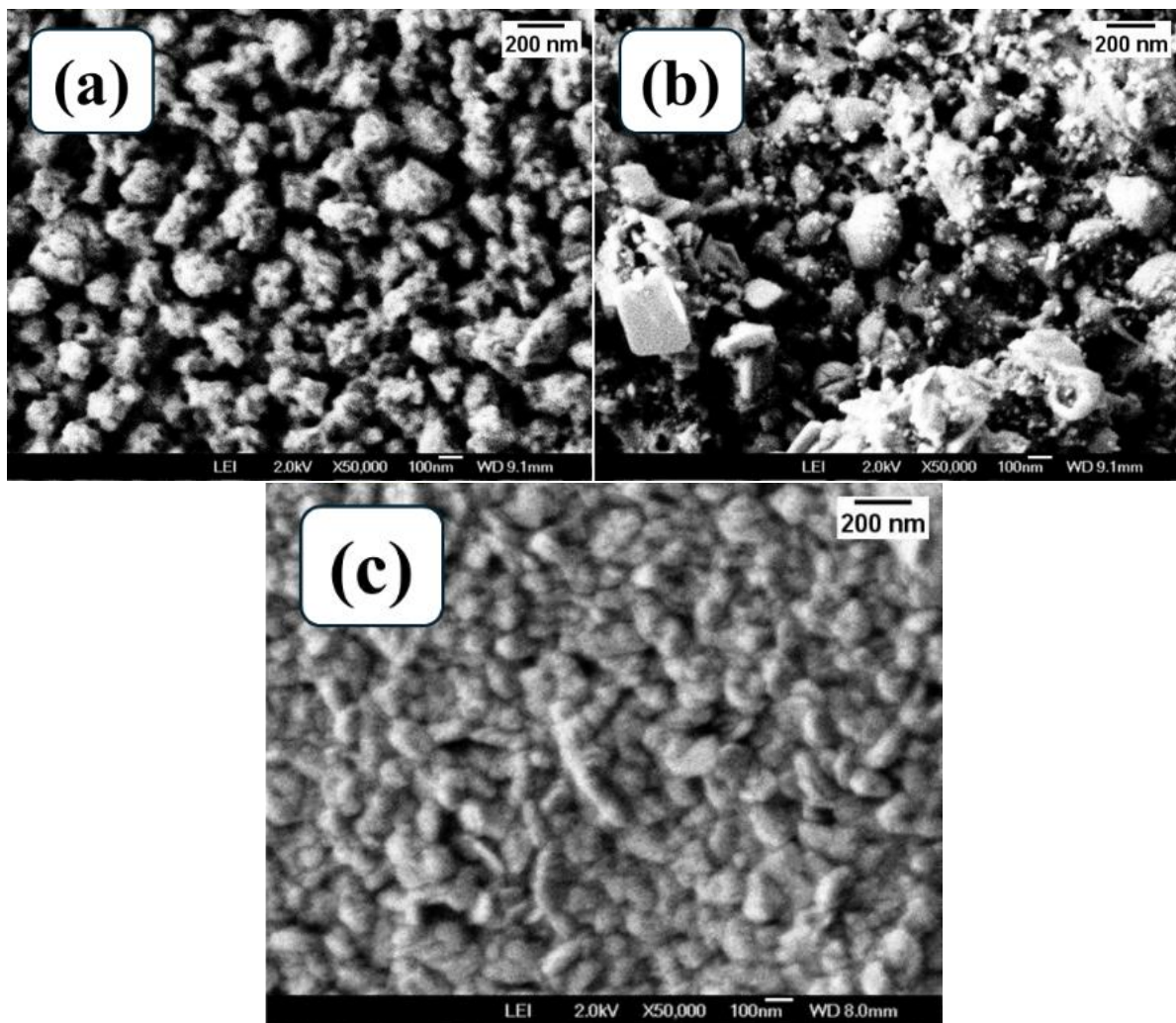


Figura 4.33 Morfología de películas delgadas por PLD ruta 4 con diferentes concentraciones de ácido cítrico a) 0.3 M (R4-FSG-1-TT), b) 0.5 M (R4-FSG-2-TT), c) 1 M (R4-FSG-3-TT)

En la figura 4.34 se presenta la morfología obtenida en películas delgadas depositadas por Dip-Coating utilizando las soluciones de síntesis mediante Sol-gel y un tratamiento térmico por 10 min a 530 °C, se puede observar que se tiene una morfología con gran variedad de formas y tamaños irregulares para las tres muestras que se encuentran dispersos a lo largo de toda la superficie. En la imagen 4.34c se pueden observar que se formaron geometrías bien definidas semejantes a un cubo en la superficie de las películas delgadas. En general las películas presentan discontinuidad de material a lo largo de las regiones analizadas lo que va a afectar las propiedades eléctricas.

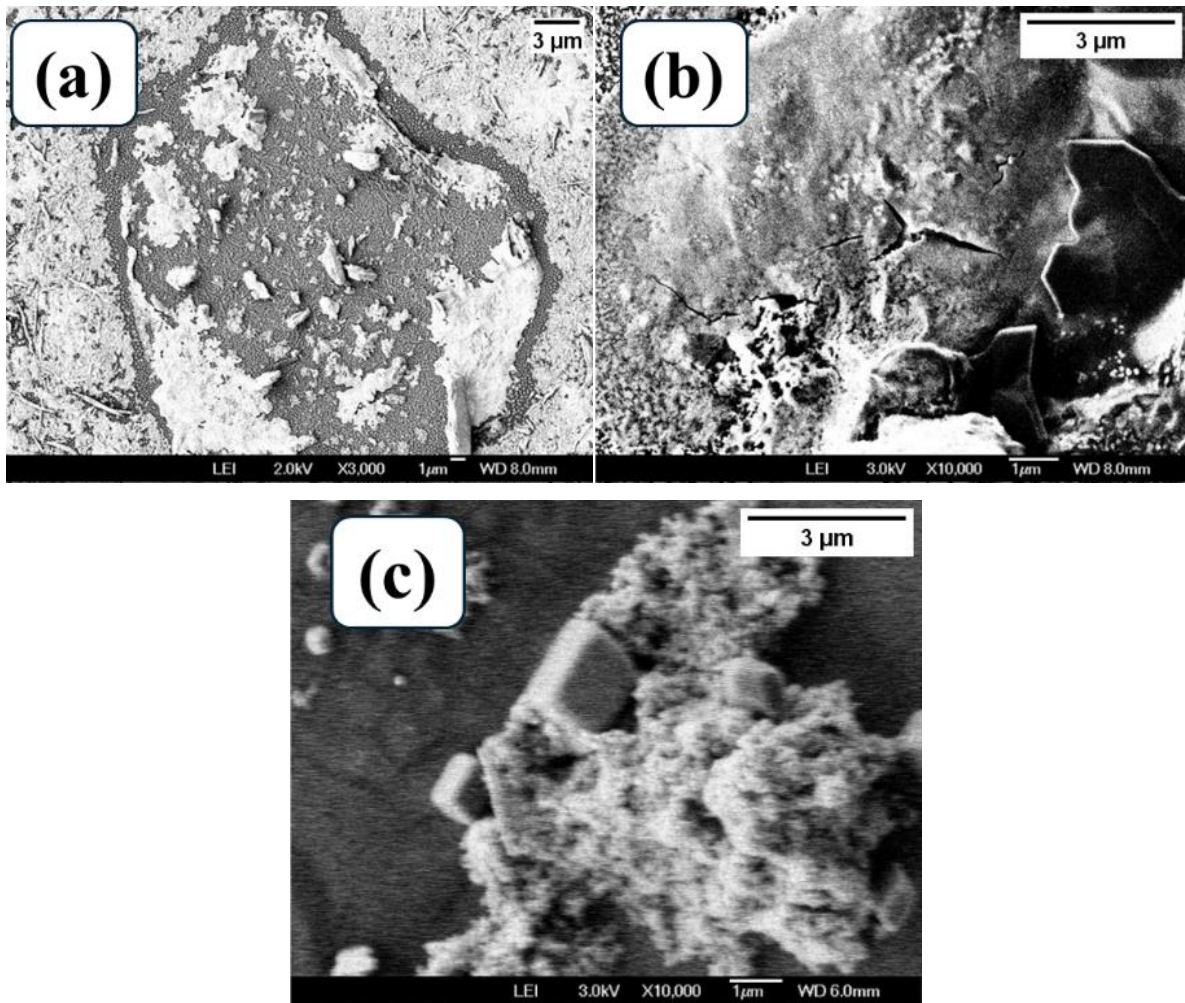


Figura 4.34 Micrografía SEM de películas delgadas depositadas por Dip- Coating con tratamiento térmico a 530 °C a) R4-FDC-1-TT, b) R4-FDC-2-TT y c) R4-FDC-3-TT

En la Figura 4.35 se observa la superficie de las películas delgadas del sistema BiCuOSe-R1 depositadas por PLD (532 nm) con blancos obtenidos por SSR-R. La cámara de vacío se configuró para agregar un flujo constante de N₂ solo durante el tiempo de depósito utilizando una temperatura del sustrato a 500 °C (R1-F-1) y 530 °C (R1-F-2), Figura 4.35 a y b, respectivamente. Se puede observar una morfología conformada por varillas bien definidas que aumentan su espesor al aumentar la temperatura de sustrato, para 500 °C de depósito el espesor promedio de 104 nm (Figura 4.35a) y para 530 °C el espesor promedio alcanza 130 nm (Figura 4.35b). La morfología superficial fue muy diferente a la obtenida en las películas delgadas depositadas con una temperatura de sustrato de 350 °C por PLD y un tratamiento térmico posterior en horno horizontal evaluando temperaturas de 500 a 500 °C, en las que la superficie presentó estructuras tipo hojuela, considerando que se utilizó un blanco con las mismas características durante el depósito. Para ambas muestras la longitud de las varillas es de 1 a 5 μm en toda la región de la película delgada, además las varillas forman regiones que tienen una estructura semejante a una malla. Se puede observar que el incremento de la temperatura de depósito utilizada en el sustrato de 500 y 530 °C aumentó el espesor de las varillas de 104 a 130 nm y su longitud de 1.3 a 3.5 μm lo largo de la superficie de la película delgada.

