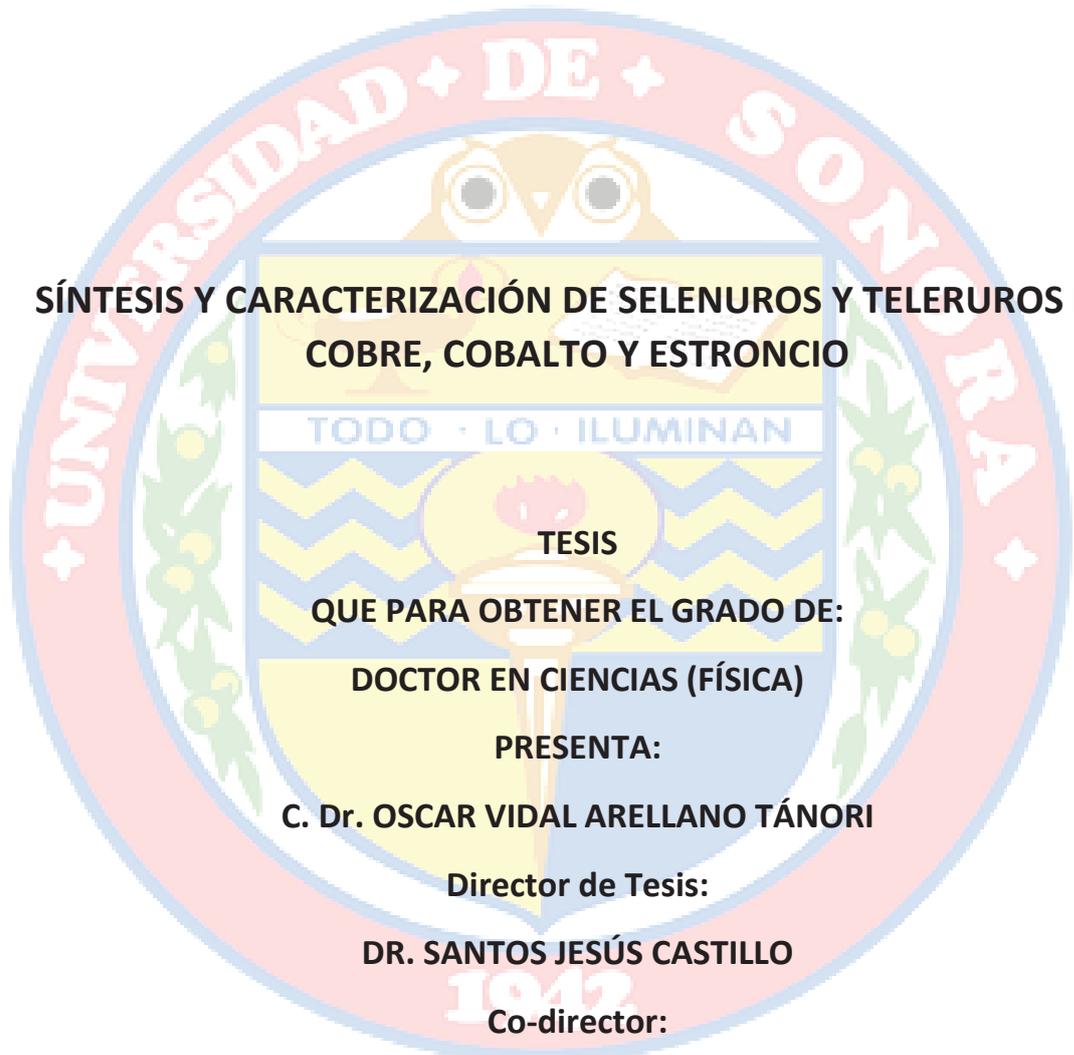


UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SELENUROS Y TELERUROS DE
COBRE, COBALTO Y ESTRONCIO**

TODOS · LO · ILUMINAN

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

C. Dr. OSCAR VIDAL ARELLANO TÁNORI

Director de Tesis:

DR. SANTOS JESÚS CASTILLO

Co-director:

DR. RAMÓN OCHOA LANDÍN

**“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”**

HERMOSILLO, SONORA

ENERO 2014

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

DEDICATORIA

Esta Tesis se la dedico a mi **DIOS** y **SAN JUDAS TADEO**, que supieron guiarme por el buen camino, darme fuerzas para seguir adelante y no desmayar en los problemas que se presentaban, enseñándome a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento.

A **OSKAR EMILIO**, mi pequeño gran escudero, mi motor para seguir adelante, siempre estuvo acompañándome durante este trabajo, aguantando largas horas en el laboratorio y universidad, **TE AMO**.

A mi esposa **ERIKA LISBETH**, por su paciencia y comprensión, preferiste sacrificar tu tiempo para que yo pudiera cumplir con el mío. Por tu bondad y sacrificio me inspiraste a ser mejor para tí, ahora puedo decir que esta tesis lleva mucho de tí, gracias por estar siempre a mi lado. **TE AMO**.

A mi mamá, **ESTELA**, con todo mi cariño y mi amor que hizo todo en la vida para que yo pudiera lograr mis sueños, por motivarme y darme la mano cuando sentía que el camino se terminaba, ahora me toca regresar un poquito de todo lo inmenso que me has otorgado. A ti mamá por siempre mi corazón y mi agradecimiento. **TE AMO MAMÁ**.

A mi padre, **JAIME OSCAR**, el cual al haberlo perdido a temprana edad y que no esté físicamente con nosotros, sé que desde el cielo siempre me cuida y me guía para que todo salga bien. **TE RECUERDO CON AMOR Y CARIÑO**.

A mis hermanos **CARLOS** y **JULIO**, personas importantes en mi vida, que siempre estuvieron listas para brindarme toda su ayuda. Con todo mi cariño está tesis se las dedico a ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Al **DR. SANTOS JESÚS CASTILLO** y a su apreciable esposa **ROSALVA MANZO**, quienes me entregaron a través de su conocimiento y dedicación las herramientas para preparar este camino hacia el mundo de la investigación científica y que marcarán un importante precedente en mi formación, gracias también por su amistad sincera, apoyo, y sobre todo gracias por confiar en mí para la realización y conclusión de este trabajo.

A la **DRA. MILKA ACOSTA**, que me acompañó durante el largo camino, brindándome siempre su orientación con profesionalismo ético en la adquisición de conocimientos. Gracias también por su valiosa amistad.

Al **DR. MARIO FLORES ACOSTA**, por su apoyo, amistad, sugerencias y contribuciones para este trabajo de Tesis.

Al **DR. RAMÓN OCHOA LANDÍN**, quien me ha orientado en todo momento en la realización de este trabajo, gracias por su disponibilidad, paciencia y amistad.

Al **DR. FRANCISCO ESPINOZA**, gracias por revisar y aceptar colaborar en la conclusión de este trabajo. Muchas gracias por su apoyo.

A la **DRA. MARÍA ELENA ZAYÁS**, que nutrió con su información y enseñanzas en el área de los semiconductores este trabajo de investigación, también quiero darle las gracias por su valiosa amistad.

Al **DR. RAMÓN ÍÑIGUEZ**, a la **DRA. JUDITH TÁNORI** y el **DR. AMIR MALDONADO**, por apoyarme con las mediciones correspondientes del microscopio electrónico de transmisión, así como su valiosa amistad. Sé que siempre contaré con Ustedes.

Al **ING. ROBERTO MORA**, por apoyarme en la realización de los estudios correspondientes a XPS, y también por su amistad. Gracias.

Quiero agradecer a mis compañeros estudiantes del grupo de semiconductores, **TEMIS, HORACIO**, al maestro **GODOY, EDUARDO CHÁVEZ** y **KEREN**, por contagiarme con su optimismo.

Quiero agradecer a todas aquellas personas y familias que, de alguna forma, son parte de su culminación y que nos apoyaron a Erika, Emilio y a Mí. Mi gran sincero agradecimiento hacia las familias **ZUBIETA LÓPEZ, GONZÁLEZ ZUBIETA** y **BURROLA ZUBIETA, ARELLANO SOBERANES, ARELLANO QUÍÑONEZ** y a **ALAYN**.

Mil palabras no bastarían para agradecerles a todos su apoyo, su comprensión y sus consejos en los momentos difíciles. A todos, espero no defraudarlos y contar siempre con su valioso apoyo, sincero e incondicional.

ÍNDICE

	Pág.
Introducción	1
Aspectos teóricos	6
Técnicas de caracterización	6
Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier	6
Espectroscopia Raman	9
Microscopia electrónica de transmisión	13
Difracción de electrones	15
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	18
Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS)	25
Materiales y métodos	29
Síntesis de telururos y selenuros.	29
Resultados y discusión	31
Selenuro de cobre	31
Telururo de cobre	39
Selenuro de cobalto	47
Telururo de cobalto	53
Selenuro de estroncio	59
Telururo de estroncio	63
Conclusiones	69
Trabajos futuros	72
Bibliografía	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectrofotómetro FTIR de un solo haz.	9
Figura 2. Esquema de un espectroscopio Raman. Un monocromador doble provee la resolución necesaria y limita la dispersión de la luz de la línea Rayleigh. G indica las redes, M los espejos y S las rendijas.	12
Figura 3. Índices de Miller de las direcciones más importantes del cubo.	14
Figura 4. Patrón de difracción de un monocristal.	17
Figura 5. Patrón de difracción de anillos proveniente de una muestra policristalina de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.	17
Figura 6. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de UV-Vis.	28
Figura 7. Espectro de absorción para la muestra selenuro de cobre, con recuadros que muestran los valores correspondientes para el bandgap directo e indirecto, estos valores son 2.79 y 1.36 eV respectivamente.	32
Figura 8. Espectro de FTIR correspondiente al compuesto selenuro de cobre.	33
Figura 9. Espectro Raman de la muestra selenuro de cobre, se indican las frecuencias que se han identificado en referencias.	34
Figura 10. Espectro de XPS para el compuesto selenuro de cobre, y un recuadro que muestra una energía de enlace característica correspondiente al selenio 3d.	35
Figura 11. Micrografía tomada por TEM de la muestra selenuro de cobre, se puede observar que las partículas son totalmente indistinguibles, escala indicada de 200 nm.	36
Figura 12. Distancias interplanares del compuesto selenuro de cobre, estas distancias son características de una estructura cristalina ortorrómbica, escala indicada de 10 nm.	37
Figura 13. Patrón de difracción electrónica correspondiente al selenuro de cobre.	38

Figura 14. Análisis cuantitativo mediante EDS de la muestra selenuro de cobre.	38
Figura 15. Espectro de absorción para la muestra telururo de cobre. La figura muestra los valores correspondientes para el bandgap directo e indirecto, estos valores son 3.01 eV y 2.91 respectivamente.	40
Figura 16. Espectro de FTIR correspondiente al compuesto telururo de cobre.	41
Figura 17. Espectro Raman de la muestra telururo de cobre, se indican las frecuencias que se han identificado en referencias.	42
Figura 18. Espectro de XPS para el compuesto telururo de cobre, en el recuadro se muestra dos energías de enlace característica correspondiente al telurio Te 3d3 y Te 3d5.	43
Figura 19. Micrografía tomada por TEM de la muestra telururo de cobre, se puede observar que es una nano-oruga, la escala indicada es de 200 nm.	44
Figura 20. Distancias interplanares del compuesto telururo de cobre, estas distancias son características de una estructura cristalina ortorrómbica, escala indicada de 10 nm.	45
Figura 21. Patrón de difracción electrónica correspondiente al telururo de cobre.	46
Figura 22. Análisis cuantitativo mediante EDS de la muestra telururo de cobre.	46
Figura 23. Espectro de absorción para la muestra selenuro de cobalto. La figura muestra los valores correspondientes para el bandgap directo e indirecto, estos valores son 3.01 eV y 2.91 respectivamente.	47
Figura 24. Espectro de FTIR correspondiente al compuesto selenuro de cobalto.	49
Figura 25. Espectro Raman de la muestra selenuro de cobalto, se indican las frecuencias que se han identificado en referencias.	49

Figura 26. Espectro de XPS para el compuesto selenuro de cobalto, en el recuadro se muestra dos energías de enlace características correspondiente al selenio Se 3p ₃ y Se 3d ₅ .	50
Figura 27. Micrografía tomada por TEM de la muestra selenuro de cobalto, se observa pequeñas aglomeraciones o agregados del compuesto, la escala indicada es de 200 nm.	51
Figura 28. Distancias interplanares del compuesto selenuro de cobalto, $d = 2.28 \text{ \AA}$ y $d = 1.94 \text{ \AA}$.	52
Figura 29. Patrón de difracción de electrones para la muestra selenuro de cobalto.	52
Figura 30. Espectro de absorción para la muestra telururo de cobalto. La figura muestra los valores correspondientes para el bandgap directo e indirecto, estos valores son 1.7 eV y 2.32 respectivamente.	53
Figura 31. Espectro de FTIR correspondiente al compuesto telururo de cobalto.	54
Figura 32. Espectro Raman de la muestra telururo de cobalto, se indican las frecuencias que se han identificado en referencias.	55
Figura 33. Espectro de XPS para el compuesto telururo de cobalto, en el recuadro se muestra dos energías de enlace características correspondiente al telurio Te 3d _{5/2} y Te 3d _{3/2} , y cobalto 2 p _{3/2} y 2 p _{1/2} .	56
Figura 34. Micrografía tomada por TEM de la muestra telururo de cobalto, se observa pequeñas aglomeraciones o agregados del compuesto, la escala indicada es de 100 nm.	57
Figura 35. Distancias interplanares del compuesto telururo de cobalto, $d = 3.28 \text{ \AA}$ y $d = 1.97 \text{ \AA}$.	58
Figura 36. Patrón de difracción de electrones para la muestra telururo de cobalto, se muestran los planos cristalográficos [001] y [220].	58
Figura 37. Espectro de UV-Vis, correspondiente al selenuro de estroncio, las bandas de energía correspondientes al bandgap directo e indirecto son 2.91 eV y 4.5 eV, respectivamente.	59
Figura 38. Espectro de FTIR para el compuesto selenuro de estroncio.	60

Figura 39. Micrografía del compuesto selenuro de estroncio, escala 100 nm.	61
Figura 40. Distancia interplanar del compuesto selenuro de estroncio, $d = 3.27 \text{ \AA}$.	62
Figura 41. Difracción de electrones correspondiente al compuesto selenuro de estroncio, el plano cristalográfico es [200].	62
Figura 42. Difracción de electrones correspondiente al compuesto selenuro de estroncio, el plano cristalográfico es [200].	63
Figura 43. Espectro de UV-Vis para la muestra telururo de estroncio, los valores de las energías del bandgap directo e indirecto se muestran en los recuadros, el bandgap directo tiene un valor de 3.3 eV y el indirecto de 1 eV.	64
Figura 44. Espectro de FTIR para la muestra telururo de estroncio.	65
Figura 45. Espectro Raman de la muestra selenuro de estroncio, se indican las frecuencias que se han identificado en referencias.	66
Figura 46. Micrografía tomada por TEM de la muestra telururo de estroncio, escala indicada 100 nm.	67
Figura 47. Distancias interplanares del compuesto telururo de estroncio.	67
Figura 48. Patrón de difracción de electrones para la muestra telururo de estroncio.	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Porcentaje en peso (%wt) de la muestra selenuro de cobre obtenidos mediante EDS.	39
Tabla 2. Porcentaje en peso (%wt) de la muestra telururo de cobre obtenidos mediante EDS.	47

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se desarrollan calcogenuros metálicos binarios, utilizando telurio y selenio, así como cobre, cobalto y estroncio como los elementos metálicos. Se investigan también las propiedades correspondientes de dichos calcogenuros metálicos. El estudiar este tipos de materiales cobra fuerza debido a la importancia de desarrollar dispositivos que sean amigables con el medio ambiente y que puedan ser utilizados para aplicaciones energéticas; estos calcogenuros han mostrado ser materiales baratos de obtener, no son tóxicos y tienen buenas propiedades físicas tanto como aplicaciones fotovoltaicas como termoeléctricas, esto se debe a que la energía de la banda prohibida se encuentra alrededor de 1 eV. Además cuentan con un alto coeficiente de absorción óptica en la zona visible del espectro solar, como también un alto coeficiente termoeléctrico y se pueden dopar fácilmente para conseguir que el material sea tipo n o tipo p, lo que resulta muy útil para la fabricación de dispositivos p-n.

En los últimos años, se ha ampliado el estudio de estos materiales a otras aplicaciones: como electrodos para la fotogeneración de hidrógeno en celdas fotoelectroquímicas.

Los semiconductores basados de calcogenuros han llamado la atención de la comunidad científica debido a sus múltiples aplicaciones en varios dispositivos de estado sólido tales como celdas solares, conductores superiónicos, fotodetectores, convertidores fototérmicos, electrodos electronegativos, etcétera ^[1], y sobre todo el bajo costo para sintetizarlos^[2]. Estos calcogenuros metálicos tienen una gran demanda por su simplicidad al momento de sintetizarlos^[3], y a su vez muestran una estructura compleja al momento de caracterizarlos por diversas técnicas experimentales debido a la diversidad de compuestos presentes en ellos^[4]. Por tal motivo, las propiedades de estos materiales dependen de su composición y morfología. Lo anterior se debe al tipo del método utilizado para sintetizarlos^[5], estos métodos usualmente demandan altas temperaturas, altas presiones, precursores tóxicos, y matrices especiales.

La síntesis de calcogenuros metálicos, es de suma importancia, debido a que ésta nos permite controlar la composición, propiedades, tamaño y la fase de estas sustancias para cualquier aplicación tecnológica. Existen varios métodos que han sido empleados para sintetizar calcogenuros de cobre, cobalto y estroncio^[4], algunos de estos métodos incluyen un calentamiento directo del metal y del calcogenuro o aleación en cuestión en un molino mecánico de alta energía; otro método para sintetizar calcogenuros metálicos es realizando una mezcla de ambos en amoníaco; también se ha reportado el uso del método solvotérmico para realizar la síntesis, así como la síntesis sonoquímica y deposición por baño químico.

El compuesto telururo de cobre ha sido sintetizado de diferentes maneras, Kumar et al.^[6], sintetizaron esta sustancia utilizando el método de la celda electroquímica de dos electrodos, en la cual un electrolito acuoso es preparado a 0.2 M de CuSO_4 y 0.095 M de TeO_2 , disuelto en pequeñas gotas de H_2SO_4 , ajustando el pH de la solución entre 3 y 4. Posteriormente se aplica un voltaje de 0.83 V entre los dos electrodos para obtener telururo de cobre. Dhasade et al.^[7], utilizan el mismo método, solo que en distintas proporciones, CuSO_4 (0.1 M), y Na_2TeO_3 (0.005 M), y posteriormente utilizan etanolamina como agente acomplejante, la solución se prepara en agua destilada. A diferencia de Kumar et al., Dhasade utiliza tres electrodos.

Para llevar a cabo la síntesis de selenuro de cobre, Xing-Xing et al.^[8], utilizan polvos de alta pureza de cobre (99.99%) y selenio (99.95%), como los materiales de partida, éstos se pesan a la razón deseada y sellados en tubos de cuarzo al vacío a una presión menor de 10^{-3} Pa. Los tubos fueron colocados en un horno y calentados lentamente hasta los 1403 K a una razón de calentamiento de 2 K/min y se mantiene a esta temperatura por 10 horas, enfriando lentamente hasta los 1173 K y manteniendo de nuevo otras diez horas a la misma temperatura. Después se sumerge en agua salada fría. Otro método propuesto por Khomane^[9], es el de acomplejar ácido maleico con 10 ml (0.25 M) de sulfato de cobre deshidratado. El complejo se disuelve en exceso de amonio y toda la solución se diluye en 50 ml de agua destilada. Posteriormente se agregan 10 ml (0.25 M) de selenosulfato de

sodio. El pH se encuentra alrededor de los 8.5 ± 0.05 . Patidar y Saxena^[10], utilizan el método químico húmedo para obtener selenuro de cobre. En este proceso los polvos de cobre (99.99%) y selenio (99.99%) fueron colocados en un matraz con agua desionizada, etilenglicol e hidrato de hidracina (10:3:1) a una razón de 0.5. Esta solución se sometió a un reflujo a 80 °C por 24 h agitando fuertemente hasta que el precipitado tomará un color café oscuro, el precipitado fue centrifugado a 5000 rpm por 5 min y entonces lavado varias veces con etanol y agua destilada para remover el exceso de etilenglicol e hidrato de hidracina. Posteriormente el precipitado se seca a temperatura ambiente al vacío (10^{-2} Torr) para obtener finalmente un polvo fino. La razón se puede cambiar para obtener distintas fases de selenuro de cobre, tales como 0.25 para CuSe, 0.5 para Cu₃Se₂, de 0.5 a 2 para Cu_{2-x}Se y Cu₃Se₂ y de 2 para Cu_{2-x}Se, el sistema selenuro de cobre tiene una infinidad de fases y estequiometrias, esto se debe a los estados de oxidación del cobre (+1, +2, +3 y +4).

Nekooi et al.^[11], prepararon selenuro de cobalto por el método de microondas utilizando acetato de cobalto(II) (Co(Ac)₂·4H₂O) y selenito de sodio (Na₂SeO₃·5H₂O), como precursores, en un horno de microondas (MicroSynth, 1000 W, equipado con un agitador magnético y un sistema de reflujo). La mezcla resultante fue sonicada por 1 hora para obtener una mezcla homogénea. La mezcla fue centrifugada y el residuo fue lavado con agua destilada y secada al vacío a 80 °C. Liu et al.^[12], sintetizaron Selenuro de cobalto por la ruta hidrotérmica utilizando (Co(NO₃)₂·6H₂O (0.5 mmol) y Na₂SeO₃ (0.5 mmol), posteriormente se añadieron a un autoclave de Teflón forrado de acero inoxidable con capacidad de 25 ml, después se agregaron 18 ml de agua destilada y 2 ml de N₂H₄·H₂O al autoclave, y se agita la mezcla por 20 minutos a una temperatura de 140 °C por 24 h, una vez terminado el proceso de calentamiento se procede a enfriar a temperatura ambiente para posteriormente extraer un producto de color negro que es lavado con agua destilada y etanol por centrifugación, el producto final fue secado al vacío a 60 °C por 4 horas. Zhu et al.^[13], realizaron un procedimiento para obtener también selenuro de cobalto utilizando 1 gramo de carbón en polvo (Vulcan XC72R, Cabot

Corp.) disperso en 1 litro de agua deionizada (NCCLS Type 1, ultrapura, 18.2 MΩcm), después agregaron 50 ml de isopropanol para ayudar a la reacción, para posteriormente agregan lentamente 10.2 gramos de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99% de pureza) y 8.2 gramos de NaBH_4 (Sigma-Aldrich, 99% de pureza) y se agita por una hora, el precipitado se filtra y se lava dos veces con agua deionizada ultrapura y la mezcla es secada en un horno en una atmósfera de argón por 4 horas a 600 °C.

Li et al.^[14], han sintetizado telururo de cobalto utilizando polvo de telurio (0.75 mmol) disuelto en 2.5 ml de ácido nítrico condensado y en 5 ml de etilenglicol para formar una solución de telurio. La solución de telurio se agrega en una mezcla de etilenglicol y ácido oleico (razón 5/3), posteriormente se agregan 0.75 mmol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la mezcla se agita a temperatura ambiente. La mezcla se coloca en un autoclave de Teflón de 60 ml y se sella para después mantenerla a 200 °C por 24 horas; se deja enfriar a temperatura ambiente, el precipitado obtenido se lava varias veces con etanol para después secar al vacío a 60 °C por 5 horas. Xu et al.^[15], han reportado la síntesis de telururo de cobalto utilizando productos químicos de grado reactivos analíticos obtenidos a partir de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación, utilizaron un sustrato de cobre de 1cm x 2cm (99.5%) que sirve como el electrodo de trabajo en un sistema de electrodeposición de tres electrodos y una placa de titanio de 5.0 x 3.5 cm que sirve como contra electrodo.

Antes de la electrodeposición, los sustratos se pulieron mecánicamente, se enjuagaron con agua destilada y se sumergieron en una solución acuosa de ácido clorhídrico (10%) por 60 segundos para eliminar el óxido, y de nueva cuenta se vuelve a enjuagar con agua destilada. El electrolito se compone de 0.1 M de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1 M de H_3BO_3 , y 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$. La técnica galvanostática se lleva a cabo controlando la corriente.

En este trabajo, se desarrolla un nuevo método para sintetizar selenuros y telururos de cobre, cobalto y estroncio, este procedimiento fue reportado por Castillo et al.^[16], y desarrolla un proceso de intercambio iónico entre dichos compuestos; además es una nueva metodología que evita el uso de reactivos

nocivos para el medio ambiente. Por otra parte cabe mencionar que este método es muy sencillo y se puede realizar con instrumentos y materiales que se encuentran en un laboratorio de química básico. Se realizaron también las caracterizaciones necesarias para catalogar y concluir que realmente se obtuvieron los semiconductores deseados, se realizaron estudios de ultravioleta visible (UV-Vis), de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia de electrones de rayos X y microscopia electrónica de transmisión (TEM).

ASPECTOS TEÓRICOS

Técnicas de caracterización

La caracterización de los materiales presentados en este trabajo se lleva a cabo a diferentes niveles. Algunos métodos de caracterización se utilizan para estudiar los tamaños, formas, y la morfología de la estructura, mientras que otros se utilizan para obtener una información estructural detallada, incluyendo la estructura cristalina, microestructura, la estructura nivel atómico, así como su estructura electrónica. Varias técnicas, como la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), proporcionan información acerca de la estructura electrónica de los nanomateriales. La Microscopía electrónica de transmisión (TEM) se emplea no sólo para determinar el tamaño de un nanomaterial, sino también la forma y la estructura cristalina de éste; también es muy útil para elucidar la composición y estructura electrónica a través de técnicas in situ tales como la difracción de electrones. Además, las técnicas tales como la espectroscopia Raman, Ultravioleta Visible y la espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) son invaluableles cuando se utilizan con otras técnicas de caracterización.

A continuación, se explican los fundamentos de las técnicas experimentales utilizadas en el presente trabajo, así como los modelos utilizados, y la descripción de cada una de ellas. Esto es importante porque nos permite comprender los procesos físicos y químicos involucrados, así como los que tienen lugar en cada instrumento.

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

La espectroscopia (FTIR), es una técnica fundamentada en el análisis de las vibraciones moleculares. El principio de esta técnica se basa en entender el movimiento armónico simple. El análisis espectral por medio del infrarrojo revela la estructura de los átomos y la distancia que media entre ellos.

Imagine dos esferas, o masas, conectadas por medio de un resorte, una vez puestas en movimiento, las esferas comienzan a oscilar o vibrar a lo largo del resorte a una frecuencia que dependerá de las masas de las esferas y de la rigidez del resorte. Una esfera de masa pequeña se moverá con mayor facilidad que otra de masa mayor, por lo tanto, las masas más pequeñas oscilan a mayor frecuencia que las masas más grandes. Un resorte sumamente rígido es difícilmente deformable y rápidamente retorna a su forma original cuando se deja de aplicar la fuerza deformante. Por otro lado, un resorte débil se deforma fácilmente y demora mucho tiempo en volver a su forma original, de ahí que un resorte más rígido oscilará a mayor frecuencia que uno débil. Este modelo de esfera-resorte puede ser utilizado en moléculas donde los átomos juegan el papel de esferas y los enlaces representan los resortes. Cada átomo tiene una masa diferente y los enlaces simples, dobles o triples poseen distinta rigidez, por lo que cada combinación de átomos y enlaces posee su propia frecuencia armónica característica.

Cuando un objeto vibra a una cierta frecuencia y encuentra otra vibración de exactamente la misma frecuencia, el oscilador absorberá esa energía. A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, todos los pequeños osciladores armónicos simples que constituyen una molécula se encuentran en vigorosa vibración. La frecuencia de estas moléculas en vibración coinciden con la región del infrarrojo, de modo que si irradiamos una molécula en vibración con luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de los distintos osciladores armónicos que constituyen dicha molécula. Cuando la luz es absorbida, los pequeños osciladores de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero dado que han absorbido la energía de la luz, tendrán una amplitud de vibración más grande. Esto significa que los resortes se estirarán más que antes de absorber la luz. La luz que no fue absorbida por ninguno de los osciladores de la molécula, es transmitida desde la muestra a un detector y posteriormente a una computadora que analizará y determinará las frecuencias que fueron absorbidas.

Antes, sólo era posible obtener buena información irradiando la molécula con una sola frecuencia IR por vez. Esto llevaba mucho tiempo porque existe una gran cantidad de frecuencias, y debían realizarse muchos barridos para obtener un buen espectro, pero ahora, utilizando el algoritmo de la transformada de Fourier, puede irradiarse una molécula con cada frecuencia de luz IR a la vez y así obtener un espectro perfecto en sólo cuestión de minutos. Casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistemas de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo.

La espectroscopia IR es una técnica analítica sumamente simple, sólo se necesita disponer del material a analizar de algún modo tal que pueda ser introducido en el espectrómetro infrarrojo. Esto se logra generalmente extendiendo una película sobre un disco de cloruro de sodio o pulverizando el material con bromuro de potasio (también se han utilizado otros haluros de metales alcalinos) y haciendo luego una pastilla compacta, esta técnica es la más popular. Las sales de haluros alcalinos tiene la propiedad de fluir en frío por lo cual cuando se presiona suficientemente este material finamente pulverizado presenta propiedades transparentes o translúcidas como el vidrio. Al usar esta técnica, se mezclan a fondo un miligramo o menos de la muestra, finamente pulverizada, con aproximadamente 100 mg de polvo de bromuro de potasio (KBr) deseado. La mezcla se puede realizar con un mortero y su pistilo, o mejor, en un pequeño molino de bolas. Posteriormente se presiona la mezcla en un troquel especial entre 700 y 1000 kg/cm² hasta obtener un disco transparente. Se obtienen mejores resultados si el disco se prepara en vacío para eliminar el aire ocluido. A continuación el disco se coloca en la trayectoria del haz del instrumento para su examen espectroscópico. Los espectros resultantes presentan, a menudo, bandas a 3450 y 1640 cm⁻¹ debidas a la humedad absorbida. Se emplean estas sales porque son invisibles a la radiación IR.

Los espectros son a menudo complicados y rara vez se puede asignar cada banda de una molécula a grupos específicos. Únicamente en las moléculas más simples se pueden asignar todas las bandas con movimientos atómicos

específicos. Sin embargo, un conocimiento incompleto de los espectros no disminuye su utilidad para realizar análisis cuantitativos y cualitativos. La espectroscopia infrarroja, en combinación con la espectroscopia Raman, forma la base del análisis químico cualitativo contemporáneo, y de la identificación de la estructura molecular de compuestos y mezclas desconocidas. En la figura 1 se muestra un esquema de las componentes de un espectrofotómetro de FTIR.

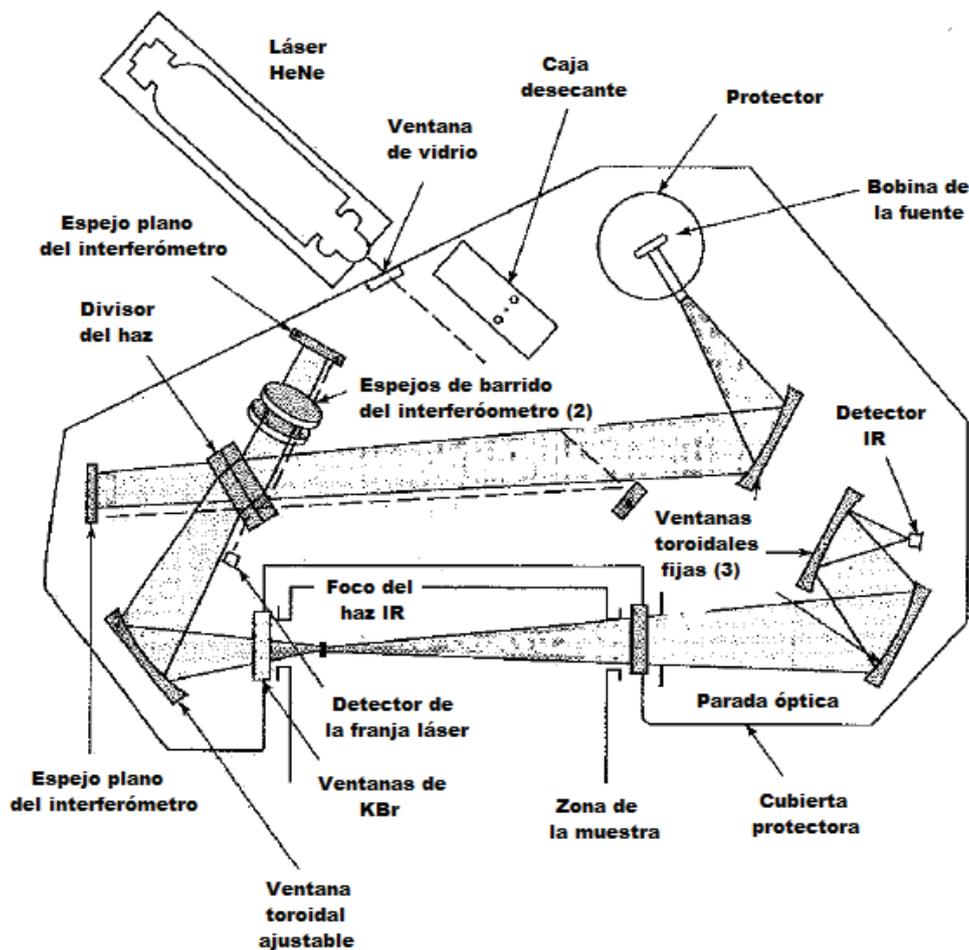


Figura 1. Espectrofotómetro FTIR de un solo haz.

Espectroscopia Raman

Un espectroscopio Raman opera de modo similar al espectrómetro de fluorescencia, pero con radiación de alta intensidad. Los espectros se representan

como la intensidad de la luz reemitida, dispersada, frente a la energía en cm^{-1} , aunque los resultados de los espectros Raman provienen de las vibraciones moleculares a frecuencias infrarrojas, el espectro se obtiene con luz visible. Las muestras para espectroscopia Raman, pueden ser, esencialmente, de cualquier material. Las propiedades espectrales se pueden medir en sólidos, láminas de líquido, soluciones a granel, o muestras de gas, con la forma o grosor ajustado para conseguir una respuesta espectral en el nivel deseado de medida. La espectroscopia Raman, donde la luz visible se utiliza para excitar a las moléculas de la muestra, tiene requerimientos similares a los necesarios en la absorción óptica y la espectroscopia por fluorescencia. La geometría de los instrumentos Raman es similar a la de un espectroscopio de luminiscencia. La mayor diferencia estriba en que la fuente de luz, generalmente láser, es intensa y se puede dirigir o enfocar hacia un pequeño punto de la muestra. Se puede colocar un líquido en un capilar de cristal, un sólido se puede colocar directamente en el haz, y un gas puede colocarse en un contenedor de cristal. Sin embargo el mayor problema aparece si el haz de luz intenso calienta la muestra (un problema para muestras coloreadas). Los líquidos pueden hervir, los sólidos se pueden vaporizar y los gases pueden aumentar su presión o expandirse, dependiendo del contenedor. El problema del calentamiento se puede superar distribuyendo la luz sobre una gran cantidad de muestra.

Para catalogar los espectros vibracionales en determinaciones cualitativas, es suficiente con etiquetar las bandas individuales como fuerte (baja %T), moderado o débil (alta %T), abreviados como f, m, y d respectivamente. Sin embargo estas medidas imprecisas no son utilizables cuando se realiza un análisis cuantitativo mediante espectroscopias Raman o infrarroja. Se necesitan las medidas de las absorbancias molares (o sus equivalentes) y se deben realizar pruebas con patrones. Para alcanzar la máxima sensibilidad, generalmente las bandas que absorben más fuertemente en IR o que emiten más fuertemente en Raman son las seleccionadas para utilizarlas en las medidas. Otras bandas menos intensas se utilizarían si hubiese interferencias espectrales de las bandas vibracionales de

cualquier disolvente o de otro componente presente. Consecuentemente, el análisis tendría menor sensibilidad.

Esto significa que las dos diferentes espectroscopias se complementan una a la otra en los análisis basados en vibraciones moleculares. Merece la pena ver más detenidamente los orígenes de las magnitudes de la absorción IR y la emisión Raman para decidir si tomamos una u otra para el análisis cuantitativo de sustancias o disolventes específicos.

La utilización hoy en día de transformadas de Fourier y los instrumentos multicanal CCD, con sus capacidades para determinaciones sensibles y para colección rápida de datos, han hecho fiable la Microscopia Raman IR y Raman. Micro se refiere a la región iluminada, no al tamaño del espectroscopio. Experimentalmente, la fuente espectral se enfoca a través de un microscopio dentro de una muestra, la luz reflejada en un punto de tamaño de un submilímetro se recoge en la misma óptica, grabándose los espectros. Si el haz incidente se dirige a través de una muestra, los espectros IR y Raman se pueden utilizar tanto como otras técnicas de imagen espectral microscópicas para monitorizar cambios en la composición y ver los agujeros en película o localizar impurezas.

Como ya se mencionó anteriormente, un instrumento Raman es similar a un sencillo espectroscopio de fluorescencia de haz simple, las diferencias son la fuente de luz, que es más intensa, y el monocromador, que debe ser de muy alta calidad debido a que las intensidades de las bandas Raman son muy pequeñas (10^{-5} - 10^{-6} de la luz dispersada). Si el monocromador no es de alta calidad, entonces, entre otros efectos, la luz dispersada puede causar mucho ruido de fondo en un amplio intervalo de longitudes de onda. Comúnmente, para óptica convencional se utiliza un monocromador doble. Tal monocromador equivale a tomar la luz saliente de un monocromador para introducirla en otro. Como consecuencia, un monocromador posee dos rendijas con una rendija en el paso de luz entre ellos. La luz láser ilumina la muestra con un ángulo de 90° a partir del eje del monocromador. La luz, cuando se encuentra en la región visible, se detecta con un fotomultiplicador sensible de

bajo ruido. El monocromador examina la longitud de onda y, junto con un registro gráfico, recoge los espectros.

Los instrumentos Raman más modernos utilizan ópticas de volumen holográfico para prevenir la dispersión Rayleigh, y tienen un amplio uso debido a su simplicidad cuando la resolución es tan alta que no se necesita un monocromador doble. Los instrumentos de transformadas de Fourier para Raman se han desarrollado para usarse como excitación en la zona cercana al infrarrojo; de forma parecida ocurre con los instrumentos de infrarrojos FT. La luz cercana al infrarrojo no excita la fluorescencia interferente, ni fotoliza las muestras más inestables. En la figura 2 se presenta el esquema de un espectroscopio Raman.

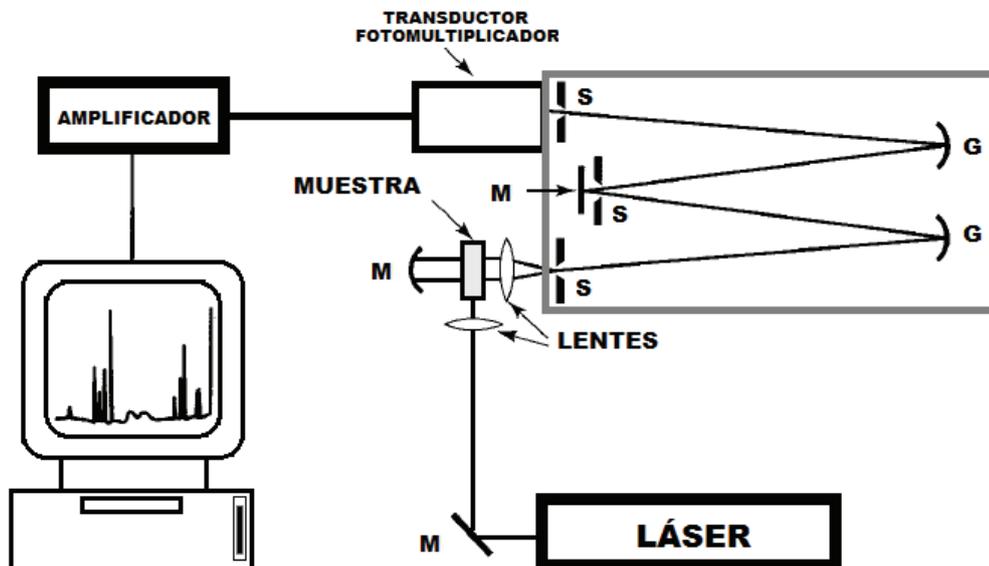


Figura 2. Esquema de un espectroscopio Raman. Un monocromador doble provee la resolución necesaria y limita la dispersión de la luz de la línea Rayleigh. G indica las redes, M los espejos y S las rendijas.

Microscopia electrónica de transmisión

La imagen que se obtiene en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) está formada por un haz de electrones que atraviesa una probeta, en este instrumento se observan detalles de la microestructura interna del material, así como los contrastes de la imagen que se consiguen por diferencias del haz difractado o dispersado por varios elementos de la microestructura o defecto. Teniendo en cuenta que los materiales sólidos absorben los haces de electrones, la probeta se debe preparar de forma muy delgada para asegurar, así la transmisión del haz incidente a través de ella. El haz transmitido se proyecta en una pantalla fluorescente o película fotográfica a fin de conseguir la imagen. Se logran aproximadamente 1 000 000 de aumentos.

Idealmente debería ser posible interpretar cualquier imagen de microscopía electrónica directamente de la correspondiente microestructura de la muestra. Sin embargo, el contraste de estas imágenes es producido por varios mecanismos diferentes y depende críticamente de las condiciones de operación del microscopio, así como de la orientación de la muestra con respecto al haz y el desenfoque de la lente objetiva utilizado para tomarla. Por lo tanto una interpretación completa no es fácil. La información con la cual se forma la imagen de la muestra, o su patrón de difracción, en la pantalla del microscopio electrónico de transmisión es aquella que llevan los haces transmitidos y difractados. Los procesos que ocurren cuando el haz electrónico interactúa como la muestra son tan complejos, que es necesario hacer algunas simplificaciones al tratarlos matemáticamente. La primera simplificación está en la llamada Teoría Cinemática de la Difracción Electrónica. Sin embargo, la principal restricción de esta teoría es la no consideración de la interacción existente entre el haz y los haces difractados, restricción que desaparece en la teoría dinámica de la difracción electrónica. El propósito de esta sección es mostrar, de la forma más simple posible, cómo a partir de los resultados de estas teorías se interpretan ciertos contrastes observados en las imágenes de la microscopía electrónica de transmisión. Antes de pasar a la descripción de estas

teorías, hagamos un breve resumen de los conceptos de física del estado sólido, que necesitamos como base para su complemento entendimiento.

El estudio de los cristales presenta la necesidad de utilizar símbolos convencionales para describir la orientación de éstos en el espacio. Así, para identificar en un cristal los planos y direcciones cristalográficas de interés, se utilizan los llamados índices de Miller, los cuales no son más que números enteros simples. Las direcciones se denotan por $[uvw]$ y los planos por (hkl) , ambos referidos a un sistema de coordenadas fijo. En la figura 3 se muestran los índices de Miller de las direcciones más importantes de una celda cúbica.

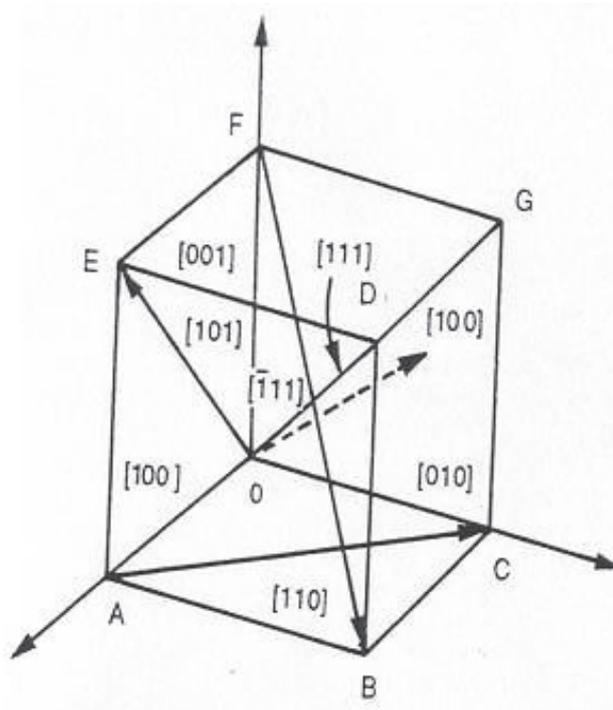


Figura 3. Índices de Miller de las direcciones más importantes del cubo.

Una regla general para calcular los índices de Miller de una dirección dada es la siguiente:

- Trazar un vector desde el origen del sistema de coordenadas paralelo a la dirección, cuyos índices se desean conocer.

- Hacer la magnitud del vector tal, que sus componentes sobre los tres ejes del sistema de coordenadas tengan longitudes que sean números enteros simples. Estos números son los más pequeños que dan la dirección deseada. Por ejemplo, la diagonal del cubo representa la dirección [111]. De esta forma se nota que [111] y [222] representan la misma dirección en el espacio, pero, por convención, los índices de Miller de esta dirección son [111]. En la figura 3 se presenta la celda unitaria cúbica simple mostrando los índices de Miller de sus direcciones cristalográficas más importantes.

Los índices de Miller para planos cristalográficos se obtienen de la intersección que forman los planos con los ejes coordenados, pero en este caso éstos son proporcionales no a los números que denotan la intersección, sino a sus recíprocos. Por lo tanto, los índices de Miller para los planos son los números más pequeños que tengan la misma relación que estos recíprocos.

Difracción de electrones

Louis de Broglie había supuesto que los electrones se comportan como ondas; en la difracción de electrones se usan electrones de alta energía (de aproximadamente de 100 000 a 400 000 eV). Estos electrones se difractan en muestras de materiales transparentes a los electrones. El haz de electrones que sale de la muestra se usa también para formar una imagen de la misma. Es así que la microscopía electrónica de transmisión y la difracción de electrones se usan para obtener imágenes de características microestructurales y para determinar estructuras cristalinas.

Un electrón de 100 00 eV tiene una longitud de onda aproximada de 0.004 nm, esta longitud tan ultracorta de los electrones de alta energía permite que un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) produzca en forma simultánea la imagen de la microestructura a una escala muy pequeña. Si la muestra es demasiado gruesa, los electrones no pueden atravesarla, y no se

observará una imagen o un patrón de difracción. En consecuencia, en la microscopía electrónica de transmisión y en la difracción de electrones, se debe preparar la muestra de forma tal que partes de ella sean transparentes a los electrones.

Otra ventaja del empleo de un TEM es la alta resolución espacial. Al usarlo es posible determinar diferencias entre regiones cristalinas y amorfas, y regiones cristalinas a escalas de longitud muy pequeñas (aproximadamente de 1 a 10 nm).

Algunas desventajas del TEM son:

- La preparación de muestras que sean casi transparentes al haz de electrones ocupa tiempo.
- Se requiere mucho tiempo y destreza para analizar los datos obtenidos de una muestra delgada y tridimensional, pero que se representa en una imagen bidimensional y el patrón de difracción.
- Sólo se examina un volumen muy pequeño de la muestra.
- El equipo es relativamente costoso y requiere de mucho cuidado en su uso.

En general, la microscopía electrónica de transmisión se ha vuelto un método de investigación muy usado y aceptado, para analizar propiedades microestructurales a escalas nanométricas.

Supongamos que un haz de electrones incide perpendicularmente sobre la superficie de la muestra y que ésta es un sólido perfectamente cristalino. Podemos visualizar el haz como ondas planas, cuyo frente de onda es paralelo a la superficie de la muestra y se mueve con velocidad de fase constante: el haz se difractará en el cristal, de la misma forma que lo hace la luz monocromática cuando pasa por una rejilla.

Los patrones de difracción, que constan de un arreglo de puntos luminosos, son típicos de monocristales, un ejemplo de esto se muestra en la figura 4. Esto significa que sólo un cristal difracta el haz. Si el haz electrónico es bastante ancho o la muestra está formada por varios cristales pequeños orientados aleatoriamente, es

decir una muestra policristalina, el patrón de difracción estará formado por anillos concéntricos, cuyos diámetros corresponden al espaciado existente entre los planos atómicos del cristal. La figura 5 muestra un patrón de difracción de una muestra policristalina.

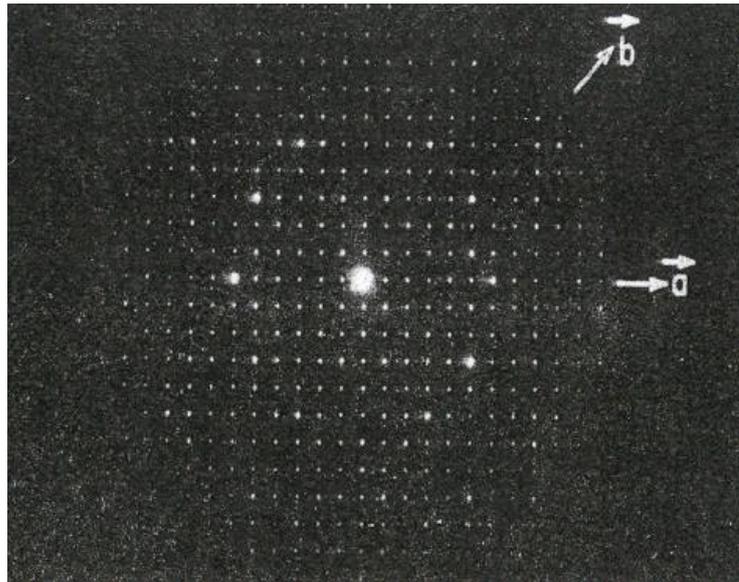


Figura 4. Patrón de difracción de un monocristal.

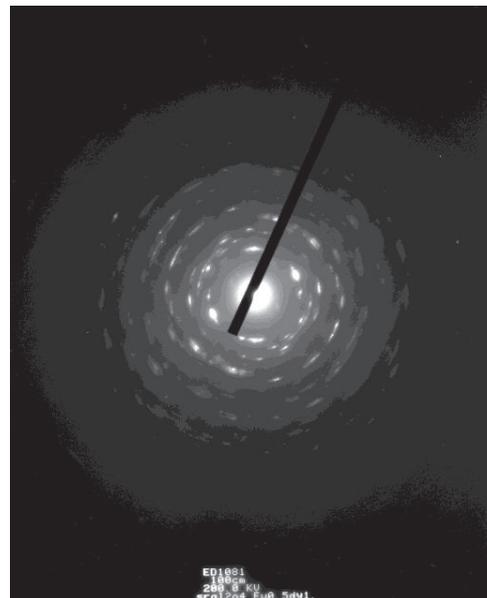


Figura 5. Patrón de difracción de anillos proveniente de una muestra policristalina de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

Un patrón de difracción contiene básicamente dos tipos de información:

- El arreglo espacial, definido en función de la simetría que presenta el patrón, de los valores de las distancias que existan entre los puntos de difracción y el punto central, y los ángulos que se forman entre las líneas que van del centro a cada uno de los puntos.
- La cristalografía, a partir de un conjunto de patrones de difracción obtenido en diferentes orientaciones de la muestra y las intensidades de los puntos de éstos. Así, al hacer una comparación entre las intensidades de diferentes puntos difractados, y los diferentes patrones de difracción, es posible obtener el tipo de la celda unitaria que presenta el cristal en estudio.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS o ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.

La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10 \%$).

- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones $\Pi \rightarrow \Pi^*$.
- Información de grupos orgánicos utilizando reacciones de procesamiento.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.
- Estudio sobre superficies hidratadas (congeladas).

Para conocer la técnica XPS se ha de comprender el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir:

- que pueda atravesarlo sin interacción alguna
- que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía.
- que el fotón interactúe con electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo.

El segundo proceso es conocido como dispersión de Compton y puede ser importante en procesos de alta energía, mientras que el tercer proceso resulta ser básico para la técnica XPS. Cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Cuando aumentamos gradualmente la energía del fotón se comienza a observar la fotoemisión de electrones del átomo.

Una vez superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones de alta frecuencia de excitación). Por otra parte, la energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes, si se utilizan fotones de energía muy superior al umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite. El proceso de fotoemisión resulta ser

extremadamente rápido, 10^{-16} s, y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$E_B = hv - KE$$

Donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, hv es la energía de la fuente de rayos X, y KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS.

Un electrón cargado negativamente se unirá al átomo por atracción con su núcleo positivo. Cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su enlace. La energía de enlace de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica). En el caso de los isótopos, estos poseen distinto número de neutrones pero igual carga nuclear, por lo tanto no varía la energía de enlace.

Las interacciones débiles entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlace de hidrógeno, no alteran suficientemente la distribución electrónica como para que se pueda observar un cambio en la energía de enlace medible. La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos.

Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización. En cambio, en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo.

Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también puede ocurrir la emisión de electrones Auger. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación.

La energía de enlace de un fotoelectrón emitido es simplemente la diferencia de energía entre el electrón $n - 1$ del estado final y el electrón n del estado inicial de energía:

$$E_B = E_F(n-1) - E_i(n)$$

Si durante el proceso de fotoemisión no ocurre un reordenamiento de electrones en el átomo o molécula, entonces la energía de enlace será igual al valor negativo de la energía orbital, $-\varepsilon_k$, para el electrón fotoemitido:

$$E_B = -\varepsilon_k$$

Pero durante el proceso de fotoemisión otros electrones en la muestra no han de permanecer imperturbables, sino que pueden responder a la creación del hueco electrónico mediante un reordenamiento de las capas internas, o minimizando la energía del átomo ionizado.

La reducción de energía que se produce de esta manera se conoce como energía de relajación, y ocurre tanto para electrones del átomo que contiene el hueco electrónico (relajación atómica), como para electrones de átomos vecinos (relajación extra-atómica). De este modo la energía de enlace queda definida:

$$E_B = -\varepsilon_k - E_r(k)$$

El estado inicial de energía es el estado fundamental de energía del átomo antes de ser sometido a un proceso de fotoemisión. El cambio de energía de enlace es lo que se conoce como ajuste químico, y en principio este ajuste químico será el mismo para todos los niveles electrónicos de un elemento. Los efectos de relajación (atómica y extra-atómica) pueden tener una significativa importancia en la energía de enlace medida. En todos los casos, el reordenamiento de electrones que ocurre durante el proceso de fotoemisión resulta en una disminución de E_B .

La mayoría de las componentes de la relajación atómica derivan del reordenamiento de los electrones de las capas más externas, los cuales poseen una E_B menor que el fotoelectrón emitido. Los electrones más internos y con E_B mayor que la del electrón fotoemitido, realizan una pequeña contribución a la energía de relajación atómica y se puede considerar despreciable. La contribución de la relajación extra-atómica depende del material que se está examinando. La magnitud de reducción de la E_B por relajación extra-atómica es superior en muestras metálicas que en sólidos iónicos.