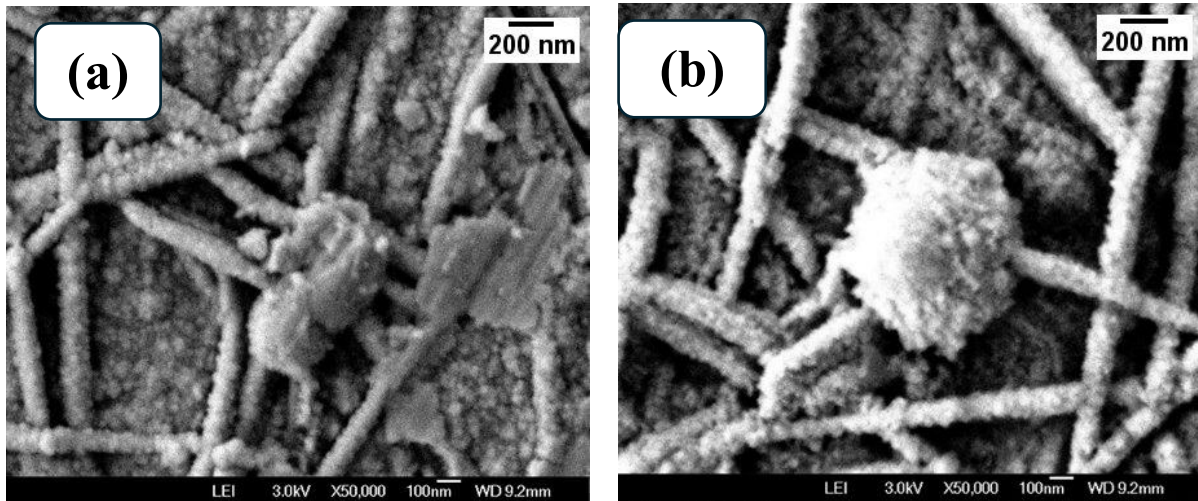


Figura 4.35 Imágenes SEM de la superficie de las películas delgadas de BiCuOSe depositadas mediante PLD manteniendo constante la temperatura del sustrato: **a)** 500 °C (R1-F-1), **b)** 530 °C (R1-F-2)

4.2.3 Análisis EDS

El análisis de espectroscopia de energía dispersiva, EDS, nos permitió obtener las magnitudes de las concentraciones en % atómico de cada compuesto presente en las películas delgadas obtenidas con los sistemas BiCuOSe (R1, R2, R3 y R4). En la Tabla 4.5 se reporta la razón [concentración experimental/concentración teórica esperada], de acuerdo con la estequiometría del compuesto cuaternario sintetizado, 1:1:1:1. La película delgada R2-F-500 con tratamiento térmico a 500 °C y depositadas por PLD, presentan una relación en % at cercana al 25 % (1:1:1:1) para cada elemento (Bi, Cu, O, Se). El aumento de la temperatura conduce a un aumento en la concentración de oxígeno lo cual se asocia a la formación de nuevas fases, como la formación de Bi₂SeO₅ en su fase ortorrómbica que se observó en los resultados de XRD.

Tabla 4.5 Resultados de EDS en películas delgadas de BiCuOSe

Etiqueta		Bi	Cu	O	Se
de la muestra		% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico
SSR & PLD	R1-F-500	24.68, 0.9	19.68, 0.8	32.33, 1.3	25.30, 1
	R1-F-550	9.41, 0.3	37.46, 1.5	37.21, 1.5	15.91, 0.6
	R1-F-600	1.82, 0.07	1.23, 0.05	95.00, 3.8	1.95, 0.07
	R1-F-1	22.05, 0.9	27.78, 1.1	23.3, 0.9	26.87, 1.1
	R1-F-2	22.47, 0.9	27.48, 1.1	22.46, 0.9	27.59, 1.1
	R2-F-500	25.06, 1	26.75, 1	22.35, 0.9	25.81, 1
	R2-F-550	18.71, 0.7	16.64, 0.7	43.94, 1.7	20.74, 0.8
	R2-F-600	1.60, 0.06	1.68, 0.07	95.45, 3.8	1.27, 0.05
Sol Gel & PLD	R4-FSG-1-TT	23.65, 0.9	18.57, 0.7	34.41, 1.4	23.37, 0.9
	R4-FSG-2-TT	17.28, 0.7	24.21, 0.9	35.85, 1.4	22.67, 0.7
	R4-FSG-3-TT	25.5, 1	18.37, 0.7	38.86, 1.5	17.27, 0.3
Sol Gel & DC	R4-FDC-3-TT	16.41, 0.6	10.73, 0.4	65.79, 2.6	7.07, 0.25
	R4-FDC-2-TT	11.94, 0.5	6.72, 0.2	77.33, 3	4.01, 0.1
	R4-FDC-1-TT	13.26, 0.5	7.5, 0.3	71.73, 2.9	7.51, 0.3

Mediante EDS se analizó la composición química de polvos de BiCuOSe impurificado con La (Tabla 4.6), todas las películas delgadas depositadas mediante PLD presentan un exceso de oxígeno con deficiencia de Cu y Se. El análisis presentó bajas concentraciones La, lo que indica que fue posible impurificar el BiCuOSe. El análisis mediante EDS indico que todas las muestras de BiCuOSe impurificadas con La presentaron una concentración de oxígeno de dos

veces su razón atómica, este exceso de oxígeno confirma la formación de subproductos como CuLaO_2 y LaO_2 observados en XRD.

Tabla 4.6 Resultados de EDS en películas delgadas de BiCuOSe impurificados con La

Etiqueta de la muestra	La	Bi	Cu	O	Se
	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico	% at, razón exp/teórico
R3-F-La_{0.03}	0.52, 0.02	28.83, 1.15	9.09, 0.36	48.46, 1.93	13.09, 0.52
R3-F-La_{0.06}	0.83, 0.03	27.16, 1.1	10.11, 0.4	49.57, 1.98	12.33, 0.49
R3-F-La_{0.09}	0.49, 0.02	23.87, 0.95	9.76, 0.39	55.34, 2.21	10.54, 0.42

4.2.4 Espectroscopia UV-Vis

En la

Figura 4.36 a y c se presentan los espectros de transmitancia para un intervalo de longitudes de onda de 300 a 1500 nm para las películas delgadas de BiCuOSe-R1 y R2 obtenidas por PLD después de realizar un tratamiento térmico a 500, 550 y 600 °C.

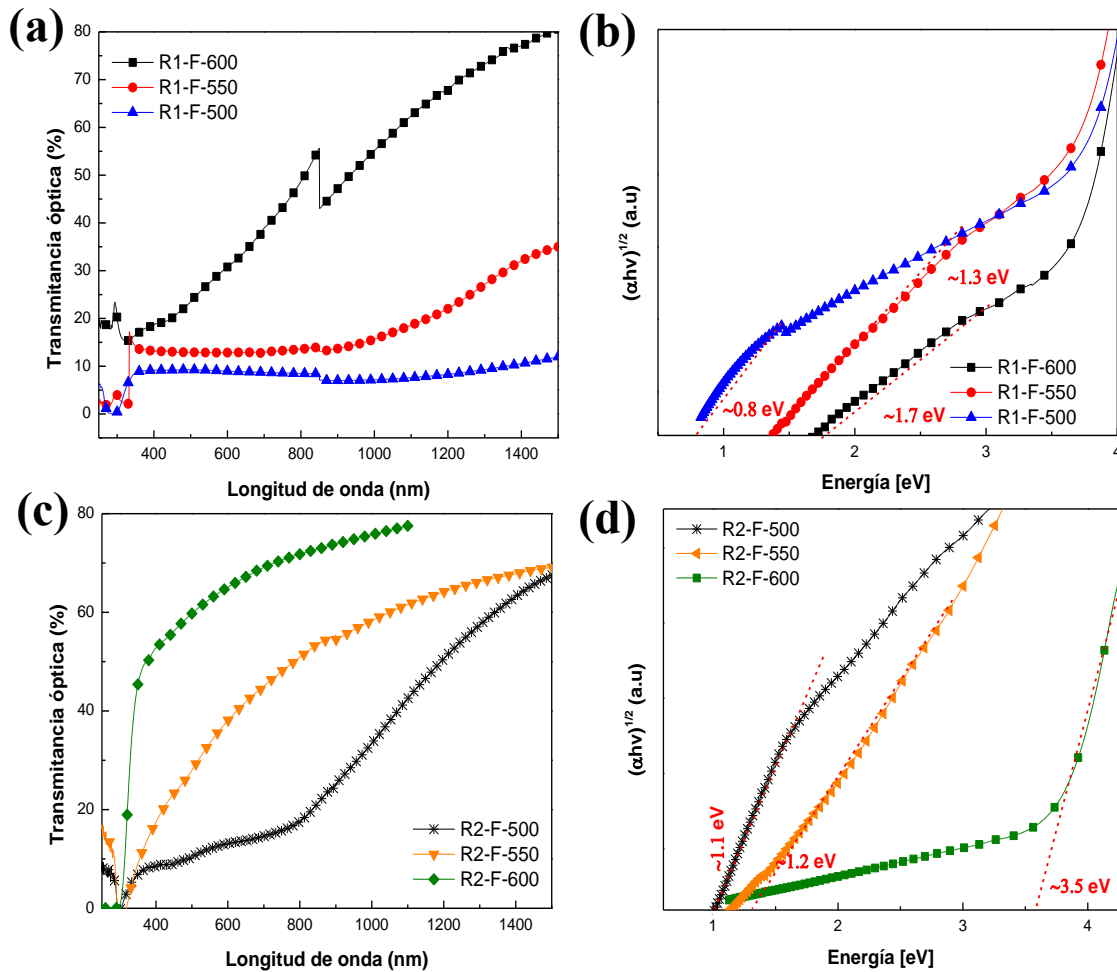


Figura 4.36 Espectros de transmitancia óptica y estimación de la energía de banda prohibida de películas delgadas de BiCuOSe tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, 500, 550 y 600°C. **a), b)** BiCuOSe-R1, **y c), d)** BiCuOSe-R2

Las películas delgadas sometidas a tratamiento térmicos a 500 °C presentan una baja transmitancia, y al aumentar la temperatura a 550 y 600 °C las películas presentan una mayor transmitancia en la región del espectro visible que en alcanza valores entre 40 (R1) y 60 %

(R2). Asimismo, el E_G calculado a partir del espectro de transmitancia mediante el método de Tauc (Figura 4.36 b y d) asumiendo transiciones indirectas, registra una variación en el intervalo de 0.8 a 3.6 eV, esto debido a la mezcla de fases tetragonal y ortorrómbica presentes en el material.

El valor del E_G de la fase pura de BiCuOSe corresponde a 0.8 eV, ajustándose con lo reportado en la literatura [96]. En comparación con la muestra tratada a 550 °C, esta registra un E_G de 1.2-1.3 eV y para la temperatura de 600 °C la película delgada registro un valor de E_G de 3.5 eV.

En la Figura 4.37 se presentan los espectros de transmitancia para las películas delgadas obtenidas por PLD impurificadas con La_x (0.03, 0.06 y 0.09), las películas delgadas con tratamiento térmico en horno horizontal a 530 °C durante 1 h presentan una transmitancia óptica en la región del espectro visible en promedio del 60 % en la región del espectro visible (Figura 4.37a). La transmitancia obtenida se puede asociar con la formación de subproductos como $CuLaO_2$ y LaO_2 . Las películas de BiCuOSe impurificadas con $La_{x=0.03}$ presentaron un E_G 3.5 eV, la muestra impurificada con $La_{x=0.06}$ un E_G 3.6 eV y la muestra impurificada con $La_{x=0.09}$ un E_G de 3.7 eV, lo cual indica que la incorporación de La permito modular el E_G en 0.2 eV.

El cálculo del E_G para las muestras R3-F 0.03, 0.06 y 0.09 fue de 3.6 eV, las películas obtenidas presentan una transmitancia del 80 % en la región del espectro visible y en consecuencia son transparentes a la vista, lo que se puede asociar a la formación de compuestos debido a las altas concentraciones de oxígeno (EDS), este exceso de oxígeno se puede asociar al sustrato de vidrio común utilizado que modificaron la estructura tetragonal del BiCuOSe presentando la formación del $CuLaO_2$, este producto secundarios también fueron observados en XRD. Esta modulación en el ancho de banda prohibida al impurificar el BiCuOSe con diferentes concentraciones de La se ha reportado también por H. Wang [69].

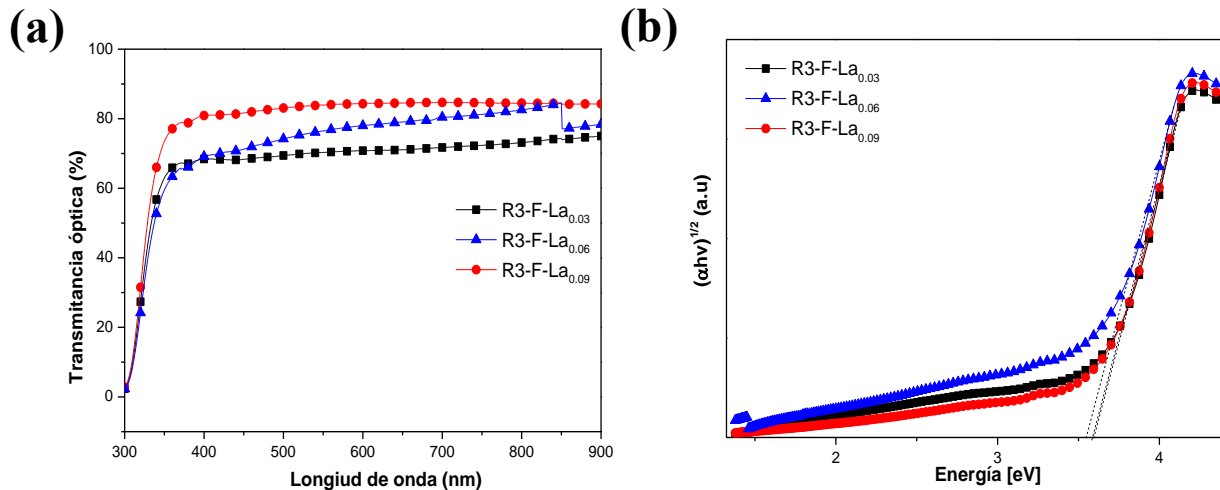


Figura 4.37 Espectros de transmitancia y estimación del E_G en las películas delgadas depositadas por PLD a partir de polvos de SSR, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuOSe}$ ($x=0.03, 0.06$ y 0.09).

Los espectros de transmitancia óptica de las películas de BiCuOSe depositadas por PLD utilizando un blanco sintetizado por Sol-gel se muestran en la Figura 4.38. Se puede observar que las películas delgadas presentan una transmitancia de 30 al 60 % y un E_G que cambio de 1.5 a 1.6 eV, el material presento una mayor transparencia en función del aumento en concentración de ácido cítrico. El espectro de transmitancia óptica no presenta un borde de transición abrupto, indicando que el material no presenta buena calidad cristalina, lo cual coincide con los resultados de XRD. También se pudo asociar a que las películas delgadas de BiCuOSe presentaron mayores concentraciones de oxígeno (EDS) que pueden causar un cambio en las transiciones en su E_G .

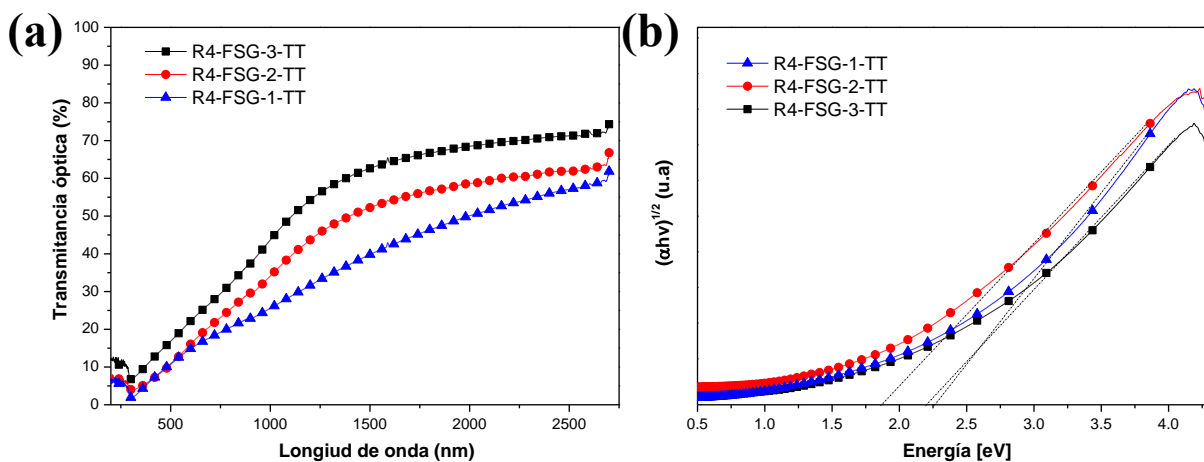


Figura 4.38 Películas delgas de BiCuOSe obtenidas mediante PLD partiendo de polvos de Sol gel con diferentes concentraciones molares de ácido cítrico (0.3, 0.5 y 1 M) **a)** Espectro de transmitancia óptica, **b)** Estimación de E_G

En la Figura 4.39 se presentan los espectros de transmitancia de las películas delgadas depositadas mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (Dip-Coating) después de realizar un tratamiento térmico a 530 °C durante 10 min en un horno horizontal en atmósfera de N₂. La película delgada presenta una transmitancia del 15 al 30 % en la región del espectro visible con un borde de transmisión cercano a los 320 nm, el análisis estructural mediante XRD mostro que no fue posible obtener la fase del material y la región superficial analizada con SEM de la película delgada mostró una discontinuidad de material, indicando que la transmitancia de las películas delgadas corresponde principalmente al sustrato. La estimación del E_G calculado a partir del espectro de transmitancia mediante el método de Tauc fue de 3.7 eV en las tres muestras analizadas.

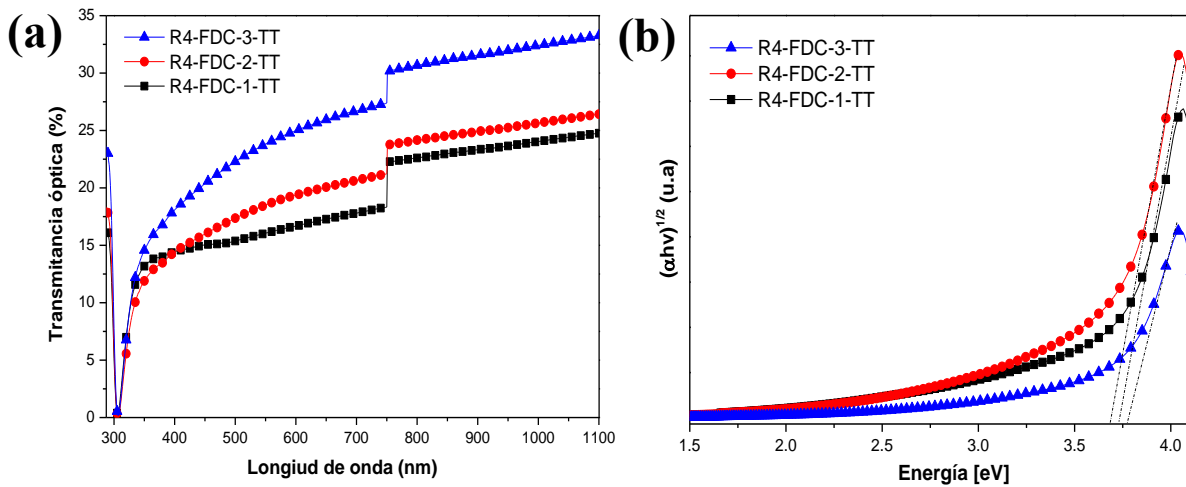


Figura 4.39 Estimación del E_G correspondiente a la película delgada obtenida Dip-Coating.

En la Figura 4.40 se presenta el espectro de transmitancia para las películas delgada de BiCuOSe R1 depositadas a 500 °C (R1-F-2) y 530°C (R1-F-1) en un ambiente de nitrógeno y utilizando un láser de 532 nm, se puede ver en el espectro de transmitancia que el material presenta un borde de transmisión óptica centrado cerca de 700 nm para ambas muestras con una transmitancia en la región del espectro visible en promedio del 22 %. La estimación del E_G utilizando el método Tauc para transiciones indirectas fue de 1.5 y 1.6 eV indicando un

corrimiento de 0.8 eV en comparación con el E_G de 0.8 eV obtenido en los polvos sintetizados mediante SSR y Sol-gel que también se ha reportado en otros trabajos [84-86].