Otros tipos de efectos sobre el estado final de energía y que contribuyen a la E_B son el desdoblamiento en multipletes y la aparición de picos satélites. El primero se origina por la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos, mientras que el segundo surge cuando el fotoelectrón emitido pierde parte de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado (transición $\Pi \rightarrow \Pi^*$).

Dado que la E_B se determina midiendo la energía cinética del fotoelectrón emitido, esto se ha de realizar de un modo riguroso, por lo que se requiere que el espectrómetro XPS sea calibrado y referenciado. Se utilizan metales conductores que son colocados en contacto con el espectrómetro, uniéndose ambos, muestra e instrumento, a una toma de tierra. Esta operación coloca el nivel de Fermi (E_f), el nivel más alto de energía ocupado, de ambos al mismo nivel de energía.

La suma de la energía cinética y la de enlace no es igual a la energía de la radiación X. La diferencia es la función de trabajo del espectrómetro, Φ_{sp} . La función de trabajo se relaciona con el nivel de Fermi y el nivel al vacío (E_{vac}) en la forma:

$$\Phi = E_f - E_{vac}$$

La función de trabajo es la energía mínima requerida para impulsar un electrón hacia el más alto nivel ocupado en el vacío. De este modo E_B queda:

$$E_B^f = h\nu - KE - \Phi_{sp}$$

Se necesita medir la energía cinética y conocer la función de trabajo del espectrómetro, siendo E_B^f la energía de enlace referenciada al nivel de Fermi. Para muestras conductoras se ajusta el espectrómetro mediante el empleo de Au estándar, conociendo que los valores de su energía de enlace son $E_f = 0.0$ eV, $4f_{7/2} = 83.98$ eV. Para conseguir una linealidad en la escala de la energía de enlace se ajusta la diferencia de energía entre líneas bastante separadas de una muestra, por ejemplo los picos 3s y $2p_{3/2}$ del Cu. La calibración se realiza por medidas reiteradas y al ultra alto vacío, que nos asegure que las superficies de las muestras no tienen contaminación alguna.

Decir que la técnica XPS es sensible a la superficie. Esto se debe a que los electrones poseen menos habilidad para atravesar sólidos que los rayos X. Así, una radiación X de 1 KeV puede penetrar más de 1000 nm en un sólido, mientras que electrones de esta energía sólo penetran unos 10 nm. Por tanto los electrones que son emitidos por los rayos X que han penetrado más allá de las primeras capas de la superficie, no pueden escapar de la muestra y alcanzar el detector.

Para realizar el análisis de un espectro de XPS se requiere conocer las características del mismo. En un análisis de XPS se ha de realizar un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV, y posteriormente se ha de mirar con más detalle rangos más pequeños, de unos 20 eV.

En el eje horizontal se muestran valores de energía de enlace. El eje vertical representa la intensidad o cuentas medidas. Existe un aumento del ruido de fondo cuando se incrementa la energía de enlace. Esto es debido a que después de cada fenómeno de fotoemisión, existe una señal acumulativa de ruido de fondo asociada con fotoelectrones que han perdido energía debido a colisiones inelásticas en el sólido, pero que todavía tienen energía suficiente para escapar.

Sobre el ruido de fondo de este espectro se observan: picos de fotoemisión asociados con sucesos de fotoionización en niveles electrónicos del átomo, y picos correspondientes a rayos-X inducidos por emisión de electrones Auger. Las emisiones Auger también se suelen encontrar tabuladas. Además se pueden distinguir de las líneas de fotoemisión cambiando la fuente de rayos X, ya que la energía cinética de las líneas Auger es la misma, mientras que las líneas de fotoemisión varían con la energía de la radiación X. Las líneas de poca intensidad que aparecen a bajas energías de enlace, 0 – 30 eV, son originadas por la fotoemisión de los electrones de valencia (orbitales más externos).

Como regla general, un espectro XPS se estudia realizando espectros locales de alta resolución sobre cada una de las zonas características encontradas en un primer espectro de barrido amplio, corroborando toda la información que sea obtenida y procurando que no existan contradicciones. Los registros XPS aportan gran información tanto en el análisis de sistemas orgánicos como inorgánicos. En

estos últimos suelen aparecer más características sobresalientes en los espectros, como es la aparición de dobletes spin-orbital, desdoblamientos multipletes y pérdidas plasmón.

Los análisis cuantitativos se realizan mediante estudio de la relación de áreas encerradas bajo cada pico para los diferentes elementos. Introduciendo los apropiados factores de corrección se puede determinar el porcentaje de cada elemento presente (siempre en los primeros 10 nm de la superficie y exceptuando H y He).

Los componentes primarios de un instrumento XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de datos. La parte central del equipo lo constituye la cámara principal de vacío en la que la muestra es analizada. La realización del experimento en condiciones de vacío se debe a:

- i) Los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa
- ii) Algunos componentes tales como la fuente de rayos X requieren condiciones de vacío para mantener la operatividad.
- iii) La composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.

Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de 10^{-6} torr. Alcanzar el ultra-alto vacío es una operación lenta, cuya duración oscila entre varios minutos y horas. La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra unida a un porta-muestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar, todo ello es controlado mediante una cámara de vídeo. La fuente de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al o Mg, otros ánodos son Si, Zr, Ag, Ti, Cr. La radiación X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho

de 1 – 2 eV), evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X, y impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden.

El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 micras. Esta focalización depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X. La utilización de un monocromador disminuye la intensidad de rayos X que alcanzan a la muestra. Esta disminución en el flujo energético es compensada en el sistema analizador, constituido por lentes eficaces de captación de radiación, un analizador de energía y un sistema detector multicanal.

Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS)

La espectroscopia de absorción, en general, se refiere a técnicas de caracterización que miden la absorción de radiación por un material, como una función de la longitud de onda. Dependiendo de la fuente de luz utilizada, la espectroscopia de absorción se puede dividir en espectroscopia infrarroja y ultravioleta-visible. El intervalo de banda de semiconductores está en la región UV-visible. Esto significa que la energía mínima necesaria para excitar un electrón de los estados de valencia de los semiconductores a sus estados de conducción, se encuentra en la región UV-visible. Esta es también una razón por la cual la mayoría de las soluciones de los semiconductores son de color.

Esta técnica se diferencia a la espectroscopia de fluorescencia, en que las medidas de espectroscopia UV-visible las transiciones electrónicas ocurren del estado fundamental a un estado excitado, mientras que la espectroscopia de fluorescencia las transiciones ocurren desde el estado excitado al estado fundamental.

Un semiconductor puede absorber la energía en forma de luz en un rango de longitudes de onda, para excitar un electrón desde el estado fundamental a su estado excitado. La energía mínima que se requiere para excitar un electrón,

depende de la brecha de banda del semiconductor. Los semiconductores son de particular interés, ya que su banda prohibida se encuentra en la región visible del Espectro solar.

La espectroscopia de absorbancia de UV visible es una técnica de caracterización en la que la absorbancia del material se estudia como una función de longitud de onda. La región visible del espectro se encuentra en el rango de longitud de onda de 380 nm (violeta) a 740 nm (rojo) y la región cercana al ultravioleta se extiende a longitudes de onda de aproximadamente 200 nm. El espectrofotómetro UV-visible analiza un rango de longitud de onda de 200-900 nm. Cuando los semiconductores son expuestos a la luz que tiene una energía que coincide con una posible transición electrónica según lo dictado por las leyes de la física cuántica, la luz se absorbe y se forma un par excitón. El espectrofotómetro UV-visible registra la longitud de onda a la que ocurre la absorción junto con la intensidad de la absorción a cada longitud de onda. Esto se registra en un gráfico de absorbancia del semiconductor contra longitud de onda.

En la siguiente figura se muestra un esquema del espectrómetro UV-Vis. Dado que es un Espectrofotómetro UV-Vis, la fuente de luz tiene que cubrir todo lo visible y la región ultravioleta cercana (200-900 nm). Y además, no es posible obtener esta gama de longitudes de onda a partir de una sola lámpara, se utiliza una combinación de una lámpara de deuterio para la región UV del espectro y de tungsteno o una lámpara de halógeno para la región visible. Esta salida se envía entonces a través de una rejilla de difracción como se muestra en el esquema.

El haz de luz procedente de la fuente de luz visible y / o UV se separa en sus longitudes de onda (como un prisma muy eficiente) por una rejilla de difracción. Después de la hendidura envía un haz monocromático en la siguiente sección del espectrofotómetro.

La luz de la ranura a continuación, cae sobre un disco giratorio. Cada disco se compone de diferentes segmentos, una sección de negro opaco, una sección transparente y una sección de espejo. Si la luz llega a la sección transparente, irá directamente a través de la celda donde se encuentra la muestra, se reflejan en un

espejo, golpea la parte reflejada de un segundo disco giratorio, y luego es detectada y obtenida por el detector. Si la luz llega a la sección de espejo, se refleja en él, y posteriormente pasa a través de la celda de referencia, golpea la parte transparente de un segundo disco giratorio y luego es obtenida por el detector. Por último, si la luz llega a la sección de color negro (sección opaca), se bloquea y no hay luz que pase a través del instrumento, lo que permite al sistema para hacer las correcciones para cualquier corriente generada por el detector en ausencia de luz.

Para muestras líquidas, se utiliza un tubo de sección transversal cuadrada sellado en un extremo. La elección de la celda o porta muestras depende de los siguientes factores: el tipo de solvente (para muestras acuosas y orgánicas se utilizan celdas rectangulares de cuarzo), la longitud de onda de excitación (Dependiendo del tamaño del semiconductor, se utilizan diferentes longitudes de onda de excitación de luz), y Dependiendo de la longitud de onda de excitación, se utilizan diferentes materiales: Celda de vidrio (380-780 nm), celda de plástico (380-780 nm), cuarzo (200-900 nm).

El detector convierte la luz en una señal de corriente que es leído por un ordenador. La computadora calcula la absorbancia usando la ecuación $A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$, donde A representa la absorbancia, I es la intensidad de la celda de muestra y I_0 es la intensidad de la celda de referencia. La siguiente figura (figura 6), presenta un esquema de las componentes de un espectrofotómetro UV-Vis.

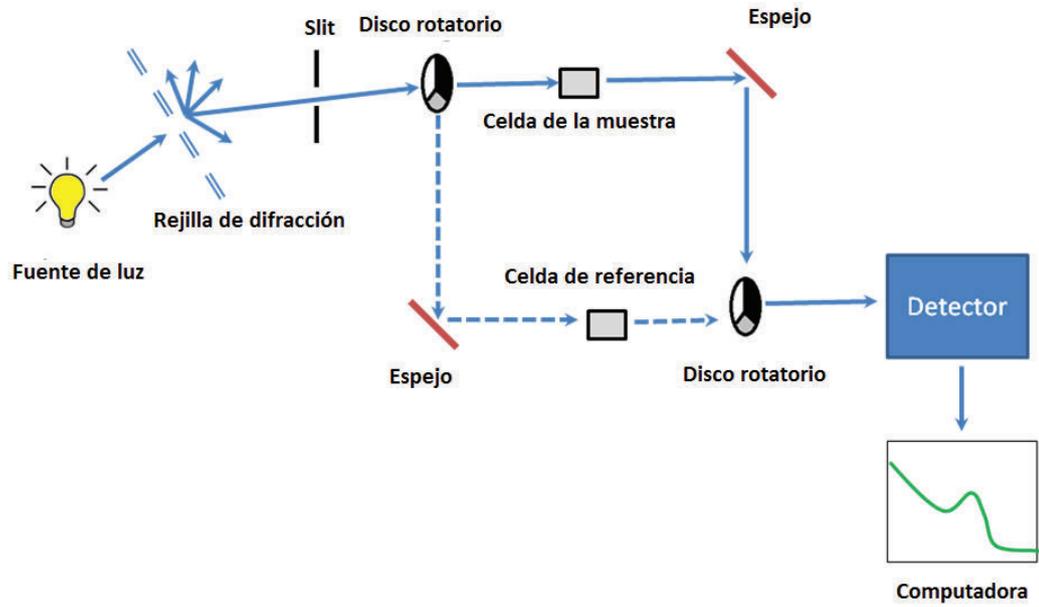


Figura 6. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de UV-Vis.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de selenuros y telururos.

Los compuestos de selenuro y de telururo de cobre se forman a partir de 2 ml de solución acuosa de nitrato de cobre 0.3 M y 2 ml de Q' o solución Q para selenuro o telururo, respectivamente. La solución Q se preparó mezclando 2 ml de rongalita 1 M, 2 ml de agua desionizada, 2 ml de hidróxido de sodio 2 M y 30 mg de telururo. La solución mezclada se calentó hasta que la solución se volvió de color púrpura. La solución Q 'se obtuvo con las mismas condiciones de Q, pero se utilizó hidróxido de amonio en lugar de hidróxido de sodio, y 30 mg de selenuro en lugar de telururo. La mezcla se calentó hasta que la solución se tornó clara. Las soluciones se mezclaron y se agitaron a 25 °C dando como resultado precipitados oscuros. Éstos fueron recolectados y lavados con agua deionizada y separados posteriormente por centrifugación, secando durante 24 h.

Para la obtención de selenuros y telururos de cobalto y estroncio se siguió el mismo procedimiento, a diferencia que se utilizan 30 mg de cloruro de cobalto en polvo y 30 mg de cloruro de estroncio también en polvo, en lugar de la solución acuosa de nitrato de cobre.

Los estudios de caracterización de estos materiales se realizaron con los siguientes equipos. La espectroscopia Raman se realizó utilizando un sistema Horiba Jobin Yvon (Espectrómetro MicroRaman) con una fuente de excitación láser y un detector de 1.024 píxeles con un CCD de alta sensibilidad, montado en un BX41TF microscopio Olympus con una resolución espacial < 1 micra . Los láseres utilizados fueron de tres rangos de excitación de 532, 638 y 785 nm, con resoluciones espectrales de $1,8 \text{ cm}^{-1} / \text{pixel}$ (532 nm) y $1.1 \text{ cm}^{-1} / \text{pixel}$ (785 nm). Los incrementos de potencia del control láser son 100 %, 50 %, 25 %, 10 %, 1 % y 0,1 % . El haz de láser se centró con un objetivo de 50X en un punto de 2 micras sobre la muestra, y la dispersión Raman fue capturada con el mismo objetivo.

Los espectros de UV-visible se realizaron en un espectrofotómetro UV-vis lambda 2; para estudiar la composición química de las muestras se utilizó un equipo de XPS Perkin - Elmer, modelo Phi - 5000, La morfología y EDS de las muestras se investigó por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM, usando un microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL 5400LV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La importancia de este trabajo de investigación radica en el hecho de obtener calcogenuros binarios utilizando un método novedoso, sencillo, de bajo costo y de rápida obtención. En la presente sección se presentan las características físicas y químicas obtenidas de los materiales sintetizados con el método descrito en la sección de materiales y métodos, los resultados obtenidos se compararon con los trabajos realizados por parte de la comunidad científica a nivel internacional con la finalidad de validar los materiales obtenidos.

Selenuro de Cobre

Con la finalidad de examinar las propiedades ópticas del selenuro de cobre se realizaron mediciones de absorción UV-Vis a temperatura ambiente, la muestra fue disuelta en agua doblemente destilada para posteriormente realizar la medición correspondiente y así obtener el espectro característico de este material. Este espectro nos permitirá elucidar el bandgap directo e indirecto de la muestra. Estas bandas se determinan utilizando el espectro de absorción a través de la relación de Tauc^[20], por medio de la siguiente ecuación:

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

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia, A es una constante, E_g es la banda prohibida de energía y $n = \frac{1}{2}$ para banda prohibida directa y $n = 2$ para la banda prohibida indirecta. El valor de banda prohibida directa se obtiene mediante la extrapolación de la porción lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2 = 0$, por otro lado, la banda prohibida indirecta se obtiene de $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, y la determinación de se extrapola linealmente. Los espectros de absorción ultravioleta se midieron utilizando agua doblemente destilada como medio de referencia. En la figura 7 se muestra el espectro de absorción de la muestra de selenuro de cobre donde se han insertado dos recuadros correspondientes con los bandgap (brecha de energías prohibidas) directo e indirecto del material. Se puede observar que el bandgap directo tiene un valor de 2.79 eV, mientras que el bandgap

indirecto muestra un valor de 1.36 eV, estos resultados son consistentes a los reportados por Kumar et al.^[17]. El compuesto selenuro de cobre es un semiconductor tipo p, y además posee excelentes propiedades eléctricas y ópticas. Con los datos obtenidos a partir del análisis del espectro de absorción podemos comparar con los datos obtenidos por Sharma et. al^[4], el cual argumentan que para estos valores de bandgap directo e indirecto se podría obtener una eficiencia de aproximadamente el 8.8 % para celdas solares con una buena estabilidad al momento de fabricarlas. El hombro observado en 300 nm, puede deberse a un confinamiento cuántico y en el rango de los 600 a los 700 nm es el borde reportado.

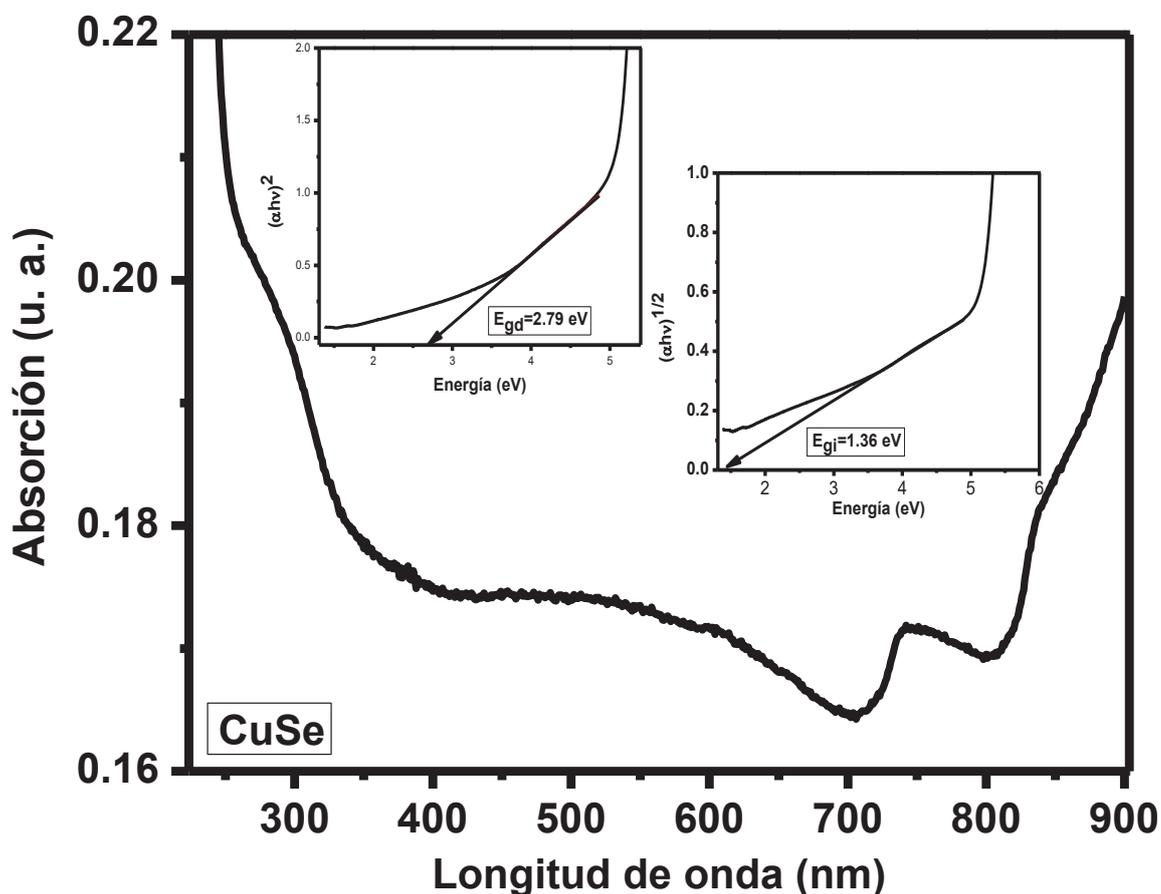


Figura 7. Espectro de absorción para la muestra selenuro de cobre, con recuadros que muestran los valores correspondientes para el bandgap directo e indirecto, estos valores son 2.79 y 1.36 eV respectivamente.

Continuando con el estudio óptico del selenuro de cobre; se procedió a realizar estudios de FTIR, la muestra fue mezclada con KBr para obtener una pastilla uniforme y llevar a cabo la lectura, en el espectro realizado, se pueden observar picos de absorción aproximadamente en 3446 y 1600 cm^{-1} para el selenuro de cobre, los cuales corresponden a la vibración O-H y a una vibración de flexión H-O-H, respectivamente, esto se debe a la absorción de H_2O en estas muestras. De hecho, la absorción de agua es muy común en este polvo sobre todo cuando han sido expuestos a la intemperie, de tal forma se puede elucidar que la muestra está libre de los solventes utilizados de donde se parte para obtener el selenuro de cobre. El pico en 514 cm^{-1} se relaciona a nanopartículas de cobre, y ha sido reportado ampliamente por Markova^[18]. Las bandas por abajo de los 500 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones características de los enlaces Cu-O^[18].

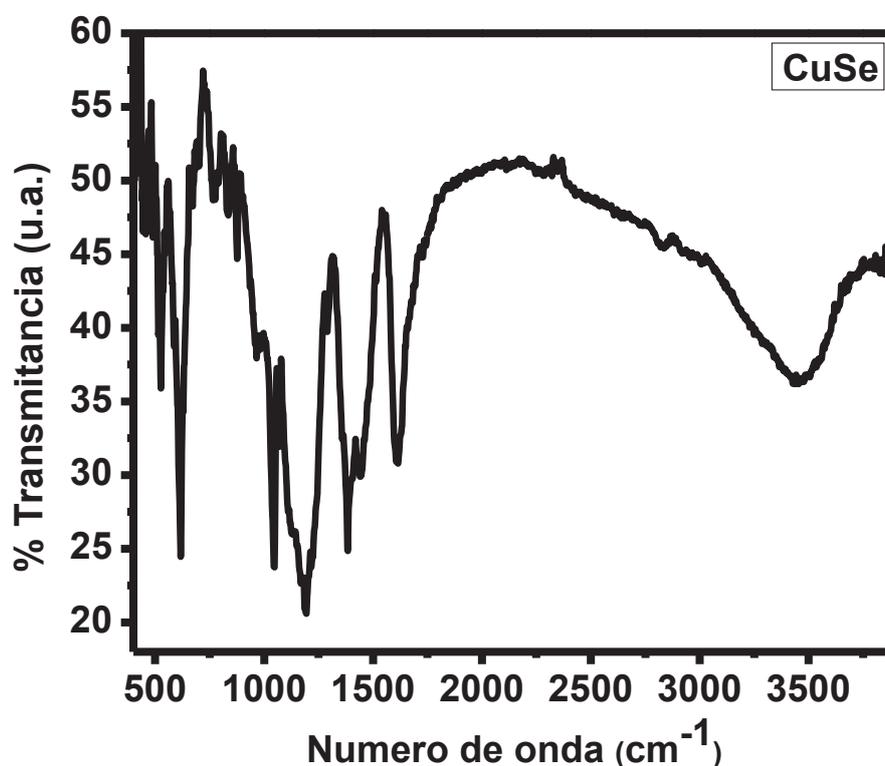


Figura 8. Espectro de FTIR correspondiente al compuesto selenuro de cobre.

Por otra parte, se realizaron estudios correspondientes de espectroscopia Raman, el espectro Raman correspondiente al selenuro de cobre, muestra una banda aguda e intensa aproximadamente alrededor de los 258 cm^{-1} , y esta es atribuida a los compuestos binarios de selenuro de cobre (CuSe , Cu_{2-x}Se)^[19]. Además, el pico localizado en 618 cm^{-1} se asigna al $(\text{SO}_4)^{2-}$. También se observa una banda de flexión alrededor de los 1067 cm^{-1} y esta es característica al mismo compuesto pero en su modo antisimétrico de estiramiento^[21].

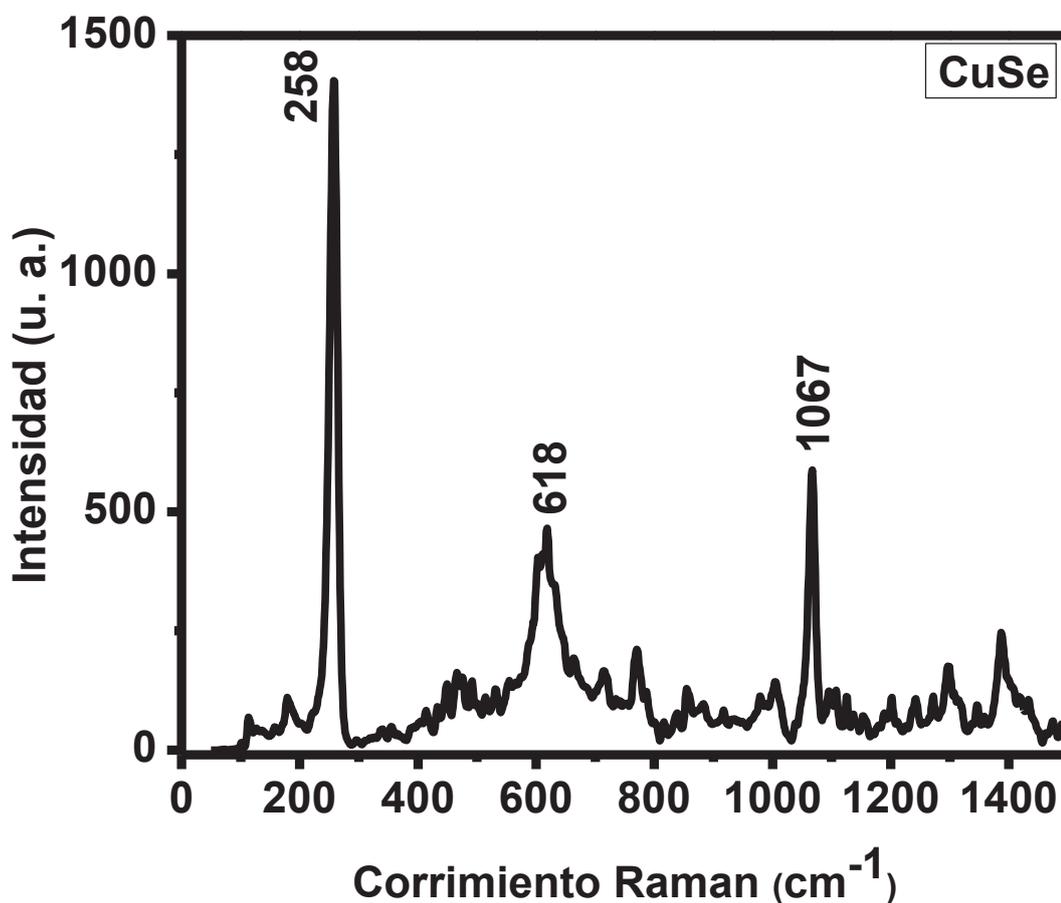


Figura 9. Espectro Raman de la muestra selenuro de cobre, se indican las frecuencias que se han identificado en referencias.

Los estudios realizados por espectroscopia de fotoelectrones del compuesto selenuro de cobre presenta información importante correspondiente a las energías de enlace, las energías de enlace correspondientes al Se 3d y Cu 2p³, las cuales se encuentran localizadas alrededor de los 53 y 953 eV, respectivamente. El valor en 53 eV para Se 3d se atribuye a una oxidación -2 para CuSe^[20]. Por otra parte, la energía cinética del pico de Cu L_{3VV} es 965.5 eV, por lo tanto, el valor del parámetro Auger modificado es 995.5 eV, la información anterior puede ser utilizada para diferenciar CuSe y Cu₂Se, y además, el parámetro Auger modificado es muy cercano al Cu (I), esta característica XPS sugiere que el Cu (I) es el elemento principal, disminuyendo los estados de valencia de Cu (II).