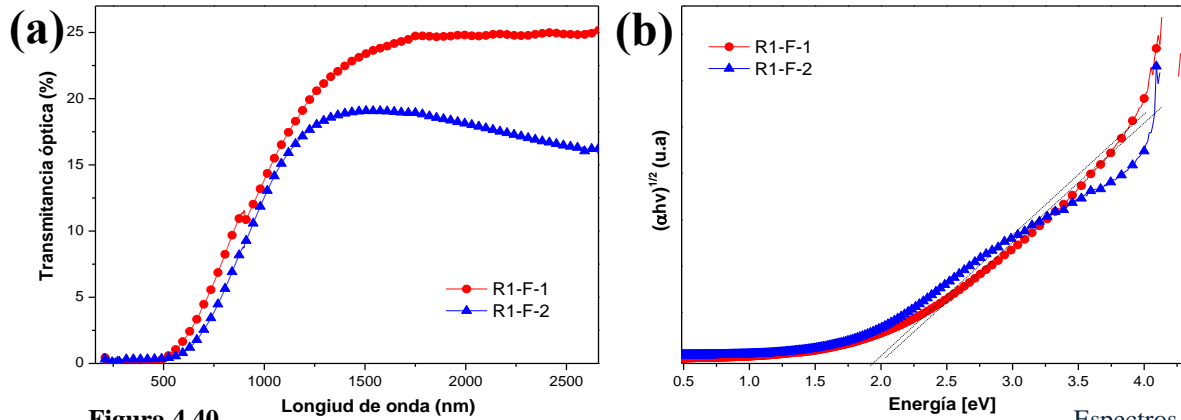


Figura 4.40 Espectros de transmitancia óptica y estimación de la energía de banda prohibida de películas delgadas de BiCuOSe-R1 para diferentes temperaturas de depósito **a)** 500 °C (R1-F-1) y **b)** 530 °C (R1-F-1)

Este valor del E_G de 2 eV solo se presentó en las películas con morfología tipo varillas que se agrupan para formar regiones en forma de malla. Además, mediante XRD se pudo analizar que las películas delgadas R1-F-1 y R1-F-2 que presentaron una modulación en E_G también presentaron una mayor intensidad en su pico preferencial en 30.2° correspondientes al plano preferencial (1 0 2).

Las películas delgadas depositadas mediante PLD con tratamiento térmico posterior a temperaturas entre 500 y 550 °C permitieron obtener el crecimiento de polvos nanométricos en sustratos de vidrio común, realizando una coalescencia hasta formar nanoestructuras tipo hojuela y tipo varillas. Estas películas presentaron transmitancias ópticas del 20 al 60 % con una estimación del E_G que cambio de 0.8 eV (polvo nanométrico) a valores de 1.5 a 1.6 eV (películas nanoestructuradas), los resultados muestran que la transmitancia óptica en relación con su E_G el BiCuOSe *tipo-p* es candidato para ser evaluado en dispositivos optoelectrónicos.

4.2.5 Propiedades eléctricas

La caracterización eléctrica mediante efecto Hall de las películas delgadas obtenidas por PLD para los sistemas BiCuOSe-R1 y R2 (Tabla 4.7), permitió conocer sus propiedades eléctricas. Estas mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos mostraron una movilidad *tipo-p* con valores superiores a los reportados en la literatura para óxidos calcogenuros *tipo-p* [97], alcanzando valores del orden de $\sim 80 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, que se reducen a $0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ en función de la transparencia del material, principalmente por el aumento de la concentración de oxígeno asociado a la temperatura del tratamiento térmico. La concentración de portadores de 10^{18} a 10^{20} cm^{-3} en las películas delgadas de BiCuOSe R1 y R2 muestra que este material tiene una concentración de portadores adecuada para ser usado como semiconductor pasivo *tipo-p* [2], debido a su concentración de portadores y que además algunas muestras presentan una transmitancia óptica del 20 al 60 % en la región del espectro visible (semitransparente), lo que convierte a este material en un candidato para desarrollar aplicaciones en optoelectrónica.

Cabe destacar que las películas delgadas obtenidas por Dip-Coating no presentaron propiedades eléctricas, lo cual se atribuye a que el depósito no fue uniforme sobre el sustrato de vidrio común, esta discontinuidad de material también se observó en las micrografías obtenidas por SEM.

Samanta K. et al. [98], han obtenido resultados similares, alcanzando una concentración de portadores de 10^{18} cm^{-3} y movilidad de $57 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ en semiconductores *tipo-p* depositados mediante PLD para aplicaciones optoelectrónicas. También se puede comparar que la movilidad de los TCO *tipo-n* que reportan movilidades de portadores de 1 a $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, el material obtenido alcanza movilidades adecuadas para aplicaciones de optoelectrónica. Además, la movilidad de los TCOs *tipo-n* reportados en la literatura se compara favorablemente con los resultados obtenidos en este trabajo, lo que sugiere que el material BiCuOSe puede ser implementado en aplicaciones de optoelectrónica [2].

Tabla 4.7 Propiedades eléctricas en películas delgadas de BiCuOSe

Etiqueta de la película delgada	Concentración de portadores (/cm³)	Movilidad (cm²/V·s)	Resistividad (Ω cm)	Conductividad (1/Ω cm)
R1-F-500	7.18E+18	24.4	3.5	0.28
R1-F-530	4.1E+17	6.0	2.5	0.39
R1-F-550	5.55E+17	0.75	15.2	0.066
R1-F-1	4.77E+19	2.19	0.059	16.69
R1-F-2	2.52E+20	1.15	0.021	46.29
R2-F-500	9.7E+18	87.86	0.0735	13.60
R2-F-550	1.3E+18	35.96	0.006	166.6
R2-F-600	7.7E+17	0.6	1.35	0.740

En este estudio, se evaluaron y compararon dos rutas de síntesis (SSR y Sol-gel) y dos técnicas de depósito (PLD y Dip-Coating) para la obtención de películas delgadas de BiCuOSe. Se determinó la temperatura óptima para el tratamiento térmico que permite al material ordenar su estructura atómica y mantener su fase tetragonal deseada. Además, se lograron morfologías nanométricas en polvos y películas delgadas.

La modulación del gap de energía (E_G) en las películas delgadas obtenidas abre la posibilidad de mantener propiedades eléctricas y transparencia del material en la región del espectro visible. Los resultados presentados en la sección 4.2 demuestran que solo las películas delgadas de BiCuOSe R1 y R2, sintetizadas mediante SSR y depositadas por PLD sobre un sustrato de vidrio común, exhibieron propiedades eléctricas de un semiconductor *tipo-p*, lo que sugiere un gran potencial para aplicaciones en optoelectrónica.

CAPÍTULO 5

5.1 Conclusiones

Los métodos de síntesis, SSR y Sol-gel permitieron sintetizar polvos de BiCuOSe con polimorfismo, obteniéndose las estructuras monoclinicas (P121/c) y tetragonal (P4/nmm). Las dos técnicas de síntesis evaluadas permitieron obtener el semiconductor cuaternario BiCuOSe policristalino después de realizar un tratamiento térmico. Además, durante su proceso de síntesis del material la generación residuos y uso de reactivos tóxicos fue mínimo, por lo que se puede considerar que se tuvo un bajo impacto ambiental.

La síntesis mediante reacción en estado sólido demostró que la cristalinidad del material BiCuOSe está relacionada con el tiempo de molienda y las proporciones estequiométricas utilizadas de los precursores de partida (R1, R2 y R3). Por otro lado, la síntesis mediante Sol-gel mostró que la cristalinidad depende de la concentración del agente reductor, ácido cítrico. En ambos casos, el tratamiento térmico posterior redujo significativamente la formación de productos secundarios durante la síntesis. Además, mediante análisis TEM se confirmó la estructura cristalina tetragonal del material BiCuOSe, obteniendo una distancia interplanar de 2.9 y 3.7 Å, correspondientes a los planos preferenciales (1 0 2) y (1 0 1) del BiCuOSe en su fase tetragonal (JCPDS# 45-0296).

En cuanto a la obtención de películas delgadas de BiCuOSe, fue posible su depósito con buena calidad cristalina utilizando la técnica de PLD, controlando una temperatura de depósito de 350 a 530 °C. El análisis XRD mostró que empleando un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 530 °C conduce a la formación de otras fases no deseadas.

El análisis por espectroscopia Raman confirmó la síntesis del BiCuOSe con modos vibracionales en 67, 79 y 155 cm^{-1} asignados a modo E_g , para 144 y 177 cm^{-1} atribuido al modo A_{1g} y un modo vibracional B_{1g} en 111 cm^{-1} . También se presentan modos de vibración asociados a los precursores de partida en 70 cm^{-1} para el modo E_g del Bi y en 124 cm^{-1} para el modo β del Bi_2O_3 . La presencia de productos secundarios también se observó en XRD.

Las morfologías observadas en los polvos sintetizados mediante SSR consistieron en partículas cuasi esféricas con aglomerados de partículas con tamaño promedio de 30 a 100 nm. En el caso de los polvos con tratamiento térmico se genera la coalescencia de partículas hasta formar hojuelas con tamaño nanométrico.

La morfología de los polvos obtenidos mediante Sol-gel fue de tipo nano hojuelas agrupadas en forma de racimos con un espesor de 80 nm y longitudes mayores a una micra.

Las películas delgadas depositadas por PLD exhibieron morfologías interesantes, con una superficie cubierta de nano-hojuelas de 30 nm de espesor y longitudes entre 200-700 nm (R1, R2 y R4). Además, un grupo de películas obtenidas con blancos de la ruta uno en las que se utilizó una temperatura de sustrato de 500 y 530 °C presentaron una morfología de varillas con espesores entre 104-130 nm y una longitud de 1.3 a 3.5 μm . Este crecimiento sugiere un mecanismo de nucleación sobre el sustrato de tipo columnar o Stranski-Krastanov, el crecimiento continúa a través de la nucleación y coalescencia de columnas sobre la superficie del sustrato. Esto puede estar relacionado con la energía del láser (532 nm) utilizado para la ablación y la temperatura del sustrato de 500 y 530 °C utilizada durante el depósito.

En contraste, las películas delgadas depositadas mediante Dip-Coating no exhibieron la fase tetragonal del BiCuOSe. Además, la morfología presentó partículas heterogéneas y dispersas sobre la superficie, lo que sugiere una falta de uniformidad en el proceso de depósito.

Los polvos de BiCuOSe obtenidos mediante SSR y Sol-gel mostraron valores en el ancho de banda prohibida típicos del orden de 0.7-0.9 eV, característicos del material.