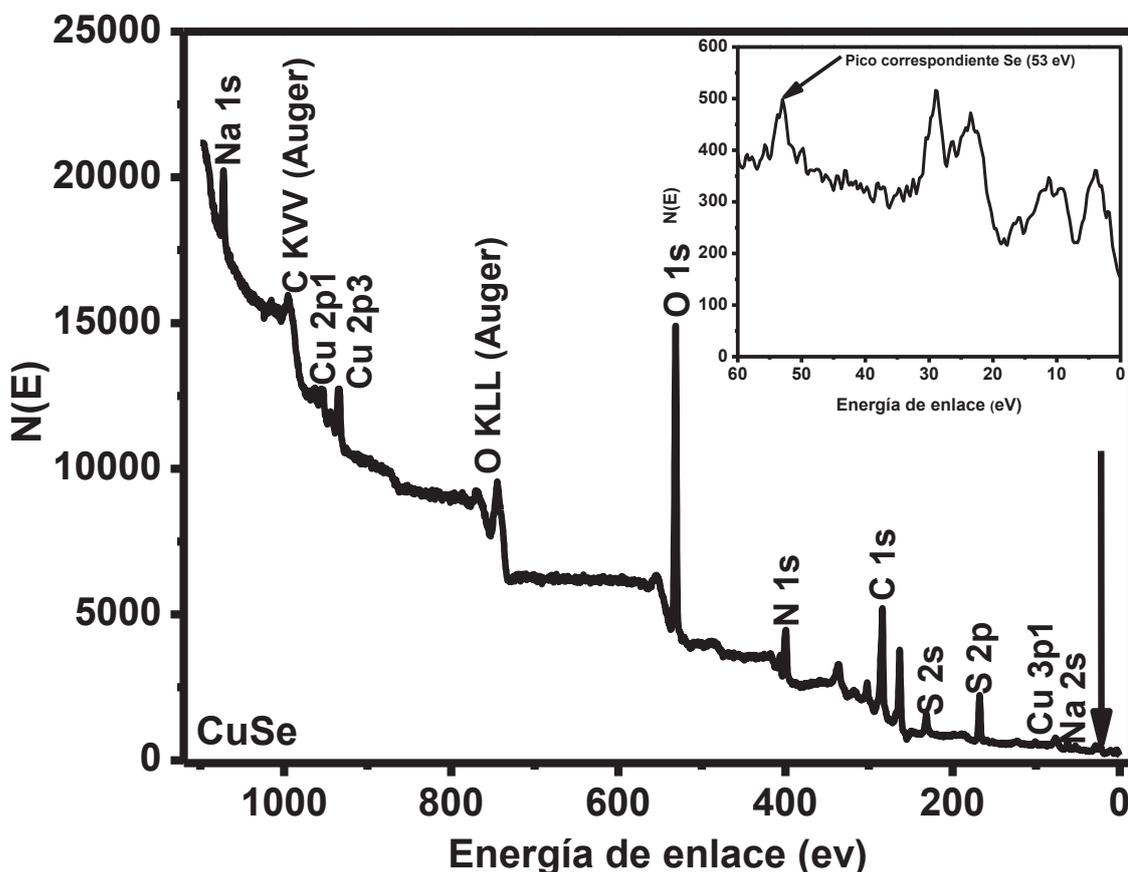


Figura 10. Espectro de XPS para el compuesto selenuro de cobre, y un recuadro que muestra una energía de enlace característica correspondiente al selenio 3d.

La composición química de este material se puede deducir como CuSe con el cobre en el estado de oxidación +2.

En lo sucesivo se comenzará a analizar los resultados obtenidos mediante TEM, desarrollando un estudio morfológico de contraste del compuesto selenuro de cobre, observando que las partículas son agregados indistinguibles, ver figura 11.

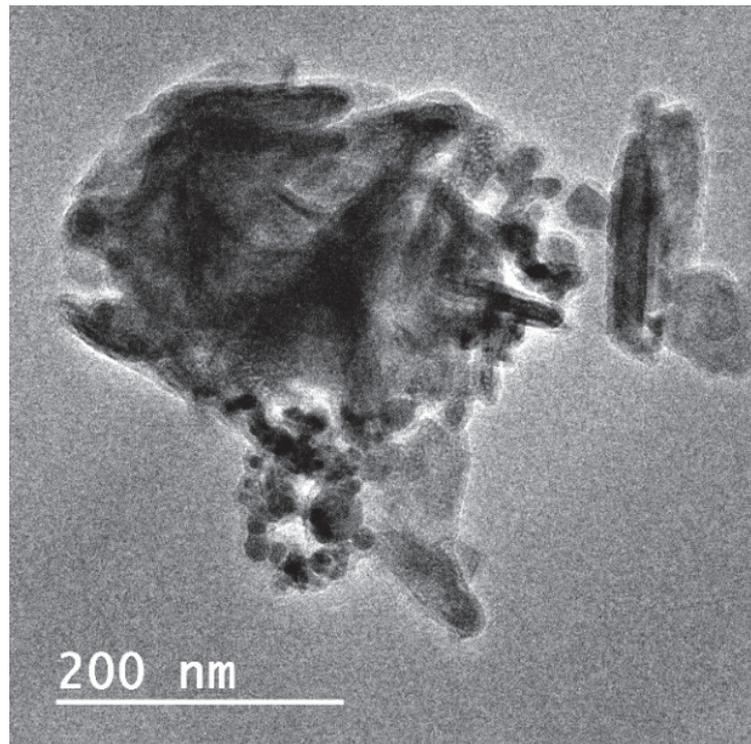


Figura 11. Micrografía tomada por TEM de la muestra selenuro de cobre, se puede observar que las partículas son totalmente indistinguibles, escala indicada de 200 nm.

Ajustando condiciones para magnificar la escala de medición, se obtuvo la imagen de contraste que corresponde a la figura 12. Sobre esa misma zona se realiza un estudio de difracción de electrones para dilucidar la estructura cristalina del compuesto, encontrándose distancias interplanares de 3.208 Å, 3.026 Å, 2.029 Å y 1.906 Å, éstas son características para una estructura ortorrómbica de Cu_{2-x}Se

de acuerdo al JCPDS (# 27-0184). Ver figura 13. Los planos correspondientes a estas distancias interplanares son [022], [023], [117] y [133] respectivamente.

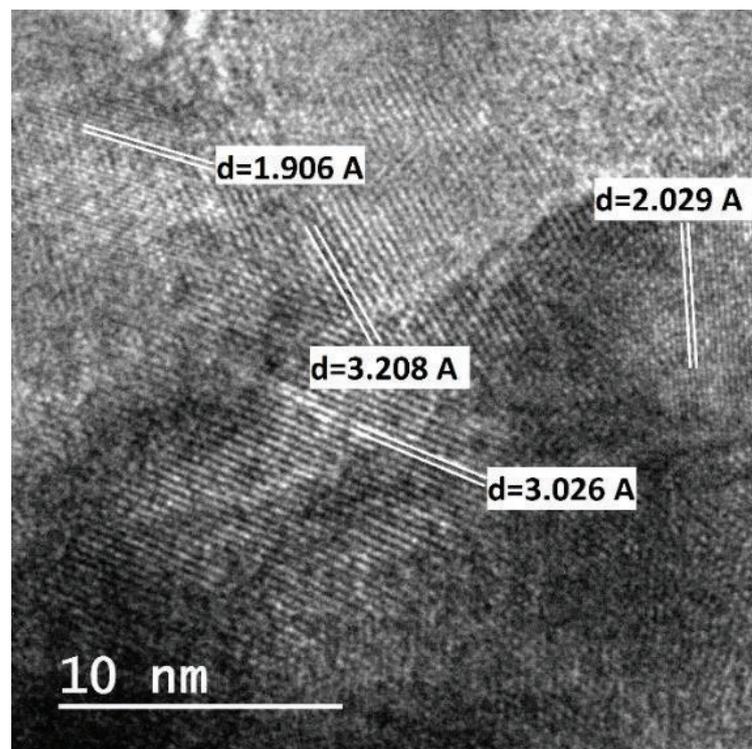


Figura 12. Distancias interplanares del compuesto selenuro de cobre, estas distancias son características de una estructura cristalina ortorrómbica, escala indicada de 10 nm.

Sobre la misma región de trabajo se procede a realizar un estudio de espectroscopia de energía dispersiva por rayos X (EDS) para cuantificar los elementos presentes en la muestra, realizando así una cuantificación porcentual de estos elementos, encontrándose un valor de 76.05 % wt para el cobre y 15.81 % wt para el selenio, la cantidad de silicio presente en este estudio se debe al porta muestras, los pequeños rastros de carbono, oxígeno, azufre y cloro muy probablemente se deben a los precursores donde se llevó a cabo la reacción para la obtención de este calcogenuro binario. La figura 14 muestra las composiciones de estos porcentajes en peso.

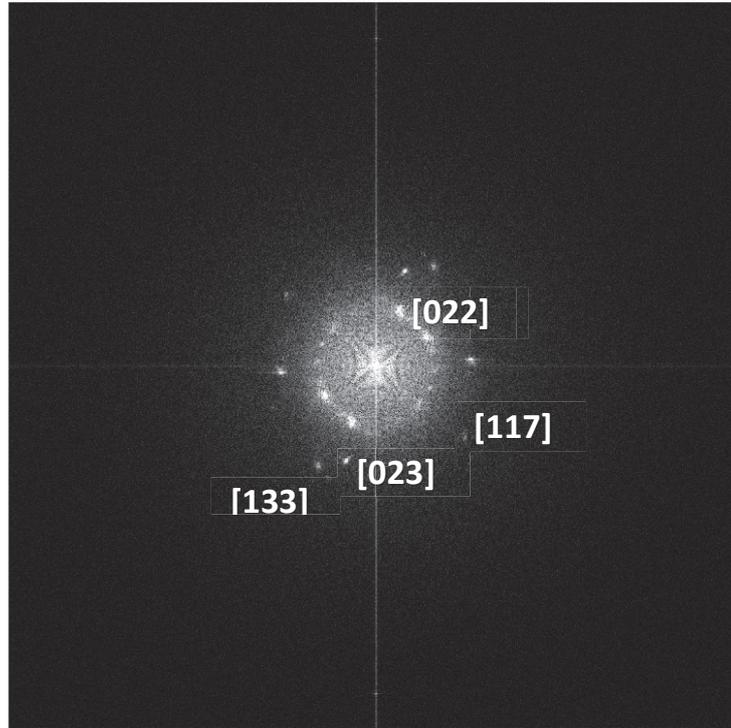


Figura 13. Patrón de difracción electrónica correspondiente al selenuro de cobre.

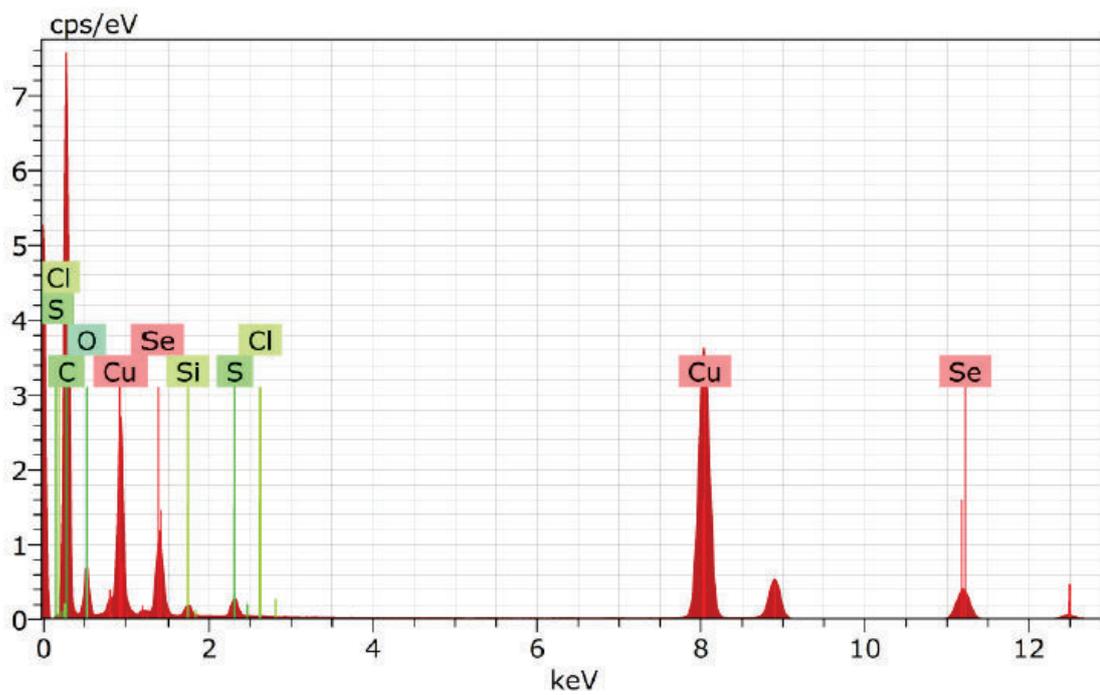


Figura 14. Análisis cuantitativo mediante EDS de la muestra selenuro de cobre.

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cu	29	K-series	77.21	77.21	78.03	2.34
Se	34	K-series	20.91	20.91	17.01	0.66
S	16	K-series	1.24	1.24	2.49	0.06
O	8	K-series	0.60	0.60	2.40	0.05
Cl	17	K-series	0.04	0.04	0.08	0.03
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Si	14	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00	

Tabla 1. Porcentaje en peso (%wt) de la muestra selenuro de cobre obtenidos mediante EDS.

Teleruro de Cobre

Otro compuesto sintetizado en este trabajo fue teleruro de cobre, al igual que el compuesto selenuro de cobre se realiza el mismo procedimiento de caracterización para la muestra teleruro de cobre. Como ya se mencionó anteriormente, lo novedoso de este trabajo es el proceso de síntesis para la obtención de estos materiales. Por tal motivo es importante comparar los resultados obtenidos con la investigación bibliográfica realizada para este trabajo, empecemos por analizar primero el espectro de absorción de ultravioleta visible para el teleruro de cobre. Se realiza el mismo protocolo de preparación de la muestra para obtener una lectura confiable del espectro, al igual que el modelo matemático que describe las correspondientes energías del bandgap directo e indirecto, para este material el bandgap directo se encuentra en 3.01 eV, mientras que el indirecto está en 2.91 eV a temperatura ambiente, muy cercana al rango para la conversión de la energía solar óptima, por tal motivo, este material es de interés para la aplicación en dispositivos fotovoltaicos, generadores termoeléctricos, hetero-uniones, etc. La figura 15 muestra el espectro de absorción de UV-Vis del compuesto teleruro de

cobre, en los recuadros superiores de la figura 15 se puede ver las energías correspondientes al bandgap directo e indirecto.

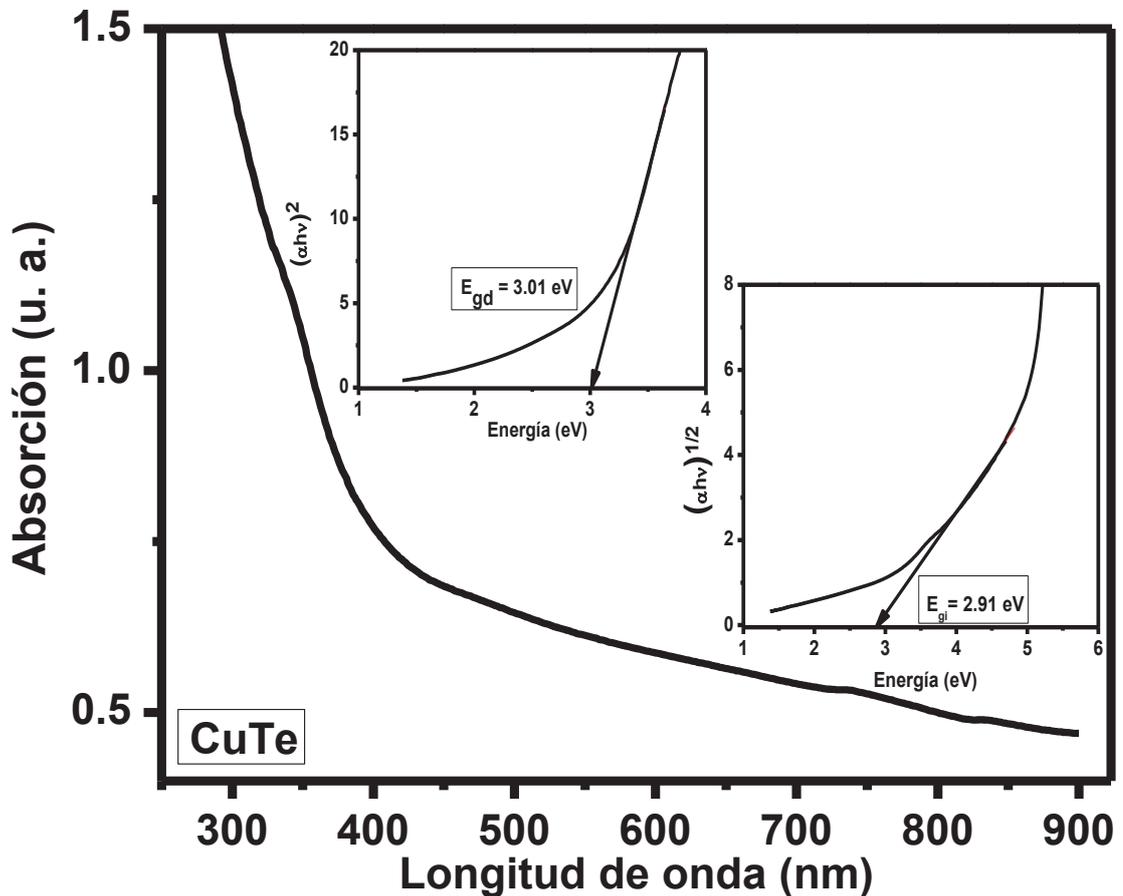


Figura 15. Espectro de absorción para la muestra telururo de cobre. La figura muestra los valores correspondientes para el bandgap directo e indirecto, estos valores son 3.01 eV y 2.91 eV respectivamente.

Para la muestra telururo de cobre también se realizaron estudios correspondientes a FTIR, el espectro se muestra en la figura 16, la muestra fue mezclada con KBr para obtener pastillas y llevar a cabo la lectura, en los espectros realizados, se puede observar que los picos de absorción se encuentran aproximadamente en los 3446 y 1600 cm^{-1} para el telururo de cobre, y corresponden a la vibración del O-H y a la vibración de flexión del H-O-H,

respectivamente, esto se debe a la absorción de H₂O en esta muestra. Como se mencionó anteriormente, al igual que la muestra de selenuro de cobre, la absorción de agua es muy común en la muestra telururo de cobre sobre todo cuando han sido expuestos a la atmósfera o probablemente también se deban a que hayan quedado pequeños rastros de la matriz de agua deionizada al momento de prepararla, pero sería poco probable que esto sucediera porque la muestra fue secada en un horno, por tal motivo se puede sugerir que las muestras están libres de los solventes utilizados para llevar a cabo la reacción, Wang et al.^[22] argumentan también que esto se debe a un enlace fuerte de puente de hidrógeno.

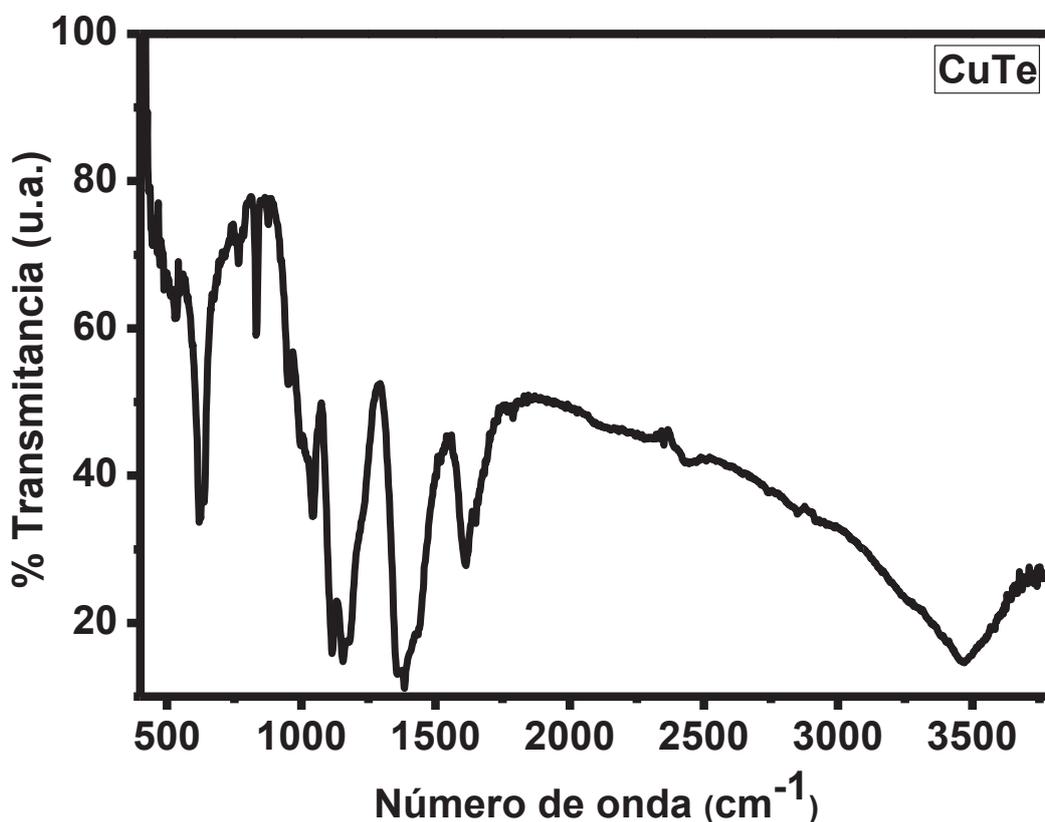


Figura 16. Espectro de FTIR correspondiente al compuesto telururo de cobre.

El pico en 829 cm^{-1} corresponde al grupo O-Te-O o Te-O-, mientras que la banda en 615 cm^{-1} , se puede atribuir a TeO, además, la banda intensa que aparece en 1385 cm^{-1} puede ser atribuida a la combinación de éstos grupos funcionales, estos resultados son consistentes a los reportados por O'Donnell et al.^[23] y Ilieva et al.^[24]. El pico en 530 cm^{-1} se relaciona a nanopartículas de cobre, y ha sido reportado ampliamente por Markova^[18]. Las bandas por abajo de los 500 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones características de los enlaces Cu-O^[18].

El estudio Raman para la muestra de telururo de cobre se muestra en la figura 17, la cual muestra bandas en 411 , 438 y 471 cm^{-1} para el telurato hidratado de cobre ($\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y puede ser asignado a la energía de enlace de $(\text{TeO}_3)^{2-}$, la banda en 775 cm^{-1} puede ser asignada al estiramiento antisimétrico de TeO_4 .

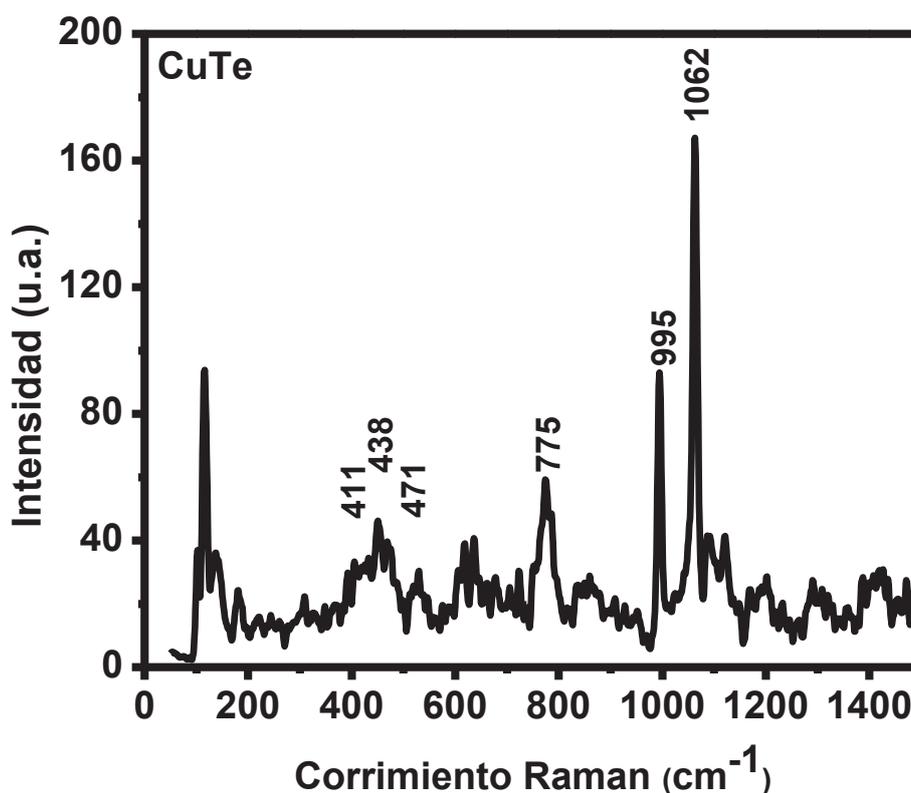


Figura 17. Espectro Raman de la muestra telururo de cobre, se indican las frecuencias que se han identificado en referencias.

La banda en 995 cm^{-1} es asociada al estiramiento simétrico de $(\text{SO}_4)^{2-}$, y también el pico en 1062 cm^{-1} es asociado al estiramiento antisimétrico de $(\text{SO}_4)^{2-}$ [25], lo importante de este espectro radica en que las vibraciones de la red aparecen en la región de 10 a 200 cm^{-1} y la región metálica interactuando con un átomo de oxígeno se encuentra en la región de 200 a 450 cm^{-1} [25].

Al igual que la muestra de selenuro de cobre, se realizaron estudios de XPS para el telururo de cobre, en la figura 18, el espectro se muestra los picos máximos para Te 3d5 correspondiente al valor de energía de enlace de 575.5 eV , que muestra la presencia de iones de telurio; mientras que el pico en 587 eV corresponde a TeO_2 o Te (IV).

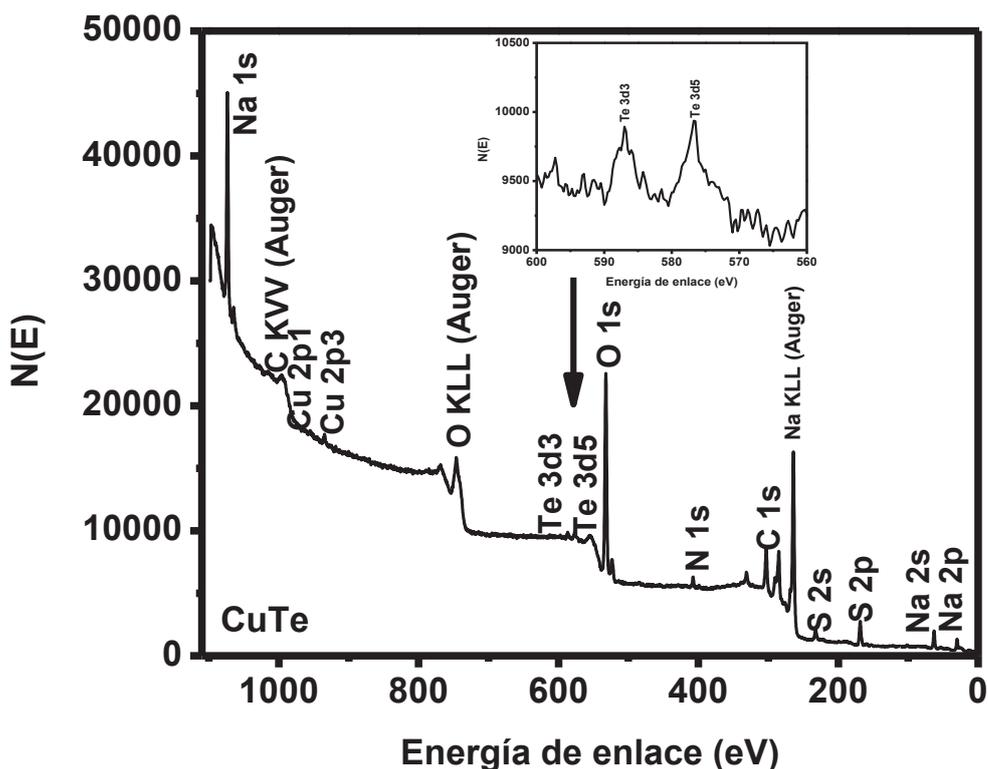


Figura 18. Espectro de XPS para el compuesto telururo de cobre, en el recuadro se muestra dos energías de enlace característica correspondiente al telurio Te 3d3 y Te 3d5.

La energía más baja de unión corresponde al estado de oxidación Te^{2-} y la más alta a los óxidos, donde el estado de oxidación es Te^{4+} . Así la región 3d Te muestra que la valencia de Te es -2, mientras que el Cu 3p región muestran valencia para el cobre de 1.

Continuando con el procedimiento de caracterización, también se analiza la muestra de telururo de cobre con TEM, como se puede observar en la figura 19, la muestra toma un aspecto de una nano-oruga bien definida.

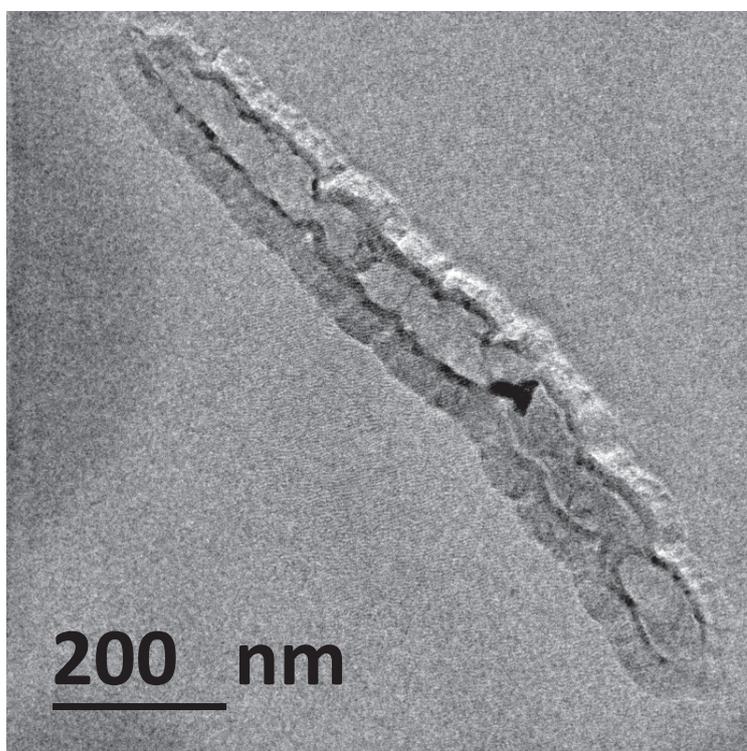


Figura 19. Micrografía tomada por TEM de la muestra telururo de cobre, se puede observar que es una nano-oruga, la escala indicada es de 200 nm.

Sobre esa misma región, se realiza un estudio correspondiente de difracción de electrones, para obtener las distancia interplanares correspondientes al material y elucidar la estructura cristalina del compuesto, como podemos observar en la figura 20, las distancias interplanares obtenidas son $d = 3.514 \text{ \AA}$ y $d = 3.566 \text{ \AA}$, las cuales son muy semejantes, por lo que se puede concluir que la distancia característica

del compuesto se encuentra alrededor de los rangos mostrados anteriormente, estas distancias son típicas para un compuesto cristalino ortorrómbico de CuTe (JCPDS # 22-0252), el estudio se logra magnificando la región hasta los 10 nm (400 000 ampliaciones). El plano característico es el [011].

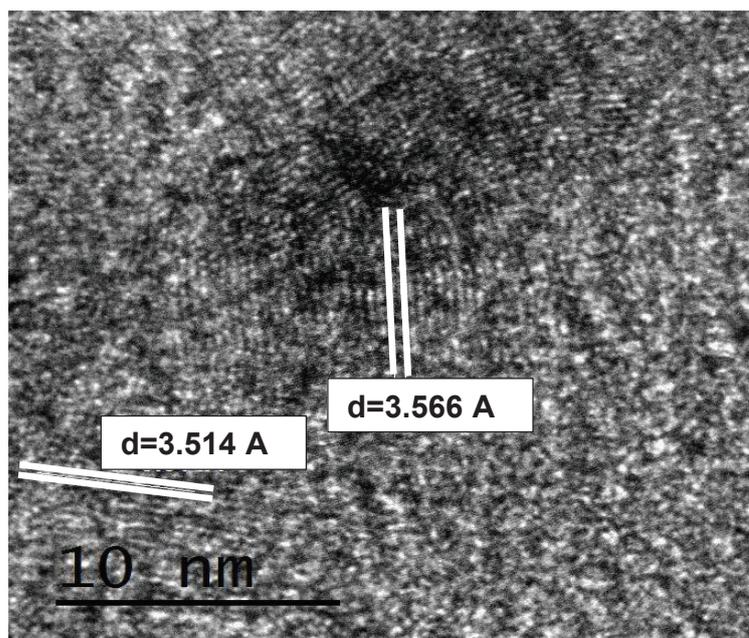


Figura 20. Distancias interplanares del compuesto telururo de cobre, estas distancias son características de una estructura cristalina ortorrómbica, escala indicada de 10 nm.

Los estudios de EDS muestran silicio y níquel el primero puede deberse a una contaminación de la muestra y el otro elemento es el que está presente en el porta muestra, los pequeños rastros de carbono, oxígeno y azufre muy probablemente se deben a los precursores donde se llevó a cabo la reacción para la obtención de este calcogenuro binario. La figura 22 muestra las composiciones de estos porcentajes en peso y la tabla 2 nos muestra el porcentaje en peso correspondiente a cada elemento. El porcentaje en peso de cobre es 75 %wt y de telurio un 9 %wt.

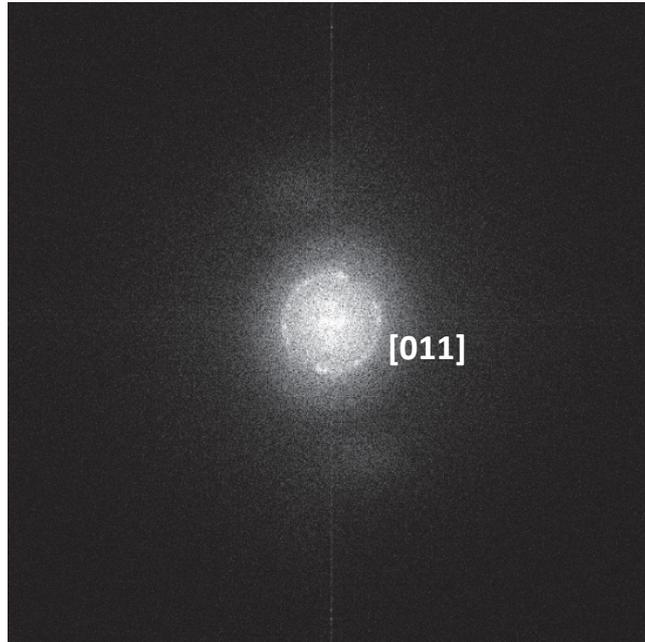


Figura 21. Patrón de difracción electrónica correspondiente al telururo de cobre.

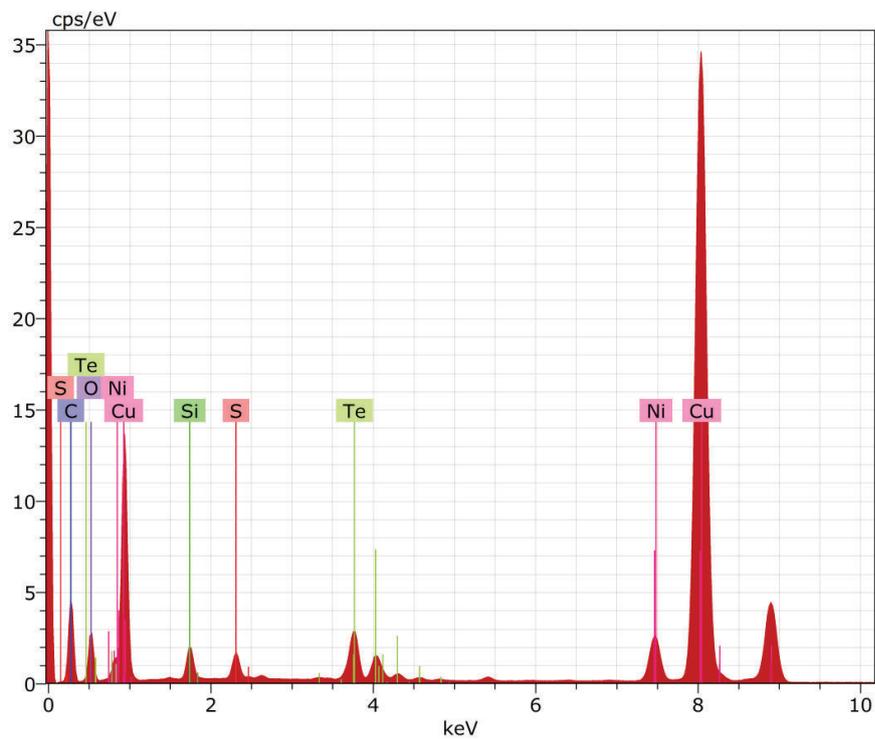


Figura 22. Análisis cuantitativo mediante EDS de la muestra telururo de cobre.

El AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cu 29	K-series	74.92	74.92	55.05	2.27
C 6	K-series	7.09	7.09	27.55	0.24
O 8	K-series	2.35	2.35	6.85	0.10
Ni 28	K-series	4.76	4.76	3.79	0.17
Te 52	K-series	8.56	8.56	3.13	0.31
Si 14	K-series	1.23	1.23	2.04	0.03
S 16	K-series	1.10	1.10	1.59	0.06
Total:		100.00	100.00	100.00	

Tabla 2. Porcentaje en peso (%wt) de la muestra telururo de cobre obtenidos mediante EDS.

Selenuro de Cobalto

A continuación se presentan los estudios correspondientes a UV-Vis del selenuro de cobalto; se utiliza el mismo modelo matemático para obtener las ban-

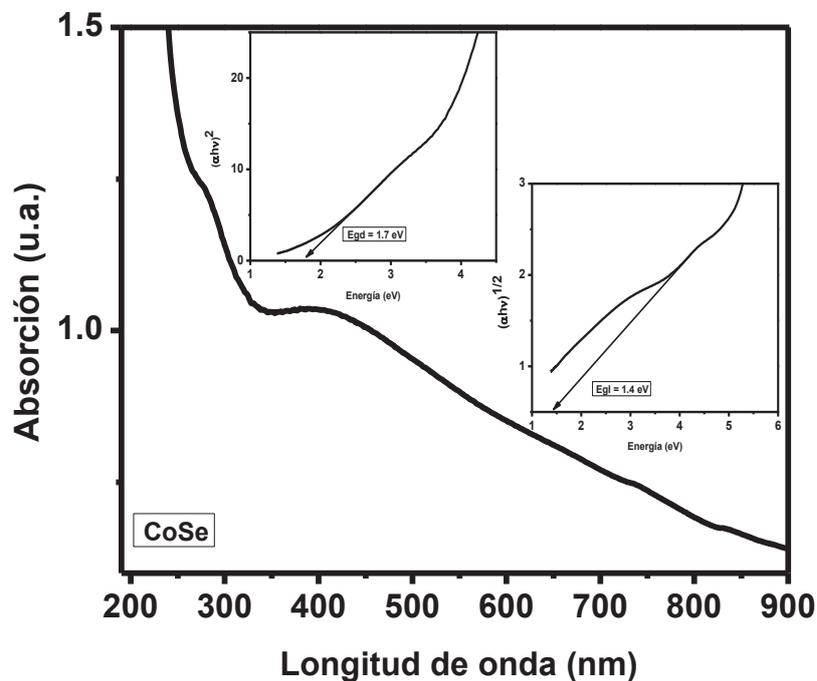


Figura 23. Espectro de absorción para la muestra selenuro de cobalto. La figura muestra los valores correspondientes para el bandgap directo e indirecto, estos valores son 1.7 eV y 1.4 respectivamente.

das de energía prohibida, así como, el mismo procedimiento experimental utilizado en los calcogenuros de cobre; tanto el bandgap directo como el indirecto tanto el bandgap directo como el indirecto, el bandgap directo se encuentra localizado en 1.7 eV, mientras que el bandgap indirecto en 1.4 eV. Maneepkorn et al.^[26], han reportado un bandgap directo de 1.45 eV. En la figura 23 se muestra los resultados obtenidos de UV-Vis.

En el espectro de infrarrojo, se encuentran las mismas características de la muestra de selenuro de cobre, en la cual aparecen las mismas bandas correspondientes en 3446 y 1600 cm^{-1} para el selenuro metálico, y éstas corresponden a la vibración O-H y a una vibración de flexión H-O-H, respectivamente, esto se debe también a la posible absorción de H_2O en la muestra. De hecho, la absorción de agua es muy común en este polvo sobre todo cuando se exponen al medio ambiente, de tal forma se puede concluir que la muestra está libre de los solventes utilizados de donde se parte para obtener el selenuro de cobre. Los estudios realizados por Markova^[18], muestran que la banda en 530 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los enlaces Co-O, esto indica la formación de óxido de cobalto y además Markova afirma que la existencia de éste pico intenso es motivo para concluir la formación de nanopartículas de selenuro de cobalto, esta información se muestra en la figura 24.

Otra técnica experimental en la caracterización de este material es la espectroscopia Raman, el espectro se muestra en la figura 25, el pico correspondiente a 192 cm^{-1} corresponde específicamente a CoSe_2 , lo anterior ha sido reportado por Zhu et al.^[13], y además podemos concluir que el compuesto es rico en selenio, debido a los puentes Co-Se^[13], por otra parte, las bandas en 475 y 626 cm^{-1} están relacionadas con óxido de cobalto, las cuales son reportadas también por Osswalda et al.^[28] y campos et al.^[29]

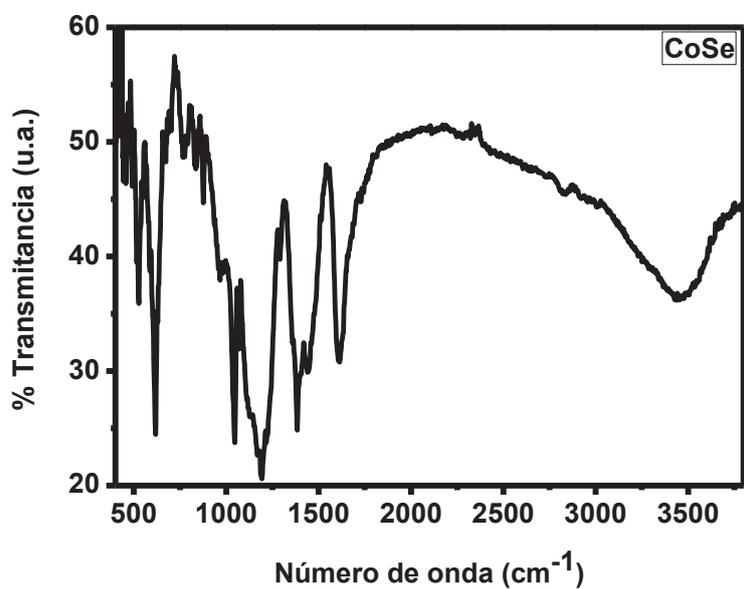


Figura 24. Espectro de FTIR correspondiente al compuesto selenuro de cobalto.

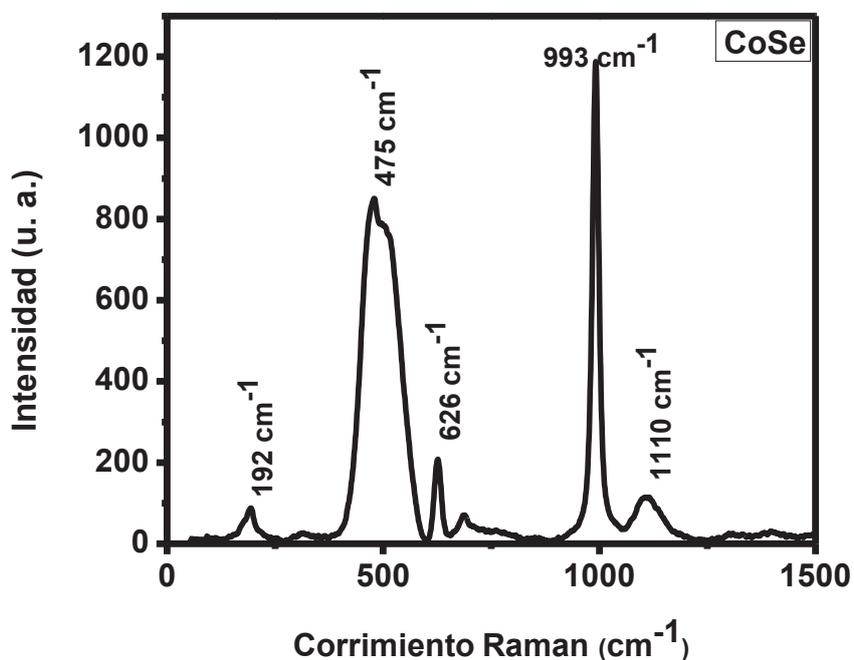


Figura 25. Espectro Raman de la muestra selenuro de cobalto, se indican las frecuencias que se han identificado en referencias.

Se realizó también un estudio de XPS para esta muestra, encontrándose energías de enlaces características para el cobalto y selenio. Los picos característicos de Co 2p₁ y Co 2p₃ se encuentran en 802 eV y 782 eV, mientras que los picos del Selenio se encuentran en 163 eV y 57 eV, para Se 3p₃ y Se 3d₅. En la figura 26 se muestra el espectro de XPS relacionado con la muestra de selenuro de cobalto. Estos picos característicos han sido reportados por Mandale et al.^[30] y Zhao et al.^[2]

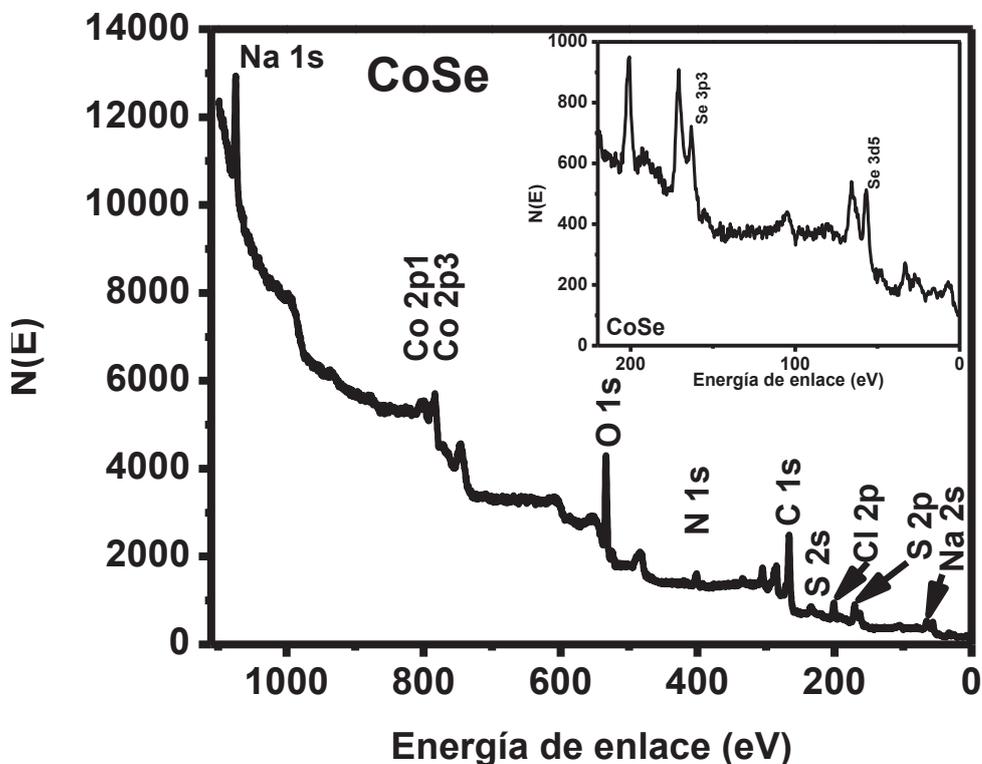


Figura 26. Espectro de XPS para el compuesto selenuro de cobalto, en el recuadro se muestra dos energías de enlace características correspondiente al selenio Se 3p₃ y Se 3d₅.

La figura 27 muestra el estudio correspondiente a TEM, el compuesto se forma principalmente de pequeñas aglomeraciones, no muestra una morfología uniforme. Posteriormente sobre el mismo sitio de la muestra se procede a realizar el estudio

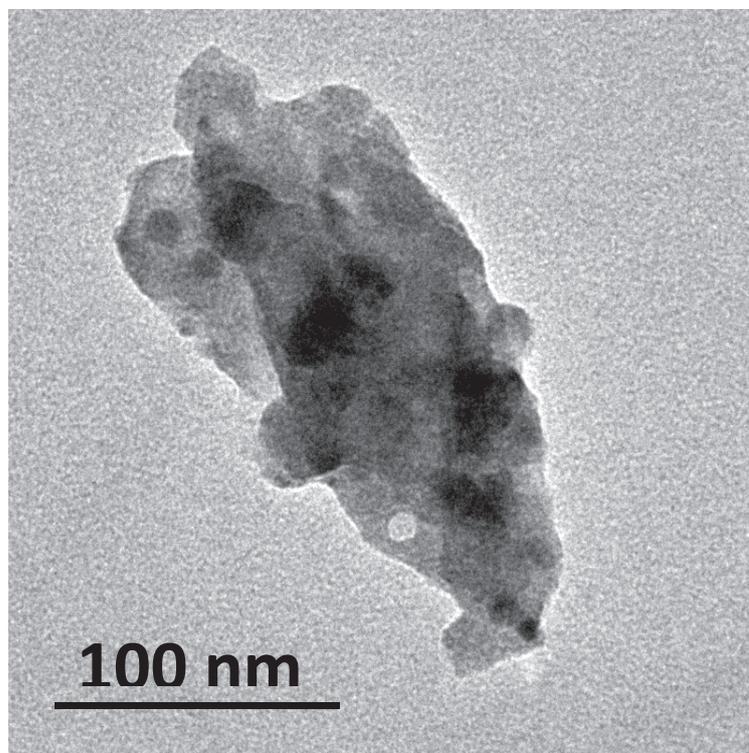


Figura 27. Micrografía tomada por TEM de la muestra selenuro de cobalto, se observa pequeñas aglomeraciones o agregados del compuesto, la escala indicada es de 200 nm.

mediante difracción de electrones para obtener las correspondientes distancias interplanares, obteniéndose $d = 2.28 \text{ \AA}$ y $d = 1.94 \text{ \AA}$, que son correspondientes a una estructura ortorrómbica correspondiente al compuesto CoSe_2 . Los índices correspondientes a estas distancias son $[111]$ y $[121]$ respectivamente (JCPDS # 10-0458).

El patrón de difracción de electrones característicos obtenido sobre la región se muestra en la figura 29 con sus correspondientes planos cristalográficos. Se puede observar claramente en este patrón que existen por lo menos dos planos cristalográficos muy bien definidos.

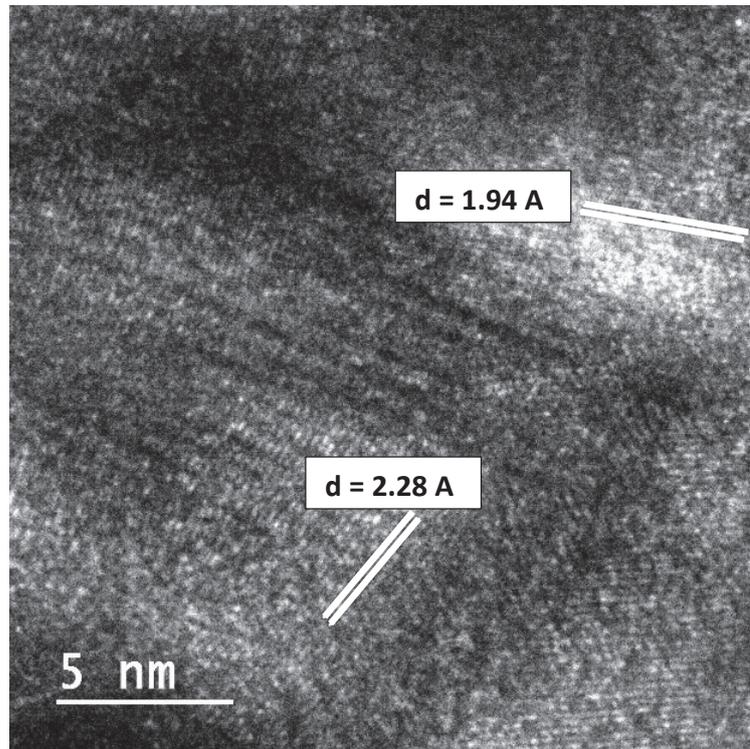


Figura 28. Distancias interplanares del compuesto selenuro de cobalto, $d = 2.28 \text{ \AA}$ y $d = 1.94 \text{ \AA}$.

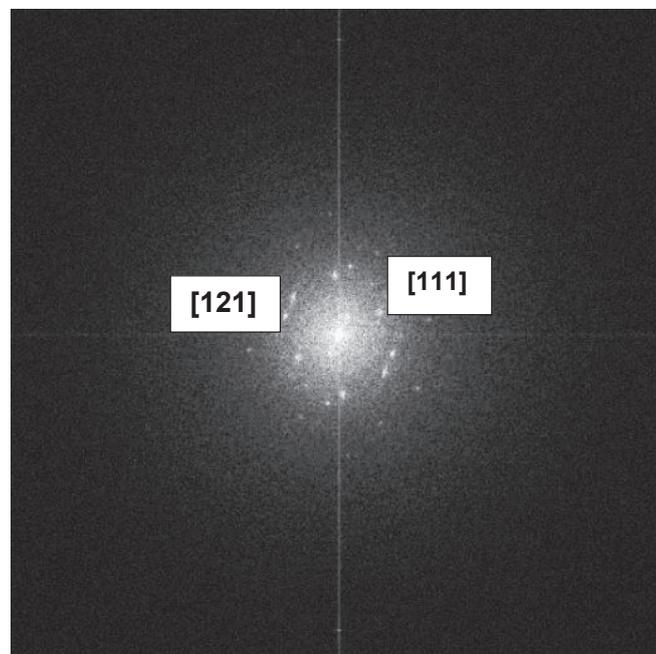


Figura 29. Patrón de difracción de electrones para la muestra selenuro de cobalto.