Las películas delgadas de BiCuOSe obtenidas por PLD (R1 y R2) utilizando un láser con longitud de onda de 1064 nm presentaron un E_G de 0.8, 1.2 y 3.5 eV para temperaturas de 500, 550 y 600 °C, respectivamente. La modulación del E_G derivado de la temperatura de recocido posterior al depósito se atribuye a la formación de las fases secundarias ortorrómbica y tetragonal presentes en temperaturas superiores a 530 °C.

El análisis de resultados de XRD y EDS en las películas delgadas de La-BiCuOSe con tratamiento térmico mostro que los picos de difracción característicos de la fase tetragonal del BiCuOSe se reducen considerablemente debido al aumento de oxígeno en % at generado por el sustrato de vidrio común que promueve la formación de CuLaO_2 , este producto secundario

está asociado con la incorporación de La y al incremento de oxígeno, estos cambios estructurales en el material provocan transiciones electrónicas en el E_G alcanzando valores de 3.5 eV.

En el caso de las películas obtenidas de la síntesis por Sol-gel se calculó un E_G de 1.5 a 1.6 eV sin presentar un borde de absorción abrupto lo que indica que se tiene un material con más de una transición electrónica. Los resultados indican que el BiCuOSe puede modular su E_G y se presenta como una opción viable para la fabricación de películas delgadas semiconductoras semitransparentes de *tipo-p*.

La resistividad eléctrica mínima y la movilidad de los huecos medidas fueron del orden de $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ y $\sim 88 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, respectivamente, obtenidas en las películas delgadas de BiCuOSe R1 y R2 que confirman sus buenas propiedades eléctricas.

La técnica de PLD permitió obtener películas policristalinas con propiedades ópticas y eléctricas semejantes a las de un semiconductor transparente *tipo-n*, con la posibilidad de modular su E_G en función de las condiciones de depósito. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que el BiCuOSe impurificado puede ser optimizado para desarrollar aplicaciones optoelectrónicas.

Finalmente, este trabajo sentó las bases detalladas para el estudio del semiconductor BiCuOSe *tipo-p* basado en calcogenuros, un área poco explorada hasta ahora. Se evaluaron diferentes rutas de síntesis y depósito, obteniendo polvo y películas delgadas. Los resultados obtenidos indican que el material tiene un alto potencial para su optimización y abre la posibilidad de integrarse en la tecnología actual de semiconductores semitransparentes para aplicaciones optoelectrónicas. Sin embargo, se requiere más trabajo experimental y de caracterización para continuar con su estudio y análisis de resultados. Es fundamental controlar detalladamente las condiciones de síntesis y depósito para garantizar la reproducibilidad del material.

5.2 Trabajo futuro

Como actividades pendientes de realizarse y para dar continuidad a este trabajo de investigación, se pueden enlistar las siguientes:

- Analizar el tiempo y temperatura del tratamiento térmico entre 500-600 °C, para obtener películas semitransparentes con propiedades optoelectrónicas *tipo-p*.
- Evaluar el tamaño de las nanoestructuras obtenidas en función de la temperatura y el gas de arrastre utilizado durante el tratamiento térmico.
- Evaluar la síntesis del BiCuOSe mediante el método hidrotermal
- Optimizar el depósito de películas delgadas mediante la técnica de Dip-Coating
- Realizar depósitos de BiCuOSe sobre un sustrato FTO para evaluar las propiedades de una estructura semitransparente formada por una unión *tipo n-p*.
- Evaluar el material obtenido como contacto posterior durante la fabricación de una celda solar semitransparente basada en CdS/CdTe.
- Estudiar las propiedades optoelectrónicas del BiCuOSe impurificado con iones divalentes como Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, etc.

PUBLICACIONES

J. A. Melchor-Robles, T. G. Diaz-Rodriguez, J. Martinez-Reyes, A. Maldonado-Alvarez, and M. De La Luz Olvera-Amador, "Synthesis, characterization, and structure computational calculations of the oxycalcogenide LaCuOSe for thermoelectric applications," in 2021 18th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE), IEEE, Nov.2021, pp.1–5.
doi: 10.1109/CCE53527.2021.9633074.

J. A. Melchor-Robles, J. Martinez-Reyes, K. Rodriguez-Rosales, A. Maldonado-Alvarez, F. J. De Moure Flores, and M. De La Luz Olvera-Amador, "Nanostructured Films of Bi₂SeO₅ Deposited by Pulsed Laser Ablation," in 2022 19th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE), IEEE, Nov. 2022, pp. 1–6.
doi: 10.1109/CCE56709.2022.9975862.

J. A. Melchor-Robles et al., "Characterization of CdS/CdTe Ultrathin-Film Solar Cells with Different CdS Thin-Film Thicknesses Obtained by RF Sputtering," *Coatings*, vol. 14, no. 4, p. 452, Apr. 2024.
doi: 10.3390/coatings14040452.

J. A. Melchor-Robles, J. Martínez-Reyes, M. Á. M. Lira, F. J. de Moure Flores, and M. de la L. Olvera, "Optoelectronic properties of BiCuOSe p-type oxychalcogenides," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 35, no. 12, p. 879, Apr. 2024.
doi: 10.1007/s10854-024-12511-w.

APÉNDICE A

CARACTERIZACIÓN DE POLVOS Y PELÍCULAS DELGADAS

La espectroscopía es una de las herramientas más utilizadas en el estudio de materiales sólidos, polvos y películas delgadas, existen diversas técnicas que se basan en el estudio superficial o volumétrico de un material. En la figura A.1 se muestran las principales señales obtenidas después de la interacción de un haz que incide sobre la superficie del material, las cuales pueden ser analizadas por diferentes equipos de caracterización.

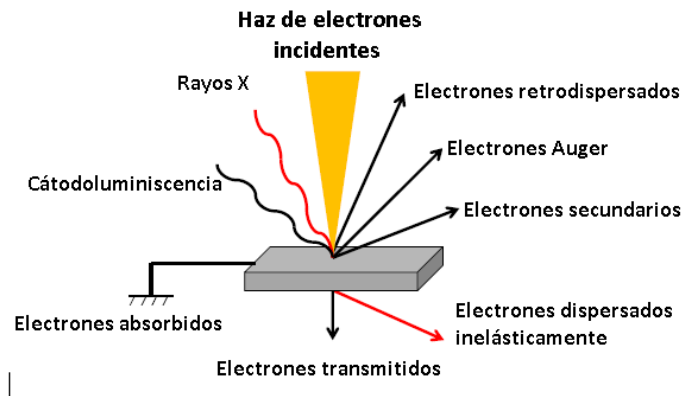


Figura A.1 Señales secundarias después de la interacción de un haz primario de electrón/ion con la materia

A.1 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X es un método de caracterización no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos, cerámicas, semiconductores, etc. La caracterización de materiales cristalinos y policristalinos mediante difracción de rayos-X permite determinar diferentes propiedades del material, incluyendo la estructura atómica, orientación preferencial, parámetros de red, concentración de fases, textura, entre otras.

Los rayos-X se generan al aplicar un alto voltaje con varias decenas de keV entre dos electrodos, estos poseen alta energía con una longitud de onda característica para poder atravesar la muestra de acuerdo con el espaciamiento atómico del sólido. Los espectros de líneas que corresponden frecuencias determinadas de rayos-X son el resultado de transiciones electrónicas provenientes de los orbitales atómicos internos.

El haz de rayos-X al incidir en un material sólido, una parte de este haz se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados con cada átomo o ion que se encuentra dentro de la trayectoria del haz. Estos haces dispersados pueden generar interferencias constructivas y/o destructivas entre los rayos-X dispersados. Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).

La Ley de Bragg y establece que para un determinado ángulo de incidencia se produce un fenómeno en el que la distancia que viaja una onda paralela que incide sobre el plano inferior es igual a un múltiplo de λ del haz incidente, la onda difractada en el plano superior e inferior están en fase y se tiene interferencia constructiva. Los rayos-X difractados se pueden recuperar mediante un detector mientras variamos el ángulo de incidencia y el ángulo de difracción, esto nos da lugar a un difractograma con unos resultados experimentales. Los rayos-X dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero “n” de longitudes de onda (Ec. A.1) [99-102].

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (\text{A1})$$

La ecuación de Scherrer es una herramienta utilizada en la determinación del tamaño promedio de los cristalitos (D_{hkl}) en materiales policristalinos.

$$d_{x\text{-ray}} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} \quad (\text{A2})$$

Donde, D_{hkl} es el tamaño del cristal (nm), λ es la longitud de onda de la radiación (nm), b es el ancho del pico a la mitad de la altura (rad) y θ es la posición de la máxima difracción (°).

La deformación o estrés se define como la fuerza que debe actuar en la superficie de la película para restringir la deformación de cristal. El método Williamson Hall se basa en el análisis del ancho del pico a la mitad de la altura (rad), b_{hkl} , obtenido del patrón de XRD y se divide en dos componentes. Una de estas componentes describe una función Lorentziana y es atribuida al tamaño de cristalito. La segunda, se modela mediante una función Gaussiana y corresponde a la contribución de las micro deformaciones (ε) presentes en el material [99-102]. Para separar ambas componentes puede utilizarse la siguiente ecuación:

$$\beta = \left[\frac{\lambda}{D \cos \theta} - \varepsilon \tan \theta \right] \quad (\text{A3})$$

Donde, D_{hkl} es el tamaño del cristalito (nm), λ es la longitud de onda de la radiación (nm).

La distancia interplanar (d) son precisamente las distancias existentes entre los dos planos (h k l) paralelos más cercanos y se obtiene a partir de la ecuación:

$$\begin{aligned} d &= \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} && (\text{cúbico}) \\ \frac{1}{d^2} &= \left[h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] d^2 && (\text{tetragonal}) \\ \frac{1}{d^2} &= \frac{3}{4} \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} && (\text{hexagonal}) \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

La densidad de dislocaciones (δ) se define como el número de dislocaciones por línea en unidad de volumen en un cristal y se calcula con la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{A5})$$

D_{hkl} es el tamaño del cristalito (nm).