Teleruro de Cobalto

Al igual que las muestras antes mencionadas también se siguió el mismo protocolo para la caracterización de la muestra teleruro de cobalto, empezando por obtener la absorción de UV-Vis, este nos muestra información sobre el bandgap directo e indirecto, el bandgap directo se obtiene en 1.7 eV, y el bandgap indirecto ocurre en 2.32 eV, estos resultados son consistentes a los reportados por Alver et al. [30]

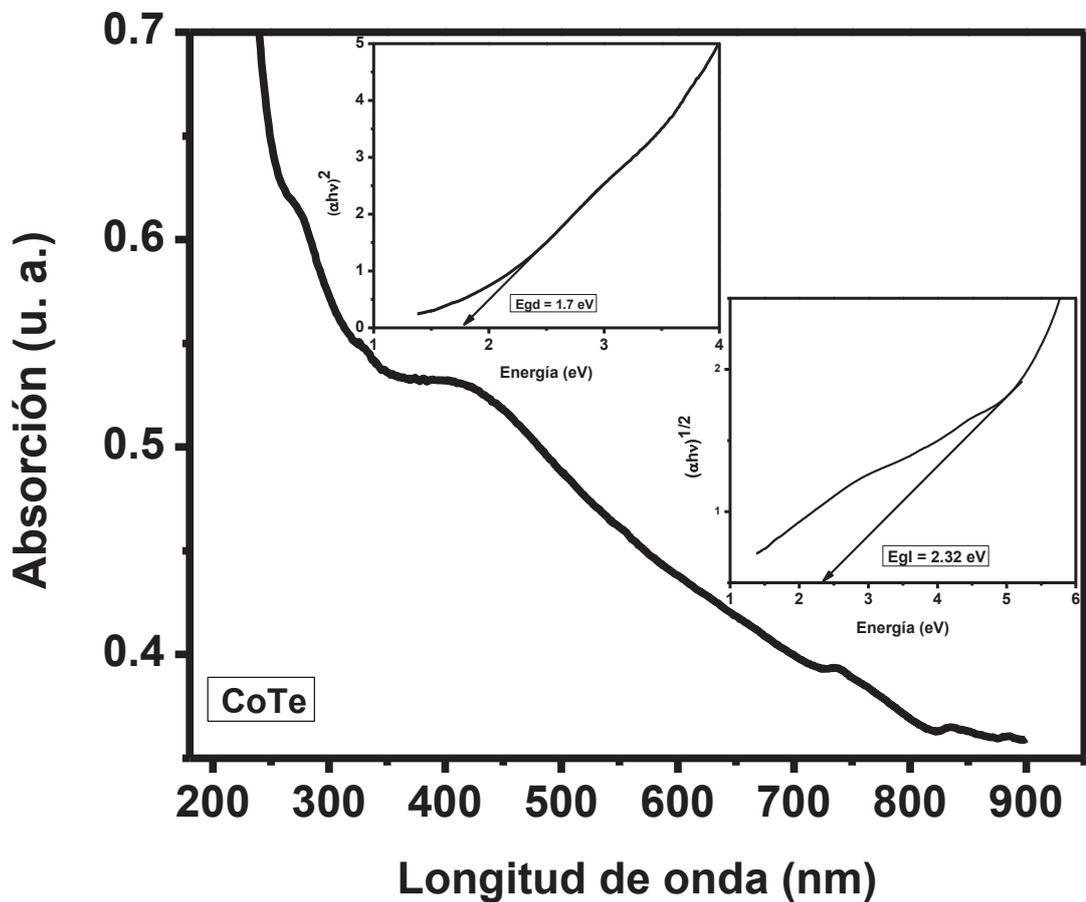


Figura 30. Espectro de absorción para la muestra teleruro de cobalto. La figura muestra los valores correspondientes para el bandgap directo e indirecto, estos valores son 1.7 eV y 2.32 respectivamente.

Se realizaron estudios de FTIR para la muestra telururo de cobalto, el espectro se muestra en la figura 31, la muestra fue mezclada con KBr para obtener pastillas y llevar a cabo la lectura, en el espectro realizado, se puede observar que los picos de absorción en los 3446 y 1600 cm^{-1} para para el telururo de cobalto, corresponden a la vibración del O-H y a la vibración de flexión del H-O-H, respectivamente, esto se debe a la absorción de H_2O por parte de la muestra.

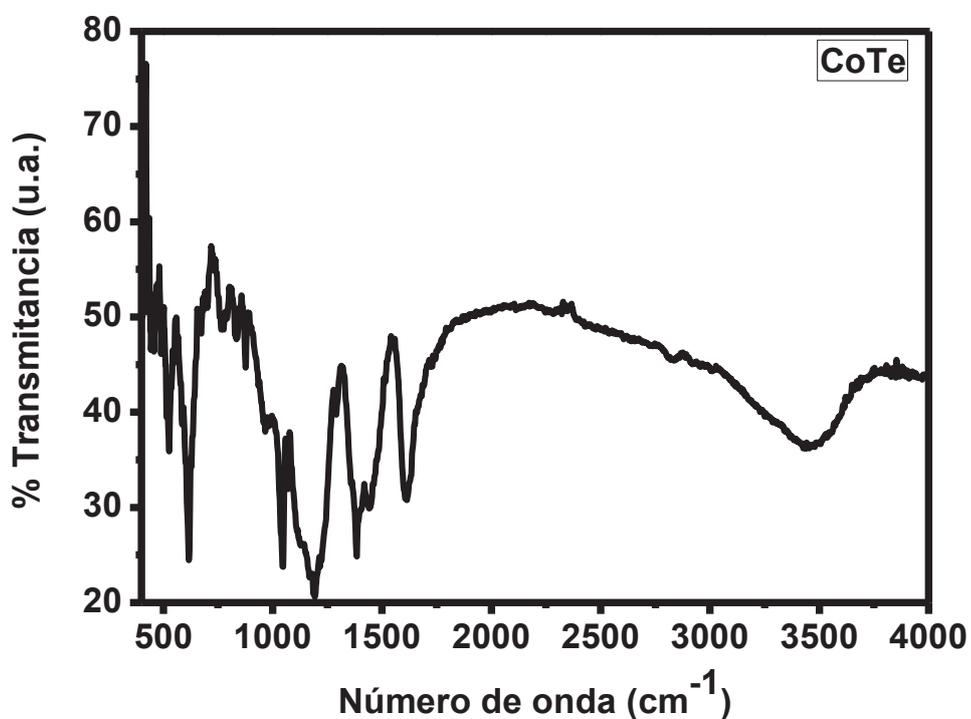


Figura 31. Espectro de FTIR correspondiente al compuesto telururo de cobalto.

La absorción de agua es muy común en la muestra telururo de cobalto sobre todo cuando han sido expuestos a la atmósfera o probablemente también se deban a que hayan quedado pequeños rastros de la matriz de agua deionizada al

momento de prepararla, pero sería poco probable que esto sucediera porque la muestra fue secada en un horno, por tal motivo se puede sugerir que las muestras están libres de los solventes precursores utilizados para llevar a cabo la reacción, Wang et al.^[22] argumentan también que esto se debe a un enlace fuerte de puente de hidrógeno. El pico en 828 cm^{-1} corresponde al grupo O-Te-O o Te-O-, mientras que la banda en 621 cm^{-1} , se puede atribuir a TeO, además, la banda que aparece en 1385 cm^{-1} puede ser atribuida a la combinación de éstos grupos funcionales, estos resultados son consistentes a los reportados por O'Donnell et al.^[23] y Ilieva et al.^[24]. Además, utilizando los estudios realizados por Markova ^[18], la banda en 524 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los enlaces Co-O, esto indica la formación de óxido de cobalto y además Markova afirma que la existencia de éste pico es motivo para concluir la formación de nanopartículas de telururo de cobalto.

En la figura 32, se muestra un espectro Raman correspondiente al compuesto telururo de cobalto, los picos característicos de este compuesto son 460, 660 y 984, Komatsu et al.^[31], Han encontrado picos alrededor de los 725 y 305 cm^{-1} , los cuales

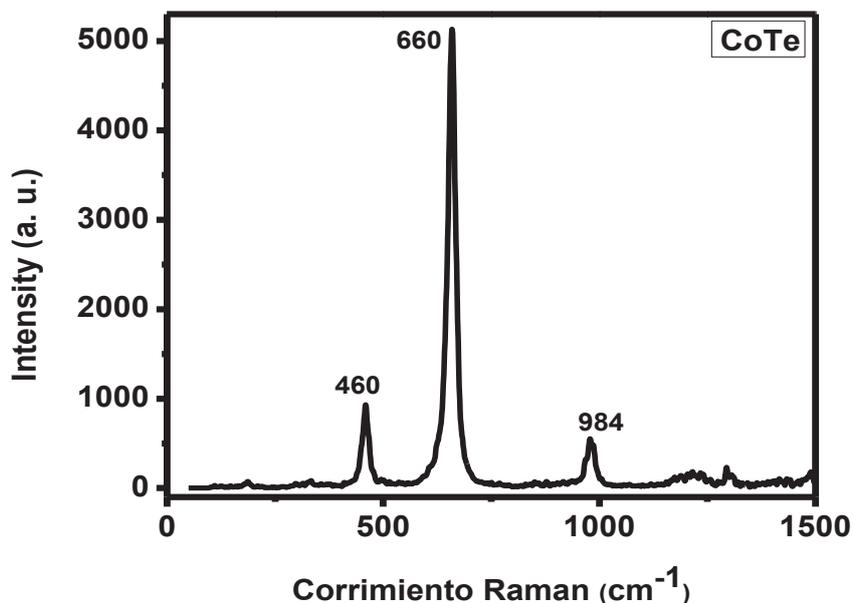


Figura 32. Espectro Raman de la muestra telururo de cobalto, se indican las frecuencias que se han identificado en referencias.

son característicos de los grupos TeO_3 y que los picos alrededor de $650\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ y 455 cm^{-1} se atribuye al grupo TeO_4 . Por otra parte, Himei et al.^[32], también han reportado que los picos en 720 y 780 cm^{-1} corresponden a TeO_3 y el pico en 655 cm^{-1} es asignado a TeO_4 . De tal manera podemos concluir que los picos obtenidos para este compuesto a través de espectroscopia Raman coinciden con lo reportado.

En la figura 33, se muestra el espectro XPS correspondiente a la muestra telururo de cobalto, las energías de enlace obtenidos en el análisis de XPS no muestran picos evidentes de óxido de cobalto, ni óxido de telurio, lo cual se puede deducir que el compuesto es de alta pureza, las energías correspondientes son Te

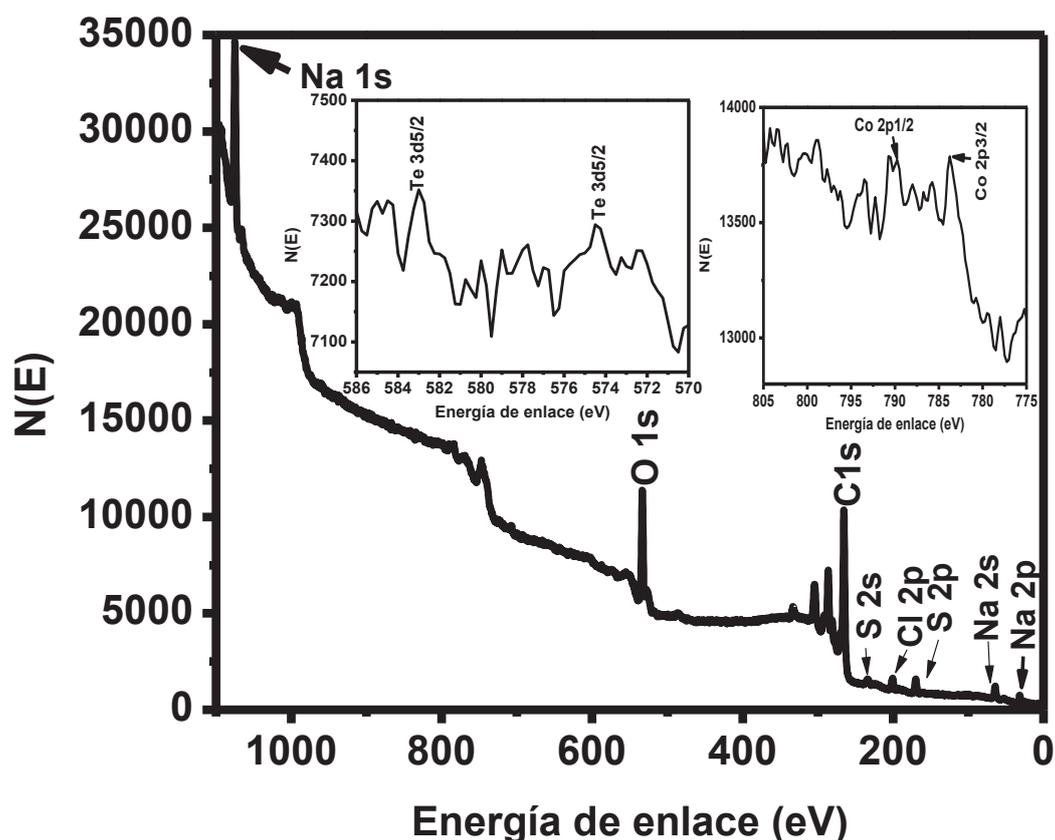


Figura 33. Espectro de XPS para el compuesto telururo de cobalto, en el recuadro se muestra dos energías de enlace características correspondiente al telurio $\text{Te 3d}_{5/2}$ y $\text{Te 3d}_{3/2}$, y cobalto $2\text{p}_{3/2}$ y $2\text{p}_{1/2}$.

3d_{5/2} (574 eV) y Te 3d_{3/2} (583 eV), mientras que para Co 2p_{3/2} y Co 2p_{1/2}, se encuentran aproximadamente en los 783 eV y 790 eV, respectivamente. Las energías son similares a las reportadas por Xie et al.^[33], lo cual indican que el compuesto es obtenido es CoTe₂.

Muhler et.^[34], sugieren que es un compuesto intermetálico, con pequeños cambios químicos y éstos probablemente se deban a las diferentes contribuciones de Madelung, razón por la cual los cambios de la densidad electrónica se localiza en los átomos de cobalto.

En la figura 34 se muestra la imagen de TEM realizada a la muestra telururo de cobalto, al igual que la del selenuro de cobalto, muestra aglomeraciones, no se ven estructuras geométricas bien definidas.

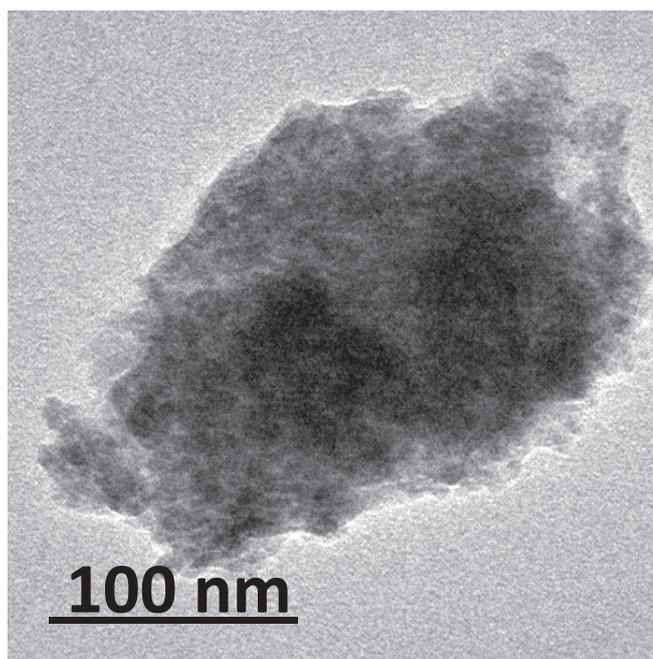


Figura 34. Micrografía tomada por TEM de la muestra telururo de cobalto, se observa pequeñas aglomeraciones o agregados del compuesto, la escala indicada es de 100 nm.

Sobre esta misma región se procedió a realizar la difracción de electrones para elucidar las distancias interplanares al igual que poder deducir la estructura

cristalina correspondiente a este compuesto, en la figura 35 podemos observar que las distancias interplanares correspondientes a la muestra son $d = 3.28 \text{ \AA}$ y $d = 1.97 \text{ \AA}$. Estas distancias son características de una estructura ortorrómbica correspondiente a CoTe_2 , cuyos planos cristalográficos son el [001] y el [220] (JCPDS # 65-2572), el patrón de difracción se muestra en la figura 36.

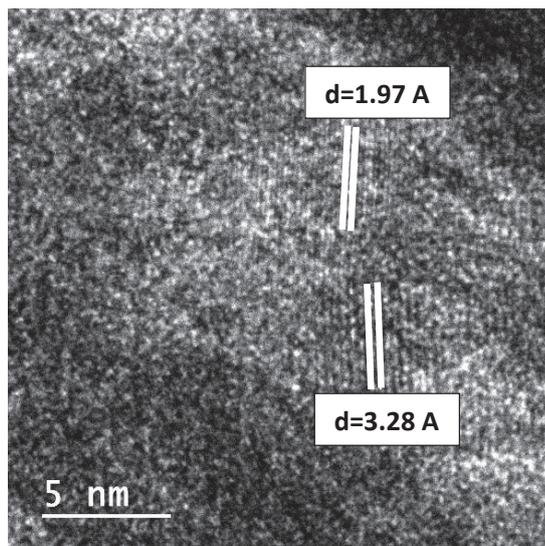


Figura 35. Distancias interplanares del compuesto telururo de cobalto, $d = 3.28 \text{ \AA}$ y $d = 1.97 \text{ \AA}$.

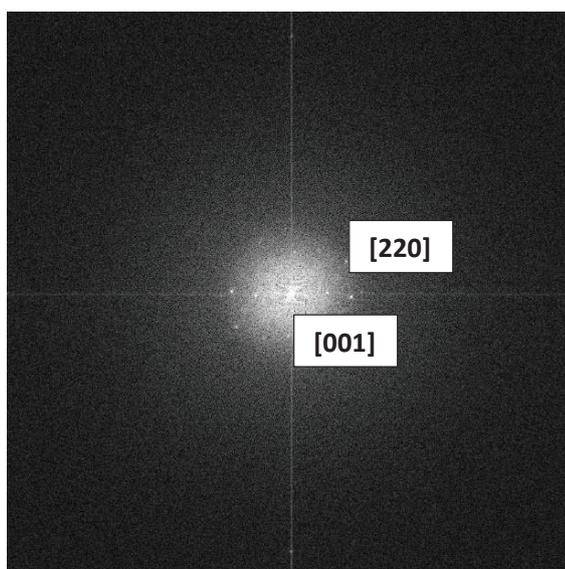


Figura 36. Patrón de difracción de electrones para la muestra telururo de cobalto, se muestran los planos cristalográficos [001] y [220].

Selenuro de Estroncio

Se realizaron los espectros correspondientes de UV-Vis que se muestran en la figura 37, para encontrar las energías de Bandgap asociadas a este compuesto, cabe señalar que actualmente no existen estudios experimentales para comparar los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, pero si se cuentan con estudios teóricos propuestos por la comunidad científica, el selenuro de estroncio

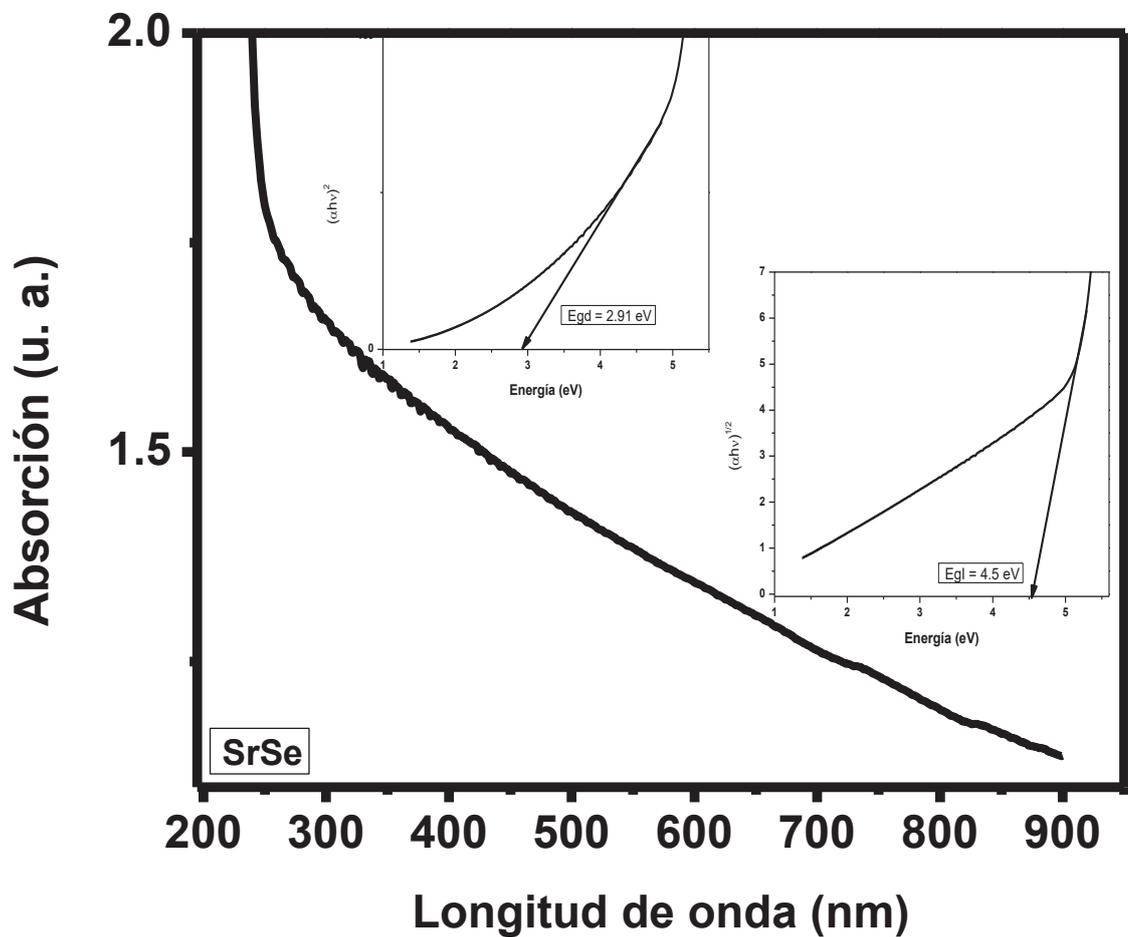


Figura 37. Espectro de UV-Vis, correspondiente al selenuro de estroncio, las bandas de energía correspondientes al bandgap directo e indirecto son 2.91 eV y 4.5 eV, respectivamente.

muestra un bandgap directo de 4.5 eV, esta energía ha sido reportada teóricamente por Zhu et al.^[35]; Zhu calcula también el correspondiente bandgap indirecto para la muestra selenuro de estroncio obteniendo un valor de 2.86 eV, mientras que experimentalmente en este trabajo se obtiene 2.91 eV.

En la figura 38 se muestra el correspondiente espectro de FTIR de la muestra selenuro de estroncio, se pueden observar picos de absorción aproximadamente en 3446 y 1600 cm^{-1} para el selenuro metálico, los cuales corresponden a la vibración O-H y a una vibración de flexión H-O-H, respectivamente, esto se debe a la absorción de H_2O en estas muestras.

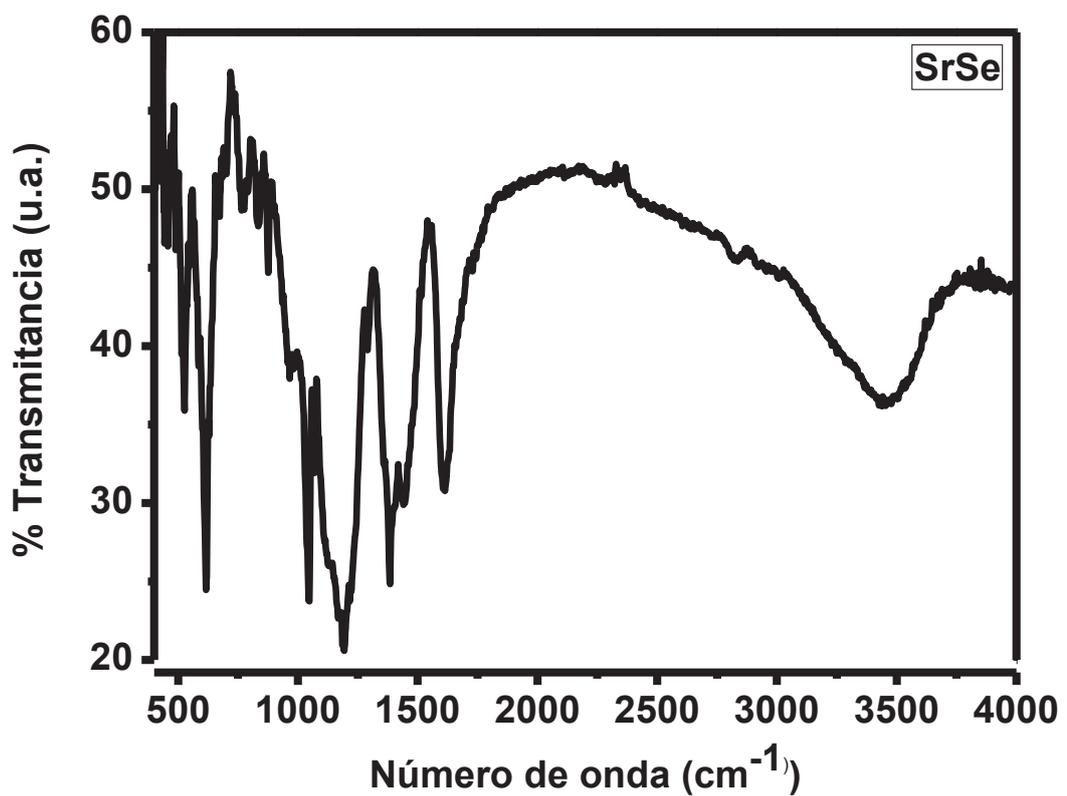


Figura 38. Espectro de FTIR para el compuesto selenuro de estroncio.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la absorción de agua es muy común en estos calcogenuros binarios al ser expuestos al medio ambiente, de tal forma se puede elucidar que la muestra está libre de los solventes utilizados de donde se parte para obtener el selenuro de cobalto. El pico en 524 cm^{-1} se relaciona al Sr^{2+} , y a la formación de nanopartículas relacionadas con el compuesto en cuestión, éste ha sido reportado por Jenila et al.^[36]. La absorción en 608 cm^{-1} es debida al óxido de estroncio^[37].

El espectro Raman, característico del selenuro de estroncio se muestra en la figura 39, el pico correspondiente a SrO está localizado en 456 cm^{-1} ^[38], el pico localizado en 234 cm^{-1} es el característico de SrSe, el cual ha sido reportado tanto teóricamente como experimentalmente por Chen et al.^[39]

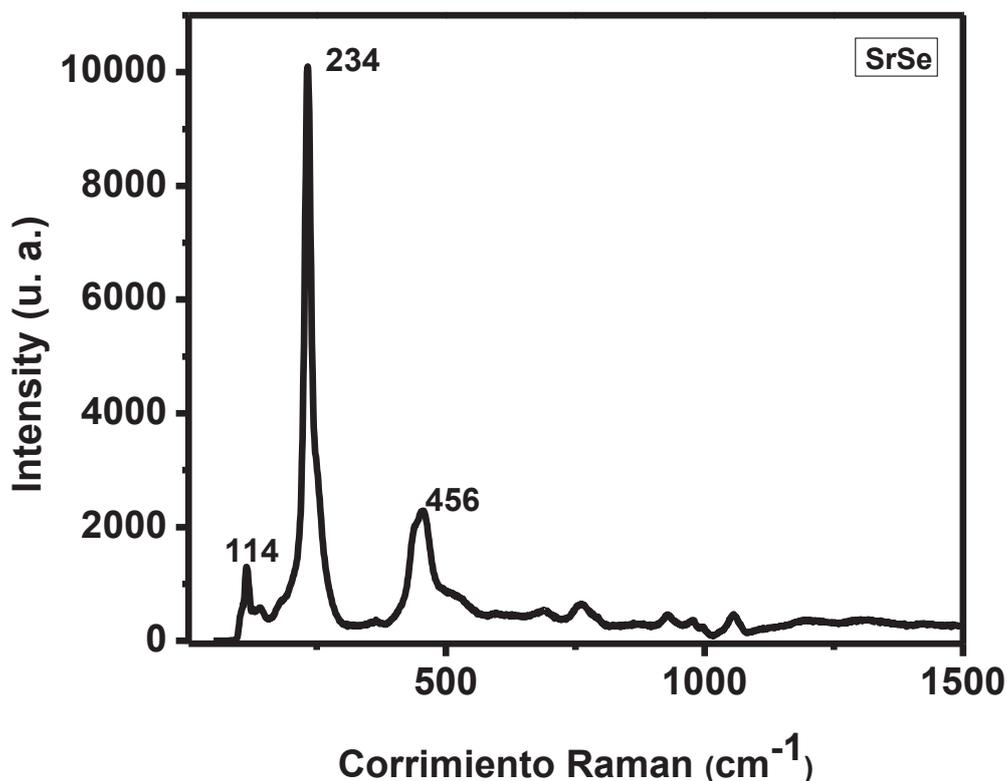


Figura 39. Espectro Raman de la muestra selenuro de estroncio, se indican las frecuencias que se han identificado en referencias.

Se realizó también estudios de TEM a la muestra de selenuro de estroncio con el mismo propósito, conocer la morfología de ésta, se observan arreglos no definidos, partículas aglomeradas. Sobre esa misma imagen se procede a realizar la difracción de electrones para conocer las distancias interplanares, obteniendo una sola distancia interplanar para este compuesto, lo cual se puede concluir que corresponde a un arreglo cúbico, la distancia interplanar de este compuesto es $d = 3.27 \text{ \AA}$, que corresponde al plano [200] (JCPDS # 10-0182).

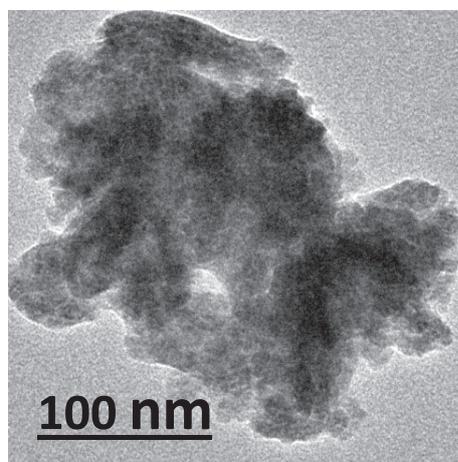


Figura 40. Micrografía del compuesto selenuro de estroncio, escala 100 nm.

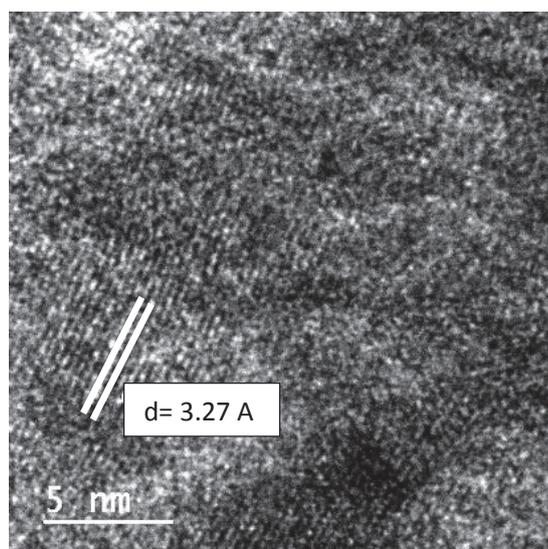


Figura 41. Distancia interplanar del compuesto selenuro de estroncio, $d = 3.27 \text{ \AA}$.

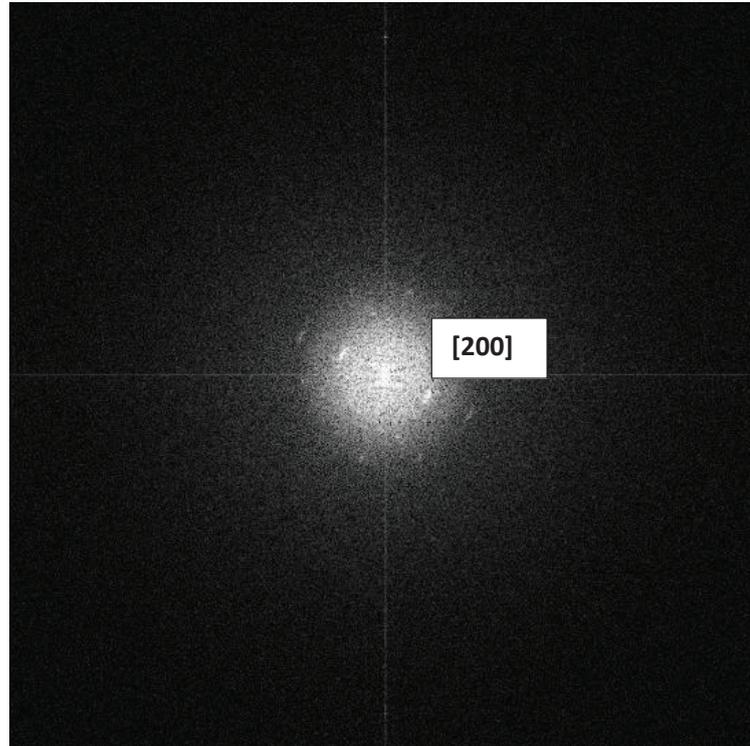


Figura 42. Difracción de electrones correspondiente al compuesto selenuro de estroncio, el plano cristalográfico es [200].

Teleruro de Estroncio

Los Estudios correspondientes a UV-Vis, se muestran en la figura 43, Utilizando el mismo procedimiento experimental y el mismo modelo matemático para tratar los datos y así obtener el bandgap experimental. Tomando como base a Zhu et al.^[35], el cual plantea cálculos teóricos correspondientes al bandgap de este compuesto, podemos comparar sus valores teóricos del teleruro de estroncio correspondientes al bandgap directo e indirecto. Experimentalmente se obtuvieron un bandgap indirecto de 1 eV y un bandgap directo de 3.3 eV, mientras que Zhu son su modelo teórico reporta un valor de 1.6 (bandgap indirecto) y 3.2 (Bandgap directo), por otra parte Khenata et al.^[40], han reportado también un bandgap indirecto de 1 eV para teleruro de estroncio.

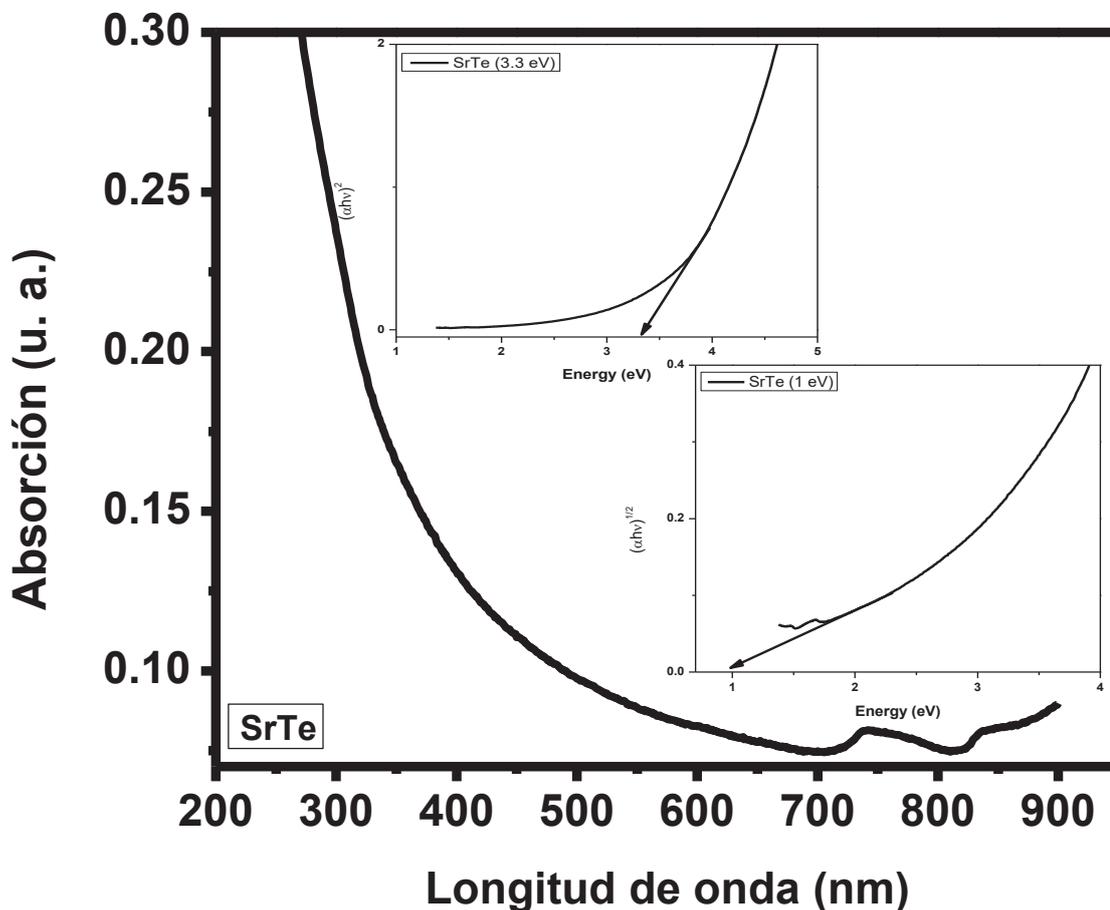


Figura 43. Espectro de UV-Vis para la muestra telururo de estroncio, los valores de las energías del bandgap directo e indirecto se muestran en los recuadros, el bandgap directo tiene un valor de 3.3 eV y el indirecto de 1 eV.

Realizando estudios de FTIR se puede observar que los picos de absorción en aproximadamente en 3446 y 1600 cm^{-1} para este telururo metálico, corresponden a la vibración del O-H y a la vibración de flexión del H-O-H, respectivamente, lo cual corresponde a una absorción de H_2O debido al medio ambiente. El pico en 1000 cm^{-1} corresponde al grupo O-Te-O o Te-O-, mientras que la banda en 614 cm^{-1} , se puede atribuir a TeO, además, la banda intensa que aparece en 1191 cm^{-1} puede

ser atribuida a la combinación de éstos grupos funcionales, estos resultados son consistentes a los reportados por O'Donnell et al.^[23] y Iliava et al.^[24]. El pico correspondiente a Sr^{2+} se encuentra también en 524 cm^{-1} ^[36].

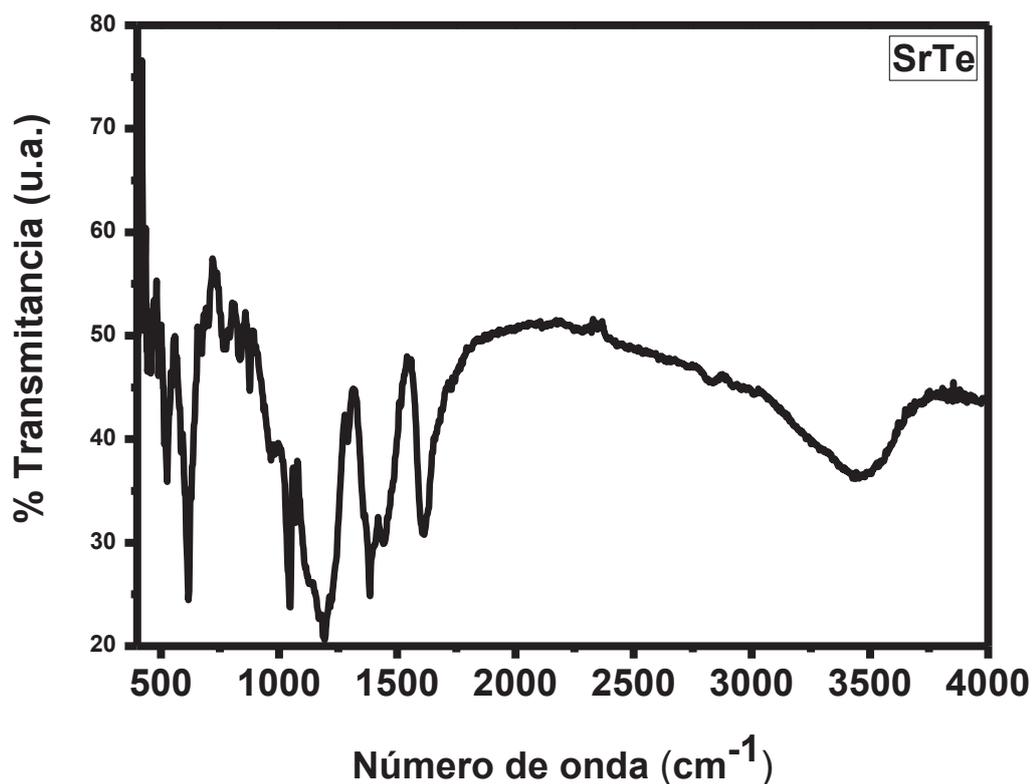


Figura 44. Espectro de FTIR para la muestra telururo de estroncio.

La figura 45, muestra el espectro Raman de la muestra telururo de estroncio, se pueden observar picos en 1069 cm^{-1} y un pico de baja intensidad alrededor de los 987 cm^{-1} , estos picos son característicos de SrO ^[41]. Para este tipo de compuesto existe muy poca bibliografía para seguir comparando las bandas correspondientes.

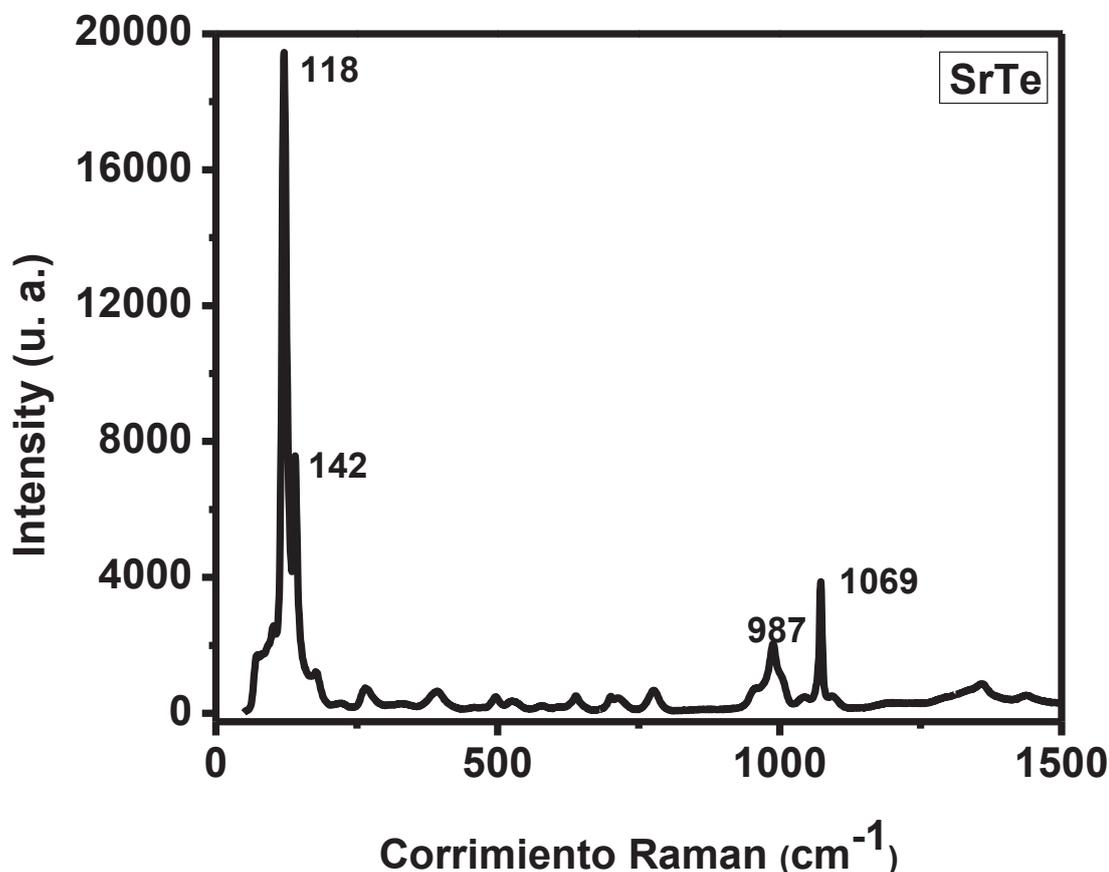


Figura 45. Espectro Raman de la muestra selenuro de estroncio, se indican las frecuencias que se han identificado en referencias.

Para este compuesto también se realizaron estudios correspondientes a TEM, encontrando una morfología bien definida, como se muestra en la figura 46, se pueden observar pequeños aglomerados muy semejantes a un geometría cúbica, (nanocubos). Cabe señalar que es un estudio morfológico de contraste. Posteriormente sobre esa misma región se procedió a obtener las distancias interplanares características para este compuesto, los valores correspondientes son $d = 2.9 \text{ \AA}$, $d = 2.88 \text{ \AA}$ y $d = 2.5 \text{ \AA}$, correspondiente a un sistema cúbico desconocido (JCPDS #65-5700) los planos correspondientes son [110] y [111], esto se logra magnificando la escala de medición. Ver figura 47.

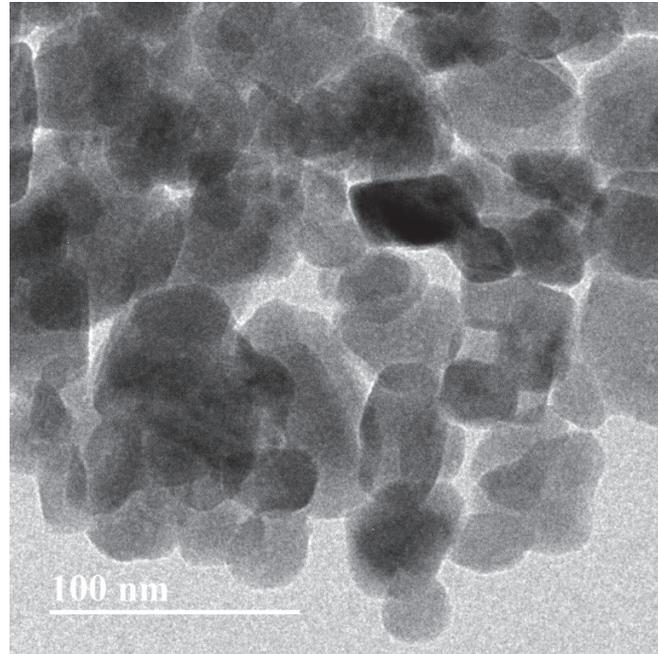


Figura 46. Micrografía tomada por TEM de la muestra telururo de estroncio, escala indicada 100 nm.

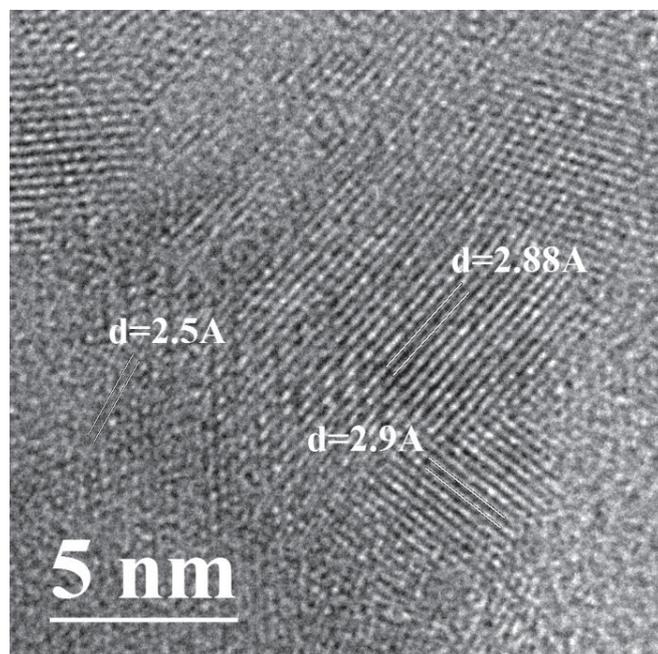


Figura 47. Distancias interplanares del compuesto telururo de estroncio.

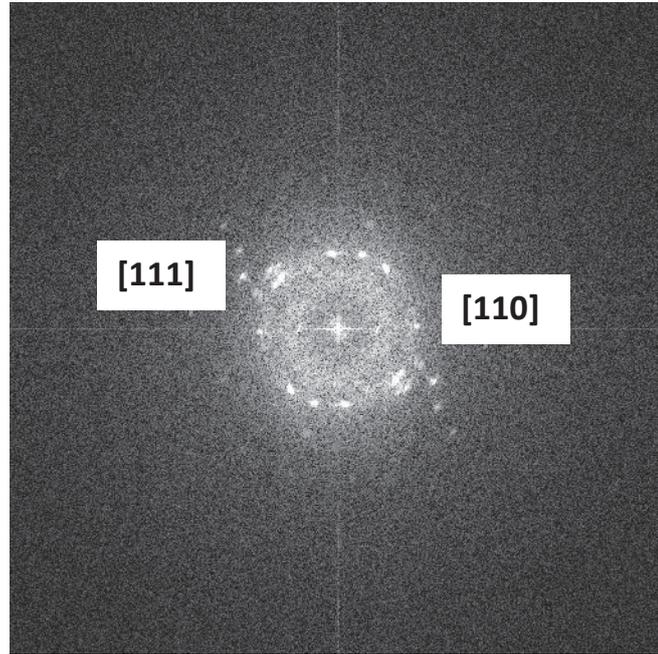


Figura 48. Patrón de difracción de electrones para la muestra telururo de estroncio.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron seis compuestos calcogenuros binarios (CuSe, CuTe, CoSe, CoTe, SrSe y SrTe) mediante la técnica de intercambio iónico con soluciones de selenio y telurio, preparadas a base de rongalita y un hidróxido. Este proceso es sencillo comparado con los reportados en la bibliografía. Se caracterizaron los compuestos antes mencionados mostrando propiedades semejantes a las reportadas que para el caso del cobalto y estroncio existe muy poca información. Por lo cual algunas de nuestras caracterizaciones sientan las bases como datos preliminarmente obtenidos.

Los espectros Raman nos confirman y nos complementan con los espectros de FTIR que los compuestos obtenidos de calcogenuros binarios se formaron adecuadamente, debido a que los grupos funcionales obtenidos por FTIR se validan por Raman.

En principio la composición química analizada mediante XPS corresponde con la presencia de los dos elementos químicos principales para cada compuesto, no obstante nos muestra también presencia de impurezas lo cual sugiere se deba implementar un proceso adicional de purificación sobre estos calcogenuros.

Para el selenuro de cobre, se obtuvieron los bandgaps directo e indirecto, los cuales corresponden a los reportados por la bibliografía consultada, 2.79 eV para el directo y 1.36 para el indirecto, de lo cual se puede obtener una eficiencia del 8.8% para celdas solares. Los estudios de FTIR y espectroscopia Raman revelan información característica del material, concluyendo que tenemos nanopartículas, en la región por abajo de los 500 cm^{-1} (FTIR), así como la presencia de selenio. También se concluye con el estudio FTIR que la muestra es higroscópica, es decir, absorbe humedad del medio ambiente, esto se puede deducir por el pico que se encuentra en el rango de los 3000 y 4000 cm^{-1} . En el estudio Raman, indica claramente la formación de selenuros de cobre, esto se observa en el pico de 258 cm^{-1} . Por otra parte, el estudio XPS, nos verifica que el compuesto selenuro de cobre se ha formado, teniendo al cobre en el estado de oxidación +2. De los

estudios correspondientes a TEM, revelaron aglomeraciones o partículas indistinguibles a 200 nm, las distancias interplanares obtenidas revelan que el material es ortorrómbico.

En el telururo de cobre, el bandgap directo (3.01 eV) e indirecto (2.91 eV) obtenidos mediante el espectro de UV-Vis, son congruentes con los reportados por la comunidad científica, los estudios de FTIR, también nos revelan nanopartículas de cobre por debajo de la región de 500 cm^{-1} . También, es contundente la formación de O-Te-O (829 cm^{-1}) o Te-O (615 cm^{-1}) en esta muestra; el estudio Raman muestra bandas características para el telurato hidrato de cobre, también existen formaciones de sulfatos, éstos pueden deberse a algún rastro de rongalita presente en el material, por otra parte, los estudios de XPS muestran estados de oxidación característicos para el telurio. El estudio TEM determina la formación de una nanooruga; en esa misma región se estudian las distancias interplanares correspondientes obteniendo valores correspondientes a una estructura ortorrómbica.

En el selenuro de cobalto, los estudios correspondientes al bandgap de energías directa e indirecta corresponden a los reportados, 1.7 eV directo y 1.4 eV indirecto. Al igual que las muestras de cobre, éste absorbe humedad del medio ambiente lo cual se revela en el espectro de FTIR, se tiene información de la existencia de óxido de cobalto y de partículas nano por debajo de la región de los 500 cm^{-1} . El espectro Raman muestra la existencia de la formación de CoSe_2 , por el pico localizado en 192 cm^{-1} , al igual que el espectro de FTIR se confirma la existencia de óxido de cobalto debido a los picos obtenidos en 475 y 626 cm^{-1} . El estudio correspondiente de XPS revela la existencia de selenio Se 3p3 y Se 3d5, así como Co 2p1 y Co 2p3. El estudio TEM muestra aglomeraciones del material, y las distancias interplanares corresponden a 2.28 \AA y 1.94 \AA , las cuales son características de una estructura cristalina ortorrómbica.

Para el telururo de cobalto, los bandga característicos son 1.7 eV y 2.32 eV, también han sido reportados ampliamente, el compuesto es higroscópico, esto se

demuestra en los estudios de FTIR, a su vez, también aparecen bandas por debajo de los 500 cm^{-1} , la cual nos revela la presencia de nanopartículas de cobalto, los picos localizados en 828 cm^{-1} corresponde a óxido de telurio, lo cual se confirma con el estudio Raman, el estudio XPS, muestra Co 2p_{3/2} y Co 2p_{1/2}, y telurio 3d_{5/2} y 3d_{3/2}, estos resultados indican que el compuesto obtenido es CoTe. El estudio de TEM muestra una estructura cristalina ortorrómica; se muestra además que son partículas aglomeradas.