A.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman está relacionada con las vibraciones moleculares de los materiales y produce transiciones entre niveles vibracionales cuantizados al dispersar la luz incidente. Las transiciones obedecen reglas de selección que puede obtenerse mediante un estudio mecano-cuántico de la interacción de la radiación electromagnética con el sistema de cuasipartículas

(electrones, huecos, fonones, etc.) y la interacción entre ellas. Cuando un haz de luz colimado y monocromático incide sobre una muestra y se analizan las frecuencias de la luz dispersada, se encuentra que la mayor parte de la luz se dispersa sin cambios, es decir, su frecuencia es la misma que la de luz incidente. Este proceso es conocido como dispersión Rayleigh. Una pequeña fracción de la luz incidente se dispersa con cambio en su frecuencia ν_0 . Así encontramos frecuencias con valores más altos y bajos con relación a ν_0 . Estas nuevas frecuencias corresponden a las frecuencias Raman. La diferencia entre la frecuencia mayor y la frecuencia incidente, así como, la frecuencia menor y la frecuencia incidente se llaman frecuencias Raman. Esos desplazamientos en la frecuencia son iguales e independientes de la frecuencia incidente. La frecuencia Raman menor que la frecuencia de la radiación incidente se denomina frecuencia Raman Stokes, mientras que la frecuencia a valores más altos que el de la línea de excitación se denomina frecuencia Raman Anti-Stokes. A bajas temperaturas la intensidad de la frecuencia Raman Stokes es mayor que la correspondiente a la Anti-Stokes.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales, estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

La naturaleza de la dispersión Rayleigh y Raman puede ser comprendida usando un modelo de transferencia de energía. Supongamos que el haz de luz incidente consiste en un paquete de fotones de energía $h\nu_0$, el cual interacciona con las moléculas del material en forma elástica o inelástica. Si el choque es elástico no existe ni pérdida ni ganancia de energía entre el fotón y la molécula. De este modo el fotón es dispersado con la misma energía ($h\nu_0$) dando lugar a la dispersión Rayleigh. Si el choque fotón-molécula es inelástico y la molécula está en su estado vibracional base, el fotón perderá energía transfiriéndola a la molécula produciendo una transición a un estado excitado de mayor energía. Como resultado de este proceso el fotón dispersado tendrá una energía $h(\nu_0 - \Delta\nu)$, siendo $\Delta\nu$ la frecuencia asociada al nivel de excitación

vibracional de la molécula. Por el contrario, cuando la radiación dispersada tiene una energía $h(\nu_0 + \Delta\nu)$ la molécula pierde una cantidad de energía $h\Delta\nu$ correspondiendo al proceso Anti-Stokes. Las frecuencias $\nu_0 \pm \Delta\nu$ corresponden a las líneas Raman y son equivalentes a los cambios de energía involucrados en las transiciones de los modos normales de vibración de las moléculas [99-102].

A.3 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un equipo de caracterización que permite obtener información superficial de diversos materiales a escala micro y nanométrica. Utiliza un haz de electrones focalizado para analizar una muestra obteniendo información topológica y de composición.

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones de alta energía producido por una fuente de electrones (tungsteno, hexaboruro de lantano o emisión de campo) que son acelerados por un potencial del orden de 2-10 keV. Antes de incidir con la muestra los electrones son focalizados por lentes condensadoras y aperturas para controlar el diámetro del haz. Cuando el haz primario incide sobre el material se generan señales como: electrones secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados (backscattering) o rayos-X. Las señales se recolectan mediante detectores dedicados y procesadas en imagen mediante un software.

No se requieren técnicas elaboradas de preparación de muestras para el análisis mediante SEM, y el tamaño de las muestras dependerá del equipo. Es deseable que la muestra se vuelva eléctricamente conductora; de lo contrario, no se obtendrá una imagen nítida. En muestras no conductoras es necesario realizar un recubrimiento metálico sobre la muestra. Además, se puede obtener información sobre la estructura, morfología y concentración química de sus componentes [99-102].

A.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La tecnología actual de la microscopía electrónica de transmisión, especialmente la de alta resolución (HRTEM, en inglés High Resolution Transmission Electron Microscopy), combina la obtención de imágenes de resolución atómica junto con el microanálisis químico elemental y la realización de experimentos de difracción de electrones. Estas características lo dotan de una gran versatilidad en el estudio de nanoestructuras, como, por ejemplo, la morfología, tamaño, estructura cristalina, composición química y perfil de distribución de tamaño.

El microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones de alta energía producido por una fuente de electrones (tungsteno, hexaboruro de Lantano o emisión de campo) que son acelerados por una potencial del orden de 80, 120 o 200keV, el cual debe atravesar la muestra que se desea analizar; antes de incidir sobre la muestra son focalizados por lentes condensadoras para controlar el diámetro del haz. Con esta técnica podemos obtener resolución del orden de ~80 pm. Además del análisis morfológico es posible realizar análisis en composición química mediante la espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDXS, en inglés, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) y la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS, en inglés, Electron Energy Loss Spectroscopy). Una ventaja adicional que presenta esta técnica es que permite el estudio de materiales biológicos, como la observación de nano estructuras en bacterias y células, además de la localización y el diagnóstico de los virus. Sin embargo, la alta energía del haz de electrones limita su uso, ya que no todas las muestras lo resisten. Además, la preparación de la muestra es compleja, puesto que esta debe de ser lo suficientemente delgada (~80 nm) para permitir el paso de los electrones, por lo cual deben ser desbastadas mecánicamente lo cual es muy costoso y se requiere tiempos largos de preparación. Otra desventaja es que las imágenes obtenidas son monocromáticas y planas, siendo necesario, en algunos casos, un tratamiento posterior mediante análisis de imágenes con un software especializado [99-102].

A.5 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía óptica ultravioleta-visible se basa principalmente en la absorción o transmisión de la radiación electromagnética. La transmisión se define como la relación de la intensidad de la luz transmitida con respecto a la intensidad de la luz incidente, mientras que la absorción es aquella que mide la energía que absorbe la muestra. La absorción óptica en un semiconductor puede ser debida a varios tipos de transiciones, como por ejemplo transiciones banda a banda, transiciones entre niveles profundos, transiciones en niveles donadores o aceptores.

Cuando la radiación electromagnética interacciona con la materia pueden ocurrir diferentes fenómenos. De manera general radiación incidente puede presentar absorción transmisión o reflexión, por lo que la intensidad de la luz incidente (I_0), en la superficie será igual la suma de la intensidad de energía transmitida, absorbida (I_A) y reflejada (I_R) es decir:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (\text{A6})$$

La transmitancia óptica T de una película delgada se encuentra directamente relacionada a su coeficiente de absorción (α) por la ley de Lambert-Beer, la cual indica que $T = \exp(-\alpha d)$. Entonces, utilizando el espectro de absorción podemos estimar el valor del ancho de banda prohibida de las películas, haciendo un ajuste conocido como el método de Tauc mediante el cual se emplea la ecuación:

$$(\alpha h\nu)^\gamma = A (h\nu - E_G) \quad (\text{A7})$$

En donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Plank, ν es la frecuencia del fotón, A es una constante de proporcionalidad, E_G es el valor del ancho de la banda prohibida y γ será el tipo de transiciones de la banda prohibida ($\gamma=2$ directas permitidas, $1/2$ indirecta permitidas, $2/3$ directas prohibidas y $1/3$ indirectas prohibidas).

El método consiste en graficar $(\alpha h\nu)^\gamma$ contra la energía contra la energía ($h\nu$) y a partir de dicho ajuste se puede estimar el valor del ancho de banda prohibida que corresponde a la

ordenada al origen, haciendo una extrapolación de la parte lineal de los gráficos hasta el eje horizontal correspondiente al eje de energía, cuando $\alpha=0$ obteniendo $h\nu = E_G$ [99-102].

Los valores del ancho de la banda prohibida en polvos se pueden estimar utilizando el método de Kubelka-Munk. En este método, los datos de reflectancia óptica, R, están asociados a los datos de absorción, α , mediante la ecuación de Kubelka-Munk ($F(R) = \alpha/S = (1-R)^2/2R$), donde S es la dispersión coeficiente, y luego se emplea el método de Tauc para calcular las magnitudes de la brecha de explosión, cambiando F(R) en lugar de α en la fórmula de Tauc, obteniendo la expresión siguiente:

$$(F(R) h\nu)^{\frac{1}{2}} = (h\nu - E_g) \quad (A8)$$

Al realizar la gráfica F(R) en función de la energía del fotón ($h\nu$), se puede determinar el ancho de la banda prohibida del material encontrando el punto de intersección de la línea recta con el eje de energías del fotón incidente [99-102].

REFERENCIAS

- [1] K. H. L. Zhang, K. Xi, M. G. Blamire, and R. G. Egdell, "P -type transparent conducting oxides," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, no. 38, p. 383002, Sep. 2016, doi: 10.1088/0953-8984/28/38/383002.
- [2] R. M. L. P. and E. F. Pedro Barquinha, *Transparent Oxide Electronics*, John Wiley & Sons. 2012.
- [3] W. Khan, S. Azam, M. B. Kanoun, and S. Goumri-Said, "Optoelectronic structure and related transport properties of BiCuSeO-based oxychalcogenides: First principle calculations," *Solid State Sci*, vol. 58, pp. 86–93, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.05.012.
- [4] X. Chen et al., "Nanostructured binary copper chalcogenides: synthesis strategies and common applications," *Nanoscale*, vol. 10, no. 32, pp. 15130–15163, 2018, doi: 10.1039/C8NR05558K.
- [5] M. Ivanchenko, V. Nooshnab, A. F. Myers, N. Large, A. J. Evangelista, and H. Jing, "Enhanced dual plasmonic photocatalysis through plasmonic coupling in eccentric noble metal-nonstoichiometric copper chalcogenide hetero-nanostructures," *Nano Res*, vol. 15, no. 2, pp. 1579–1586, Feb. 2022, doi: 10.1007/s12274-021-3705-4.
- [6] X. Chen et al., "Exploring Thermoelectric Property Improvement for Binary Copper Chalcogenides," *Front Mater*, vol. 7, Oct. 2020, doi: 10.3389/fmats.2020.589568.
- [7] R. Woods-Robinson et al., "Wide Band Gap Chalcogenide Semiconductors," *Chem Rev*, vol. 120, no. 9, pp. 4007–4055, May 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00600.
- [8] Annette Pauline Richard, "Single Crystal Growth, Powder Synthesis and Characterization of Layered Chalcogenide Semiconductors," Oregon State University, Oregon State , 2011.
- [9] A. Zakutayev, P. F. Newhouse, R. Kykyneshi, P. A. Hersh, D. A. Keszler, and J. Tate, "Pulsed laser deposition of BiCuOSe thin films," *Applied Physics A*, vol. 102, no. 2, pp. 485–492, Feb. 2011, doi: 10.1007/s00339-010-5946-z.
- [10] L.-D. Zhao et al., "BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 9, pp. 2900–2924, 2014, doi: 10.1039/C4EE00997E.
- [11] X. Wu et al., "Growth of c -Axis-Oriented BiCuSeO Thin Films Directly on Si Wafers," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, no. 10, pp. 3367–3370, Oct. 2016, doi: 10.1111/jace.14359.
- [12] G. Yan, L. Wang, S. Qiao, X. Wu, S. Wang, and G. Fu, "Light-induced transverse voltage effect in c-axis inclined BiCuSeO single crystalline thin films," *Opt Mater Express*, vol. 6, no. 2, p. 558, Feb. 2016, doi: 10.1364/OME.6.000558.
- [13] R. Liu et al., "BiCuSeO as state-of-the-art thermoelectric materials for energy conversion: from thin films to bulks," *Rare Metals*, vol. 37, no. 4, pp. 259–273, Apr. 2018, doi: 10.1007/s12598-018-1006-1.
- [14] L. Li et al., "Studies of BiCuSeO thin films for potential infrared detector application," *Mater Lett*, vol. 233, pp. 86–89, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.08.145.

- [15] D. Yuan, S. Guo, S. Hou, Y. Ma, J. Wang, and S. Wang, "Enhanced Thermoelectric Performance of c-Axis-Oriented Epitaxial Ba-Doped BiCuSeO Thin Films," *Nanoscale Res Lett*, vol. 13, no. 1, p. 382, Dec. 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2752-6.
- [16] Y.-P. Luo, M.-J. Huang, and X. Qi, "Sputter deposition and structural characterization of BiCuSeO epitaxial films on (001)/(110) SrTiO₃ substrates," *Thin Solid Films*, vol. 730, p. 138705, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.tsf.2021.138705.
- [17] Y. Yang et al., "Examining the potential of BiCuSeO thin films for photoelectrochemical water splitting," *Thin Solid Films*, vol. 708, p. 138101, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.138101.
- [18] M. Chen et al., "Self-powered high-performance photo and thermal detectors based on the transverse thermoelectric effect of the inclined La-doped BiCuSeO films," *Appl Surf Sci*, vol. 655, p. 159579, May 2024, doi: 10.1016/j.apsusc.2024.159579.
- [19] Arthouros Zervos, "Renewables 2022 Global Status Report."
- [20] "Presentación de los Resultados del Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero," México, 2018.
- [21] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2004. doi: 10.1142/p305.
- [22] İ. M. Alkaç, B. Çerçi, C. Timuralp, and F. Şen, "Nanomaterials and their classification," in *Nanomaterials for Direct Alcohol Fuel Cells*, Elsevier, 2021, pp. 17–33. doi: 10.1016/B978-0-12-821713-9.00011-1.
- [23] T. Y. Poh et al., "Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome: clinical, immunological and toxicological perspectives," *Part Fibre Toxicol*, vol. 15, no. 1, p. 46, Dec. 2018, doi: 10.1186/s12989-018-0282-0.
- [24] S.M. Sze, "Book Review: Semiconductor Devices: Physics and Technology," *The International Journal of Electrical Engineering & Education*, vol. 24, no. 1, pp. 96–96, Jan. 1987, doi: 10.1177/002072098702400140.
- [25] William D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*.
- [26] R. S. Muller and T. I. Kamins, *Device Electronics for Integrated Circuits*, 3rd ed. 2002.
- [27] John Philip McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics*. 1966.
- [28] C. Coughlan, M. Ibáñez, O. Dobrozhan, A. Singh, A. Cabot, and K. M. Ryan, "Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals," *Chem Rev*, vol. 117, no. 9, pp. 5865–6109, May 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00376.
- [29] W. Khan, S. Azam, M. B. Kanoun, and S. Goumri-Said, "Optoelectronic structure and related transport properties of BiCuSeO-based oxychalcogenides: First principle calculations," *Solid State Sci*, vol. 58, pp. 86–93, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.05.012.
- [30] ANTONIO FACCHETTI, *Transparent Electronics: From Synthesis to Applications*, John Wiley & Sons. 2010.

- [31] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, and H. Hosono, "Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions," *MRS Bull*, vol. 25, no. 8, pp. 28–36, Aug. 2000, doi: 10.1557/mrs2000.148.
- [32] Z. Wang, P. K. Nayak, J. A. Caraveo-Frescas, and H. N. Alshareef, "Recent Developments in p-Type Oxide Semiconductor Materials and Devices," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 20, pp. 3831–3892, May 2016, doi: 10.1002/adma.201503080.
- [33] H. Hosono, "Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 6000–6014, May 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.125.
- [34] K. J. Saji, Y. P. Venkata Subbaiah, K. Tian, and A. Tiwari, "P-type SnO thin films and SnO/ZnO heterostructures for all-oxide electronic and optoelectronic device applications," *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 193–201, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2015.09.026.
- [35] C.-H. Ho, C.-H. Chan, Y.-S. Huang, L.-C. Tien, and L.-C. Chao, "The study of optical band edge property of bismuth oxide nanowires α -Bi₂O₃," *Opt Express*, vol. 21, no. 10, p. 11965, May 2013, doi: 10.1364/OE.21.011965.
- [36] J. Berashevich, J. A. Rowlands, and A. Reznik, "Origin of n- and p-type conductivity in undoped α -PbO: role of defects," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, no. 47, p. 475801, Nov. 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/47/475801.
- [37] José María Albella Martín, "Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones," 2003.
- [38] S. P. B. Milton Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. 2016.
- [39] Armando Augusto Paneque-Quevedo, *Mecanoquímica: Una visión general más allá de la Química Inorgánica*. 2019.
- [40] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog Mater Sci*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [41] L. Lü and M. O. Lai, *Mechanical Alloying*. Boston, MA: Springer US, 1998. doi: 10.1007/978-1-4615-5509-4.
- [42] *Severe Plastic Deformation*. Elsevier, 2018. doi: 10.1016/C2016-0-05256-7.
- [43] T. Rojac, M. Kosec, B. Malič, and J. Holc, "The application of a milling map in the mechanochemical synthesis of ceramic oxides," *J Eur Ceram Soc*, vol. 26, no. 16, pp. 3711–3716, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.11.013.
- [44] Antonio Perejón Pazo, "Mecanosíntesis y caracterización de los materiales multiferroicos nanoestructurados Bi_{1-x}R_xFeO₃ (R = La, Y)," 2012.
- [45] R. H.-A. G. E. A. G. H.-P. M. Ramírez-Palma, "Estado del arte del proceso sol-gel en México," 2010.
- [46] A. Zakutayev, P. F. Newhouse, R. Kykyneshi, P. A. Hersh, D. A. Keszler, and J. Tate, "Pulsed laser deposition of BiCuOSe thin films," *Applied Physics A*, vol. 102, no. 2, pp. 485–492, Feb. 2011, doi: 10.1007/s00339-010-5946-z.

- [47] A. Bhaskar, R.-T. Lai, K.-C. Chang, and C.-J. Liu, "High thermoelectric performance of BiCuSeO prepared by solid state reaction and sol-gel process," *Scr Mater*, vol. 134, pp. 100–104, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.02.035.
- [48] R. Eason, Ed., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley, 2006. doi: 10.1002/0470052120.
- [49] Y. Jing et al., "An overview of surface-enhanced Raman scattering substrates by pulsed laser deposition technique: fundamentals and applications," *Adv Compos Hybrid Mater*, vol. 4, no. 4, pp. 885–905, Dec. 2021, doi: 10.1007/s42114-021-00330-0.
- [50] S. Garabagiu, G. Borodi, and D. Marconi, "Copper-based ternary chalcogenides thin films fabricated by PLD as potential thermoelectrics," *Mater Lett*, vol. 243, pp. 125–127, May 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.02.040.
- [51] S. Sallis et al., "Role of lone pair electrons in determining the optoelectronic properties of BiCuOSe," *Phys Rev B*, vol. 85, no. 8, p. 085207, Feb. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.085207.
- [52] M. B. Larosi, J. del V. García, and A. R. Rodríguez, "Laser Synthesis of Nanomaterials," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 17, p. 2903, Aug. 2022, doi: 10.3390/nano12172903.
- [53] C. J. Brinker, "Dip Coating," in *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Vienna: Springer Vienna, 2013, pp. 233–261. doi: 10.1007/978-3-211-99311-8_10.
- [54] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, and C. S. Ashley, "Fundamentals of sol-gel dip coating," *Thin Solid Films*, vol. 201, no. 1, pp. 97–108, Jun. 1991, doi: 10.1016/0040-6090(91)90158-T.
- [55] L. E. Scriven, "Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating," *MRS Proceedings*, vol. 121, p. 717, Feb. 1988, doi: 10.1557/PROC-121-717.
- [56] Z. Cai, B. Liu, X. Zou, and H.-M. Cheng, "Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures," *Chem Rev*, vol. 118, no. 13, pp. 6091–6133, Jul. 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00536.
- [57] A. P. Richard, J. A. Russell, A. Zakutayev, L. N. Zakharov, D. A. Keszler, and J. Tate, "Synthesis, structure, and optical properties of BiCuOCh (Ch=S, Se, and Te)," *J Solid State Chem*, vol. 187, pp. 15–19, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2011.11.013.
- [58] A. Bhaskar, R.-T. Lai, K.-C. Chang, and C.-J. Liu, "High thermoelectric performance of BiCuSeO prepared by solid state reaction and sol-gel process," *Scr Mater*, vol. 134, pp. 100–104, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.02.035.
- [59] J. Qiu et al., "Enhanced thermoelectric properties of p-type Bi_{1-x}CaxCuSeO achieved via microwave synthesis combined with spark plasma sintering," *J Alloys Compd*, vol. 934, p. 167913, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167913.
- [60] K. Momma and F. Izumi, "VESTA : a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis," *J Appl Crystallogr*, vol. 41, no. 3, pp. 653–658, Jun. 2008, doi: 10.1107/S0021889808012016.
- [61] A. M. Kusainova, P. S. Berdonosov, L. G. Akselrud, L. N. Kholodkovskaya, V. A. Dolgikh, and B. A. Popovkin, "New Layered Compounds with the General Composition (MO) (CuSe), Where M = Bi, Nd, Gd, Dy, and BiOCuS: Syntheses and Crystal Structure," *J Solid State Chem*, vol. 112, no. 1, pp. 189–191, Sep. 1994, doi: 10.1006/jssc.1994.1285.

- [62] A. Novitskii, I. Serhienko, E. Kolesnikov, E. Zakharova, A. Voronin, and V. Khovaylo, "Ultrafast synthesis of Pb-doped BiCuSeO oxyselenides by high-energy ball milling," *Mater Lett*, vol. 262, p. 127184, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2019.127184.
- [63] B. Feng et al., "Effect of synthesis processes on the thermoelectric properties of BiCuSeO oxyselenides," *J Alloys Compd*, vol. 754, pp. 131–138, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.04.307.
- [64] C. F. Holder and R. E. Schaak, "Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials," *ACS Nano*, vol. 13, no. 7, pp. 7359–7365, Jul. 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b05157.
- [65] Małgorzata Sopicka-Lizer, *High-Energy Ball Milling Mechanochemical Processing of Nanopowders*, vol. 978-1-84569-531-6. North America: Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Granta Park, Great Abington, Cambridge CB21 6AH, UK, 2010.
- [66] Y. Liu et al., "Enhanced thermoelectric performance of La-doped BiCuSeO by tuning band structure," *Appl Phys Lett*, vol. 106, no. 23, Jun. 2015, doi: 10.1063/1.4922492.
- [67] A. P. Novitskii et al., "Effect of Praseodymium and Lanthanum Substitution for Bismuth on the Thermoelectric Properties of BiCuSeO Oxyselenides," *Semiconductors*, vol. 53, no. 2, pp. 215–219, Feb. 2019, doi: 10.1134/S1063782619020180.
- [68] A. Novitskii et al., "Influence of Bi Substitution with Rare-Earth Elements on the Transport Properties of BiCuSeO Oxyselenides," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 5, no. 6, pp. 7830–7841, Jun. 2022, doi: 10.1021/acsaem.2c01375.
- [69] H. Wang et al., "Bi_{1-x}La_xCuSeO as New Tunable Full Solar Light Active Photocatalysts," *Sci Rep*, vol. 6, no. 1, p. 24620, Apr. 2016, doi: 10.1038/srep24620.
- [70] R. Liu et al., "BiCuSeO as state-of-the-art thermoelectric materials for energy conversion: from thin films to bulks," *Rare Metals*, vol. 37, no. 4, pp. 259–273, Apr. 2018, doi: 10.1007/s12598-018-1006-1.
- [71] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, "X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods," *Solid State Sci*, vol. 13, no. 1, pp. 251–256, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024.
- [72] T. He et al., "Boosting thermoelectric performance of BiCuSeO by improving carrier mobility through light element doping and introducing nanostructures," *J Alloys Compd*, vol. 831, p. 154755, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154755.
- [73] M. U. Farooq et al., "Cd-doping a facile approach for better thermoelectric transport properties of BiCuSeO oxyselenides," *RSC Adv*, vol. 6, no. 40, pp. 33789–33797, 2016, doi: 10.1039/C6RA01686C.
- [74] Q. Zhang et al., "Pressure Impact on the Crystal Structure, Optical, and Transport Properties in Layered Oxychalcogenides BiCu Ch O (Ch = S, Se)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 28, pp. 15929–15936, Jul. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b04996.
- [75] S. K. Saha, "Exploring the origin of ultralow thermal conductivity in layered BiOCuSe," *Phys Rev B*, vol. 92, no. 4, p. 041202, Jul. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.041202.

- [76] B. M. Palve, V. S. Kadam, C. V. Jagtap, S. R. Jadkar, and H. M. Pathan, "A simple chemical route to synthesis the CuSe and CuS counter electrodes for titanium oxide based quantum dot solar cells," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 19, pp. 14394–14401, Oct. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7300-0.
- [77] T. Selvamani, S. Anandan, L. Granone, D. W. Bahnemann, and M. Ashokkumar, "Phase-controlled synthesis of bismuth oxide polymorphs for photocatalytic applications," *Mater Chem Front*, vol. 2, no. 9, pp. 1664–1673, 2018, doi: 10.1039/C8QM00221E.
- [78] S. K. Saha, "Exploring the origin of ultralow thermal conductivity in layered BiOCuSe," *Phys Rev B*, vol. 92, no. 4, p. 041202, Jul. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.041202.
- [79] C. Díaz-Guerra, P. Almodóvar, M. Camacho-López, S. Camacho-López, and J. Piqueras, "Formation of β -Bi₂O₃ and δ -Bi₂O₃ during laser irradiation of Bi films studied in-situ by spatially resolved Raman spectroscopy," *J Alloys Compd*, vol. 723, pp. 520–526, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.263.
- [80] Y.-Y. Lv et al., "Non-hydrostatic pressure-dependent structural and transport properties of BiCuSeO and BiCuSO single crystals," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 33, no. 10, p. 105702, Mar. 2021, doi: 10.1088/1361-648X/abd11a.
- [81] R. Viennois et al., "Lattice Dynamics Study of Thermoelectric Oxychalcogenide BiCuChO (Ch = Se, S)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 26, pp. 16046–16057, Jul. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b04806.
- [82] M. Y. Toriyama, J. Qu, G. J. Snyder, and P. Gorai, "Defect chemistry and doping of BiCuSeO," *J Mater Chem A Mater*, vol. 9, no. 36, pp. 20685–20694, 2021, doi: 10.1039/D1TA05112A.
- [83] M. Samanta, S. N. Guin, and K. Biswas, "Ultrathin few layer oxychalcogenide BiCuSeO nanosheets," *Inorg Chem Front*, vol. 4, no. 1, pp. 84–90, 2017, doi: 10.1039/C6QI00435K.
- [84] H. Hiramatsu, H. Yanagi, T. Kamiya, K. Ueda, M. Hirano, and H. Hosono, "Crystal Structures, Optoelectronic Properties, and Electronic Structures of Layered Oxychalcogenides M CuO Ch (M = Bi, La; Ch = S, Se, Te): Effects of Electronic Configurations of M 3+ Ions," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 1, pp. 326–334, Jan. 2008, doi: 10.1021/cm702303r.
- [85] A. P. Richard, J. A. Russell, A. Zakutayev, L. N. Zakharov, D. A. Keszler, and J. Tate, "Synthesis, structure, and optical properties of BiCuOCh (Ch=S, Se, and Te)," *J Solid State Chem*, vol. 187, pp. 15–19, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2011.11.013.
- [86] E. S. Stampler, W. C. Sheets, M. I. Bertoni, W. Prellier, T. O. Mason, and K. R. Poeppelmeier, "Temperature Driven Reactant Solubilization Synthesis of BiCuOSe," *Inorg Chem*, vol. 47, no. 21, pp. 10009–10016, Nov. 2008, doi: 10.1021/ic801267m.
- [87] J. Ding, B. Xu, Y. Lin, C. Nan, and W. Liu, "Lattice vibration modes of the layered material BiCuSeO and first principles study of its thermoelectric properties," *New J Phys*, vol. 17, no. 8, p. 083012, Aug. 2015, doi: 10.1088/1367-2630/17/8/083012.
- [88] S. Sallis et al., "Role of lone pair electrons in determining the optoelectronic properties of BiCuOSe," *Phys Rev B*, vol. 85, no. 8, p. 085207, Feb. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.085207.
- [89] S. Sallis et al., "Role of lone pair electrons in determining the optoelectronic properties of BiCuOSe," *Phys Rev B*, vol. 85, no. 8, p. 085207, Feb. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.085207.

- [90] A. Zakutayev, P. F. Newhouse, R. Kykyneshi, P. A. Hersh, D. A. Keszler, and J. Tate, "Pulsed laser deposition of BiCuOSe thin films," *Applied Physics A*, vol. 102, no. 2, pp. 485–492, Feb. 2011, doi: 10.1007/s00339-010-5946-z.
- [91] O. Rademacher, H. Göbel, M. Ruck, and H. Oppermann, "Crystal structure of dibismuth selenium pentoxide, Bi₂SeO₅," *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, vol. 216, no. 1–4, pp. 29–30, Apr. 2001, doi: 10.1524/ncrs.2001.216.14.29.
- [92] S. Liang, J. Wang, X. Wu, S. Zhu, and L. Wu, "Phase transformation synthesis of a new Bi₂SeO₅ flower-like microsphere for efficiently photocatalytic degradation of organic pollutants," *Catal Today*, vol. 327, pp. 357–365, May 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.03.021.
- [93] Y. Yang et al., "Examining the potential of BiCuSeO thin films for photoelectrochemical water splitting," *Thin Solid Films*, vol. 708, p. 138101, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.138101.
- [94] Burton K, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 243, no. 866, pp. 299–358, Jun. 1951, doi: 10.1098/rsta.1951.0006.
- [95] J. E. Prieto and I. Markov, "Stranski–Krastanov mechanism of growth and the effect of misfit sign on quantum dots nucleation," *Surf Sci*, vol. 664, pp. 172–184, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.susc.2017.05.018.
- [96] K. Park, D. H. Kim, H. Y. Hong, G. W. Jung, and J. W. Pi, "Influence of Ba²⁺ doping on the thermoelectric properties of BiCuSeO fabricated by spark plasma sintering," *Ceram Int*, vol. 45, no. 7, pp. 9604–9610, May 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.190.
- [97] A. Zakutayev, P. F. Newhouse, R. Kykyneshi, P. A. Hersh, D. A. Keszler, and J. Tate, "Pulsed laser deposition of BiCuOSe thin films," *Applied Physics A*, vol. 102, no. 2, pp. 485–492, Feb. 2011, doi: 10.1007/s00339-010-5946-z.
- [98] K. Samanta, P. Bhattacharya, and R. S. Katiyar, "Raman scattering studies of p-type Sb-doped ZnO thin films," *J Appl Phys*, vol. 108, no. 11, Dec. 2010, doi: 10.1063/1.3516493.
- [99] *Materials Science of Thin Films*. Elsevier, 2002. doi: 10.1016/B978-0-12-524975-1.X5000-9.
- [100] *Methods of Surface Analysis*. Elsevier, 1975. doi: 10.1016/C2009-0-07448-0.
- [101] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh, Eds., *Handbook of Spectroscopy*. Wiley, 2003. doi: 10.1002/3527602305.
- [102] C. S. S. R. Kumar, Ed., *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. doi: 10.1007/978-3-642-20620-7.