El compuesto selenuro de estroncio muestra un bandgap directo de 2.91 eV e indirecto de 4.5 eV, estos resultados se cotejaron con datos teóricos obtenidos por Zhu et al., mediante el modelo que ellos proponen, el trabajo que se presente sienta datos preliminares experimentales sobre las bandas de energías para este compuesto, en el espectro infrarrojo se muestra también la presencia de agua, este compuesto es higroscópico, y además en FTIR el pico en 524 cm^{-1} indica la presencia de Sr²⁺; en el estudio Raman se obtiene un pico en 234 cm^{-1} el cual es característico para el SrSe. Este compuesto presenta aglomeraciones de partículas y una estructura cristalina cúbica.

El telururo de estroncio presenta una bandgap directo de 3.3 eV y un indirecto de 1 eV, éstas fueran comparadas por lo estudios teóricos de Zhu, debido a que no hay bibliografía correspondiente en el área experimental. Al igual que las muestras anteriores, el compuesto presenta una banda bien definida de los 3500 a los 4000 cm^{-1} que corresponde a humedad absorbida del medio ambiente. La espectroscopia Raman muestra picos en 1069 y 987 cm^{-1} que corresponden a óxido de estroncio.

TRABAJOS FUTUROS

Durante el presente trabajo de investigación se pudo observar que existen muy pocos trabajos publicados en el área de calcogenuros de cobre, cobalto y estroncio, con esto no se quiere decir que es un área nueva, estos compuestos han existido desde tiempo remotos y lo que pasa es que son muy escasamente investigados, lo novedoso durante el desarrollo de esta tesis es que se pueden realizar películas delgadas con los distintos sistemas obtenidos, utilizando varias técnicas para la elaboración de éstas.

Es aún más escaso los estudios de calcogenuros realizados con estroncio, sólo algunos autores han publicado aspectos teóricos pero experimentales casi no existen. De tal manera, considero pertinente seguir con el estudio de estos materiales hasta lograr un procedimiento estándar con las condiciones necesarias para la síntesis.

Es bueno continuar, investigando sobre qué tipo de semiconductores a que corresponden, es decir, clasificar cada uno de éstos en semiconductores tipo p, n, etc. Y a su vez realizar calcogenuros para sistemas ternarios.

Utilizando m-cresol se puede formar una pasta con cualquiera de estos materiales que se han sintetizados y que sean tamizados muy finamente, dicha pasta se puede esparcir para formar películas mediante un arreglo serigráfico (screen printer). Esto permitiría que los materiales sean candidatos en capas dispositivo fotovoltaico. También estas capas pueden ser dopadas por difusión térmica de una película que se les deposite superficialmente como de indio, cobre, aluminio, antimonio, etc.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Neyvasagam, K. (2008). *Studies on the electrical and optical properties of thin films of copper tellurides*. Tesis de Doctorado en Filosofía no publicada. Universidad de Madurai Kamaraj, Madurai, India.
- [2] Zhao, D., Zhang, S., Yin, G., Du, C., Wang, Z., Wei, J. (2013). Tungsten doped Co-Se nanocomposites as an efficient non precious metal catalyst for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 91, 179-184.
- [3] Kumar, P., Gusain, M., Nagarajan, R. (2012). Solvent-Mediated Room Temperature Synthesis of Highly Crystalline Cu₉S₅ (Cu_{1.8}S), CuSe, PbS, and PbSe from Their Elements. *Inorganic Chemistry*, 51, 7945-7947.
- [4] Sharma, R., Kedarnath, G., Jain V., Wadawale, A., Pillai, C. G. S., Nalliath, Manoj, Vishwanadh, B. (2011). Copper(I) 2-pyridyl selenolates and tellurolates: Synthesis, structures and their utility as molecular precursors for the preparation of copper chalcogenide nanocrystals and thin films. *The Royal Society of Chemistry*, doi: 10.1039/c1dt10461f.
- [5] Liu, X., Zhang, N., Yi, R., Qiu, G., Yan, A., Wu, H., Meng, D., Tang, M. (2007). Hydrothermal synthesis and characterization of sea urchin-like nickel and cobalt selenides nanocrystals. *Materials Science and Engineering B*, 140, 38-43.
- [6] Kumar, S., Kundu, V., Vohra, A., Chakarvarti, S. K. (2011). Investigation of copper telluride nanowires synthesized by electrochemical method. *Solid States Physics*, 1349, 393-394.
- [7] Dhasade, S. S., Hn, S. H., Fulari, V. J. (2012). A nanostructured copper telluride thin film grown at room temperatura by an electrodeposition method. *Journal of Semiconductors*, 33, 0930021-0930026.
- [8] Xing-Xing, T., Wien-Jie, X., Xin-Feng, T., Qing-Jie, Z. (2011). Phase transition and high temperature thermoelectric properties of copper selenide Cu_{2-x}Se (0 ≤ x ≤ 0.25). *Chin. Phys. B*, 20, 0872011-0872018).

- [9] Khomane, A. S. (2012). Synthesis and characterization of chemically deposited Cu_{2-x}Se thin films. *Scholar Research Library*, 4, 1857-1863.
- [10] Patidar, D., Saena, N. S. (2012). Characterization of single phase copper selenide nanoparticles and their growth mechanism. *Journal of Crystal Growth*, 343, 68-72.
- [11] Nekooi, P., Akbari, M., Amini, M. K. (2010). CoSe nanoparticles prepared by the microwave-assisted polyol method as an alcohol and formic acid tolerant oxygen reduction catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 6392-6398.
- [12] Liu, C. C., Song, J. M., Zhao, J. F., Li, H. J., Qian, H. S., Niu, H. L., Mao, C. J., Zhang, S. Y., Shen, Y. H. (2012). Facile synthesis of tremelliform $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ nanosheets: An efficient Catalyst for the decomposition of Hydrazine Hydrate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120, 139-145.
- [13] Zhu, L., Teo, M., Wong, P.C., Wong, K. C., Narita, I., Ernst, F., Mitchell, K. A. R., Campbell, S. A. (2010). Synthesis, characterization of a CoSe_2 catalyst for the oxygen reduction reaction. *Applied Catalysis A: General*, 386, 157-165.
- [14] Li, J., Tang, X., Song, L., Zhu, Y., Qian, Y. (2009). From Te nanotubes to CoTe_2 nanotubes: A general strategy for the formation of 1D metal telluride nanostructures. *Journal of Crystal Growth*, 311, 4467-4472.
- [15] Xu, L., Zhang, S., Liu, W., Du, Z. (2012). Vertically Cobalt nanoplate Arrays Based on One-Step Electrochemical Growth and Their Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry*, 116, 2801-2806.
- [16] Castillo, S. J., Sotelo-Lerma, M., Zingaro, R. A. (2001). Preparation of CdTe coatings using the chemical deposition method. *Journal of Organometallic Chemistry*, 623, 81-86.

- [17] Kumar, P., Singh, K., Srivastava, O. N. (2010). Template free-solvothermally synthesized copper selenide (CuSe, Cu_{2-x}Se, β-Cu₂Se and Cu₂Se) hexagonal nanoplates. *Journal of crystal Growth*, 312, 2804-2813.
- [18] Markova, Deneva I. (2010). Infrared Spectroscopy Investigation of Metallic Nanoparticles Based on Copper, Cobalt, and Nickel Synthesized Through Borohydride Reduction Method (Review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 45, 351-378.
- [19] Shi J.H., Li Z.Q., Zhang D.W., Liu Q.Q., Sun Z. and Huang S.M. (2011). Fabrication of Cu (In, Ga)Se₂ thin films by sputtering from a single quaternary chalcogenide target. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19, 160-164.
- [20] Lakshmi M., Bindu K., Bini S., Vijayakumar K.P., Sudha Kartha C., Abe T. and Kashiwaba Y. (2001). Reversible Cu_{2-x}Se – Cu₃Se₂ phase transformation in copper selenide thin films prepared by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*. 386, 127-132.
- [21] Frost R.L. and Keeffe E.C. (2009). Raman spectroscopic study of the selenite mineral mandarinoite Fe₂Se₃O₉6H₂O”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 40, 42-45.
- [22] Wang, G., Zhang, J., Dai, S., Yang, J., Jiamg, Z. (2005). Thermal analyses, spectral characterization and structural interpretation of Yb³⁺ doped TeO₂-ZnCl₂ glasses. *Physics Letters A*. 341, 285-290.
- [23] O’Donnell, M. D., Miller, C. A., Furniss, D., Tirkhomirov, V. K., Seddon, A. B. (2003). Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 331, 48-57.
- [24] Ilieva, D., Dimitrov, V., Dimitriev, Y. (1997). Infrared spectral study on tellurite vanadate vitreous systems containing ZnO and CdO. *Physics and Chemistry of Glasses*. 38(2), 79-82.

- [25] Frost R.L. and Keeffe E.C. (2009). Raman spectroscopic study of the tellurite minerals: graemite $\text{CuTeO}_3\text{H}_2\text{O}$ and teineite $\text{CuTeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Raman Spectroscopy*. 40, 128-132.
- [26] Maneeprakorn, W., Malik, M., O'brien, P. (2010). The preparation of cobalt phosphide and cobalt chalcogenide (CoX , $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) nanoparticles from single source precursors. *Journal of Materials Chemistry*. 20, 2329-2335.
- [27] Osswalda, S., Flahautb, E., Yea, H., Gogotsia, Y. (2005). Elimination of D-band in Raman spectra of double-wall carbon nanotubes by oxidation. *Chemical Physics Letters*. 402, 422-427.
- [28] Camposa, C. E. M., de Limaa, J. C., Grandia, T. A., Machadoa, K. D., Dragoa, V., Pizanib, P. S. (2004). Hexagonal CoSe formation in mechanical alloyed Co₇₅Se₂₅ mixture. *Solid State Communications*. 131, 265-270.
- [29] Mandale, A. B., Badrinarayanan, S., Date¹. S. K., Sinha, A. P. B. (1984), Photoelectron-spectroscopic study of nickel, manganese and cobalt selenides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 33, 61-72.
- [30] Alver, Ü., Bacaksiz, E., Yanmaz, E. (2008). Structural, magnetic and optical properties of Co-diffused CdTe thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 456. 6-9.
- [31] Komatsu, T., Tawarayama, H., Mohri, H., Matusita, K. (1991). Properties and crystallization behaviors of $\text{TeO}_2\text{-LiNbO}_3$ glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **135**(2-3), 105-113.
- [32] Himei, Y., Osaka, A., Nanba, T., Miura, Y. (1994). Coordination Change of Te Atoms in Binary Tellurite Glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 177(1), 164–169.
- [33] Xie, Y., Li, B., Su, H., Liu, X., Qian, Y. (1999). Solvothermal route to CoTe₂ nanorods. *Nanostructured Materials*. 11(4), 539-544.

- [34] Muhler, M., Bensch, W., Schur, M. (1998). Preparation, crystal structures, experimental and theoretical electronic band structures of cobalt tellurides in the composition range. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 10 (13), 2947.
- [35] Zhu, X., Zhang, H., Cheng, X. (2011). Theoretical study of the band gap of SrSe and SrTe in GW approximation. *Modern Physics Letters B*. 25 (23), 1905-1914.
- [36] Jenila, M., Rajasekaran, T. R., Charles, B. (2012). Growth and characterisation of pure and strontium added $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{F}_9$ single crystals. *Archives of Applied Science Research*. 4(4), 1850-1856.
- [37] Greena, J., Karuppasamy, K., Antony, R., Shajan, X., Kumaresan, S. (2013). Effect of magnesium doping on the physicochemical properties of strontium formate dehydrate crystals. *Chem. Sci. Trans*. 2(1), 141-146.
- [38] Kloprogge, J., Ruan, H., Duong, L., Frost, R. 2001). FT-IR and Raman microscopic study at 293 K and 77 K of Celestine SrSO_4 , from the middle Triassic limestone (Muschelkalk) in Winterswijk. The Netherlands. *Netherlands Journal of Geosciences*. 80(2), 41-47.
- [39] Chen, J., Shen, W. Z. (2006). Raman study of phonon modes and disorder effects in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ alloys grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*. 99.
- [40] Khenata, R., Baltache, H., Rérat, M., Driz, M., Sahnoun, M., Bouhafs, B., Abbar, B. (2003). First-principle study of structural, electronic and elastic properties of SrS, SrSe and SrTe under pressure. *Physica B*. 339, 208-215.
- [41] Hussin, R., Aziz, N., Rohaizat, A., Deraman, K., Nurulhuda, W., Shamsuri, W., Halim, D. N., Husin, M. S., Ahmad, N. E. (2011). Vibrational studies of strontium antimony phosphate glass. *Solid State Science and Technology*. 19(2), 363-370.
- [42] RUBINSON, Kenneth A. y Rubinson, Judith F. (2001). *Análisis Instrumental*. Madrid: Prentice Hall.

- [43] REQUENA, Alberto y Zúñiga, José (2004). Espectroscopía. Madrid: Pearson.
- [44] SKOOG, D., Holler, J. y Nieman, T. (2001). Principios de análisis instrumental. Madrid: McGraw-Hill.
- [45] SMITH, W. y Hashemi, J. (2006). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. México: McGraw-Hill.

COPPER-SELENIDE AND COPPER-TELLURIDE COMPOSITES POWDERS SINTETIZED BY IONIC EXCHANGE

O. ARELLANO-TÁNORI^{a,b}, M. C. ACOSTA-ENRÍQUEZ^{a*},
R. OCHOA-LANDÍN^c, R. ÑIGUEZ-PALOMARES^c,
T. MENDÍVIL-REYNOSO^{c,d}, M. FLORES-ACOSTA^a, S. J. CASTILLO^a

^a*Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-088, CP. 83000, Hermosillo, Sonora, México.*

^b*Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Sonora Norte, Blvd. Enrique Mazón López No. 965, C.P. 83000, Hermosillo, Son., México*

^c*Departamento de Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 1626, CP. 83000 Hermosillo, Sonora, México.*

^d*Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial. CP 31109 Chihuahua, Chih., México.*

At this research it is provide two precursor solutions of selenium ions (Q') and tellurium ions (Q) used to success easy ways in order to synthetize composites containing mainly the one copper-selenide (CuSe) and the another copper-telluride (CuTe). By Raman spectroscopy the binary copper selenides chemical composition was detected, while from X-Ray photoelectrons spectroscopy (XPS) were observed the binding energies of Se 3d and Cu 2p³ of 53 eV and 953 eV, respectively. The Copper selenide morphology was investigated by TEM observing particles are aggregated. Also, the absorption spectrum of copper selenide corresponds to direct band gap of 2.79 eV and indirect band gap of 1.36 eV. In the same way, Raman spectroscopy of chemical composition of teinite was detected for CuTe formulation, similarly XPS expose the Te 3d region shows that the valence of Te is -2, while the Cu 3p region show valence for the copper of +1. Also, TEM images presents a nanocaterpillar and the diffraction pattern corresponding indicates orthorhombic structures for both samples (CuSe and CuTe). Finally, the absorption spectrum for copper telluride indicates a direct band gap of 3.01 eV and indirect band gap of 2.91 eV.

(Received October 8, 2013; Accepted January 10, 2014)

Keywords: Chalcogenides, Semiconductors, Composites Powders, Ionic Exchange.

1. Introduction

The chalcogenides exhibit various properties that are of considerable theoretical and practical importance. The tellurium and selenium are the most electronegative nonmetals of the chalcogenides group, with relatively high-ionization energies, and relatively strong element-element bonds tending to form monoatomic and polyatomic anions[1]. The study of chalcogenides combined with IB group metals, has been of considerable interest [2]. The chemistry of Se and Te compounds has developed moderately; various factors have contributed to the increase interest in the chemistry of Se and Te, for example, the development of new suitable synthesis methodologies that avoid the use of noxious reagents. However, the most important is the great variety of technological applications that can be found for these compounds [1]. Copper chalcogenides presents numerous applications in devices such as solar cells, super ionic conductors, photo-detectors, photothermal conversion, electroconductive electrodes, microwave shielding coating, etc.[3]

* Corresponding author: milka@cifus.uson.mx

In this work we focused in Copper selenide (CuSe) and copper telluride (CuTe) that are semiconductors I-VI. As examples of the wide variety of properties manifested by these materials are cuprous selenide (Cu_{2-x}Se) and cuprous telluride (Cu_{2-x}Te) as p-type extrinsic semiconductors in the solar cell production. Furthermore, both present direct and indirect band gaps, CuSe has been reported with a direct band gap in the range of 2 to 3 eV [4] and indirect band gap between 1.1 to 1.5 eV [5] Copper selenide has also been reported to possess a direct band gap of 4 eV [6]. Meanwhile CuTe has an indirect bandgap of 3.092 and 3.230 eV for nanowires [7] of 100 and 50 nm of length and a direct bandgap of 3 eV [8]. Moreover, the dichalcogenides CuSe₂ and CuTe₂ are superconductors at low temperatures [9]. We have described the procedure to obtain CuTe and CuSe by ionic exchange described by the following equations:



Where Q[Te] and Q'[Se] are designed to describe the source of tellurium and selenide, respectively, the chemical form of these complexes has been used by others researchers [10]. Next the formulations of Q and Q' are described.

2. Experimental details

Q: Te ions formulation.

The Q solution was prepared by mixing 2ml of rongalite 1M, 2ml of deionized water, 2 ml of sodium hydroxide 2M and 30 mg of tellurium. The mixed solution was heated until the solution turned purple.

Q': Se ions formulation.

The Q' solution was obtained with the same conditions of Q, but the difference is ammonium hydroxide was used instead of sodium hydroxide, and 30 mg selenide was used rather than tellurium. The mixture was heated until the solution was clear.

Powder Synthesis of CuSe and CuTe.

Copper selenide and copper telluride compounds were formed from 2 ml of copper nitrate aqueous solution 0.3 M and 2 ml of Q' or Q solution for selenide or telluride, respectively. The solutions were mixed and stirred vigorously at 25°C resulting in a dark precipitates. Those were collected and washed with pure water by centrifugation and dried in desiccator for 24 h.

The Raman spectroscopy was done using a system Horiba Jobin Yvon Spectrometer MicroRaman with source laser excitation and detector of 1024 pixels with a CCD High sensitivity, mounted in an Olympus microscope BX41TF with spatial resolution <1 μm. The lasers used were three excitation ranges of 532, 638 and 785 nm, with spectral resolutions of 1.8 cm⁻¹ / pixel (532nm) and 1.1 cm⁻¹/pixel (785 nm). The Control laser power increments are 100%, 50%, 25%, 10%, 1% and 0.1%. The laser beam was focused with a 50X objective over a 2 micron spot on the sample, and Raman scattered beam was captured with the same objective. UV-vis spectra were performed with a UV-vis lambda 2 spectrophotometer; a XPS Perkin-Elmer, Phi-5000 model, was used to study the chemical composition of these samples. The morphology and EDS of the samples was investigated by high resolution transmission electron microscopy, HRTEM, using a JEOL 5400LV.

3. Results

In Fig. 1 the intense sharp Raman band at 258 cm⁻¹ has been generally attributed to binary copper selenides (CuSe, Cu_{2-x}Se) [11]. Moreover, one possible set of assignments is as follows: the band at 618 cm⁻¹ may be assigned to the (SO₄)²⁻ bending mode and the band at 1067 cm⁻¹ is assigned to the (SO₄)²⁻ antisymmetric stretching mode [12].

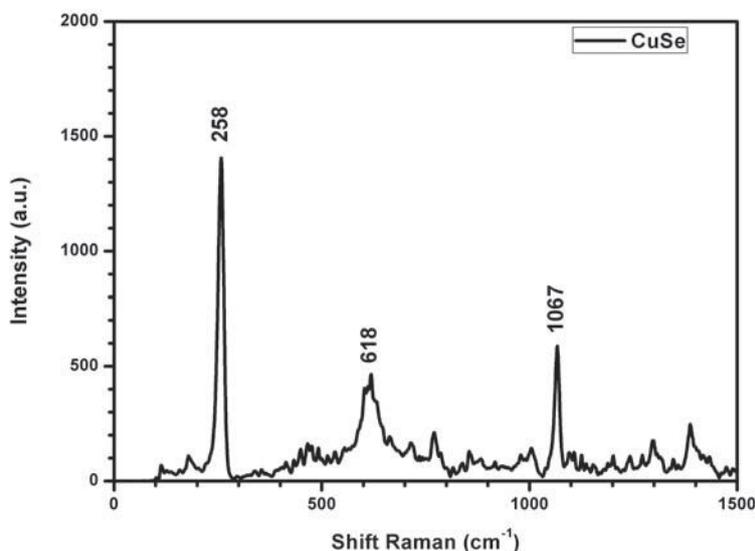


Fig. 1. Raman dispersion signal peaks obtained for the Cu-Se composite, where three frequencies have been identified by references.

In Fig. 2 the Raman spectrum the bands at 411, 438 and 471 cm^{-1} for teinite ($\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) may be assigned to the E bending mode of $(\text{TeO}_3)^{2-}$, a possible assignment for the band at 775 cm^{-1} would be antisymmetric stretching mode of TeO_4 . Typically the Raman band at 995 cm^{-1} is associated to the symmetric stretching mode of $(\text{SO}_4)^{2-}$, also the sharp Raman band at 1062 cm^{-1} is due to the antisymmetric stretching mode of $(\text{SO}_4)^{2-}$ [13]. Is important to remark that typically the lattice vibrations appear from 10 to 200 cm^{-1} region and the metallic with oxygen atom interaction are presented at the 200 to 450 cm^{-1} region [13].

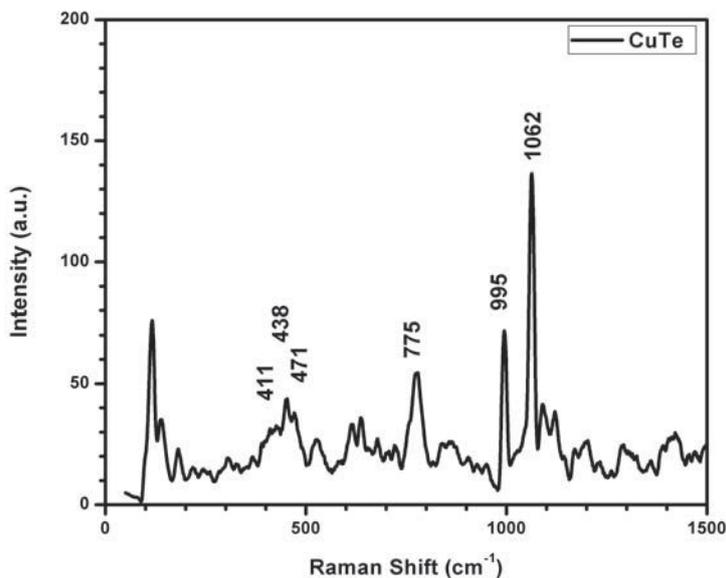


Fig. 2. Raman dispersion signals peaks obtained for the Cu-Te composites, were indicated six frequencies values also by references.

The Fig. 3 presents the obtained information of the CuSe compound by X-ray photoelectron spectroscopy analysis, were the binding energies of Se 3d and Cu 2p³ of 53 eV and 953 eV, respectively. The peak value for Se 3d was attributed to an oxidation -2 for CuSe in

reference [14]. The kinetic energy of Cu L_{3VV} peak is 965.5 eV, therefore, the value of the modified Auger parameter is 995.5 eV, which can be used to differentiate it from CuSe and Cu_2Se , and the modified Auger parameter is close to that of Cu(I), this XPS feature should arise from main Cu(I) and diminish Cu(II) valence states. The chemical composition of this material can be deduced as CuSe with copper in the +2 oxidation state.

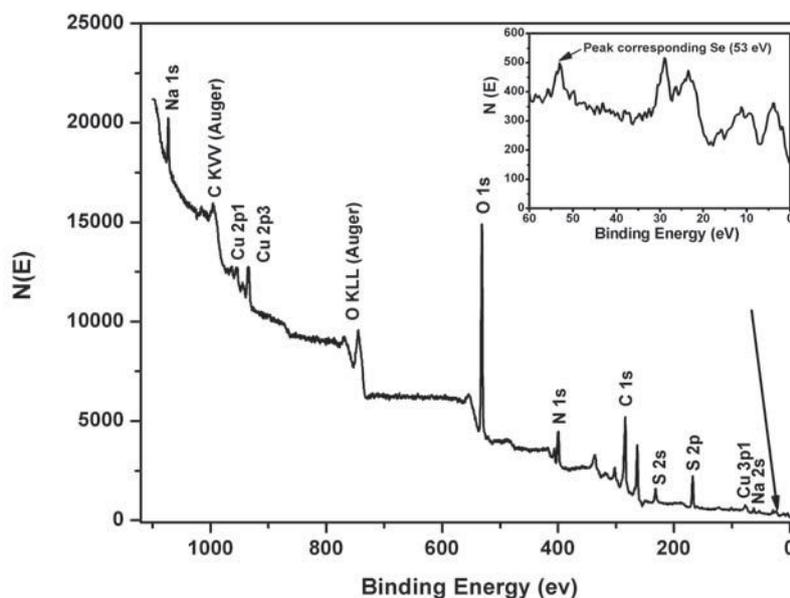


Fig. 3. XPS survey for cooper-selenium composite, while the inset depicts the selenium presence.

Also, in Fig. 4 the maxima for Te 3d5 corresponding to the binding energy value of 575.5 eV, which show the presence of telluride ion, while the peak in 587 eV corresponds to TeO_2 or Te (IV). In other words, the lower binding energy corresponds to the oxidation state Te^{2-} and the higher one to oxides, where the oxidation state is Te^{4+} . So the Te 3d region shows that the valence of Te is -2, while the Cu 3p region show valence for the copper of +1.

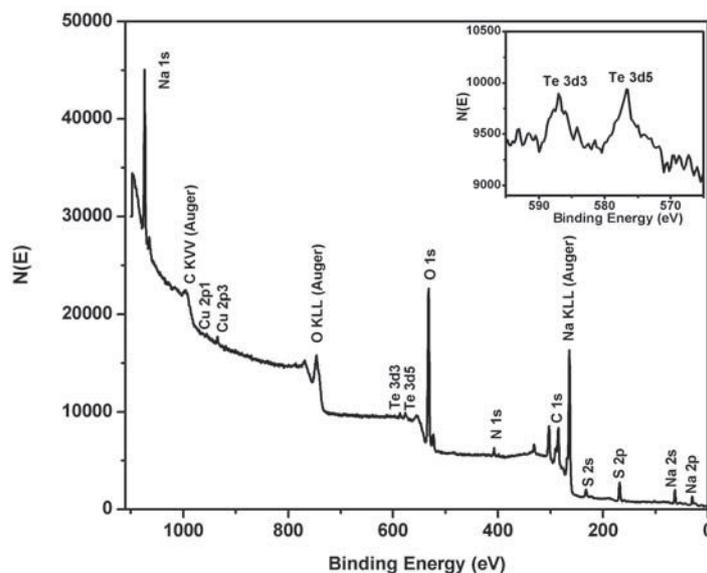


Fig. 4. XPS survey for the copper-tellurium composite, while the inset depicts two peaks of tellurium.

The morphology of copper selenide and copper telluride were investigated by TEM, the images are shown in Fig. 5 where it is depicted a 200 nm scale. For copper selenide it is observed that the particles are aggregated and indistinguishable from each other, while copper telluride presents a nanocaterpillar.

Beside each TEM contrast image is displayed the diffraction pattern corresponding, which indicates orthorhombic structures for both samples. Because the interplanar distances 3.208 Å, 3.026 Å, 2.029 Å and 1.906 Å are characteristic of this type structure for the Cu_{2-x}Se according to JCPDS card number 27-0184, and $d = 3.514$ Å is characteristic for CuTe from JCPDS card number 22-0252.

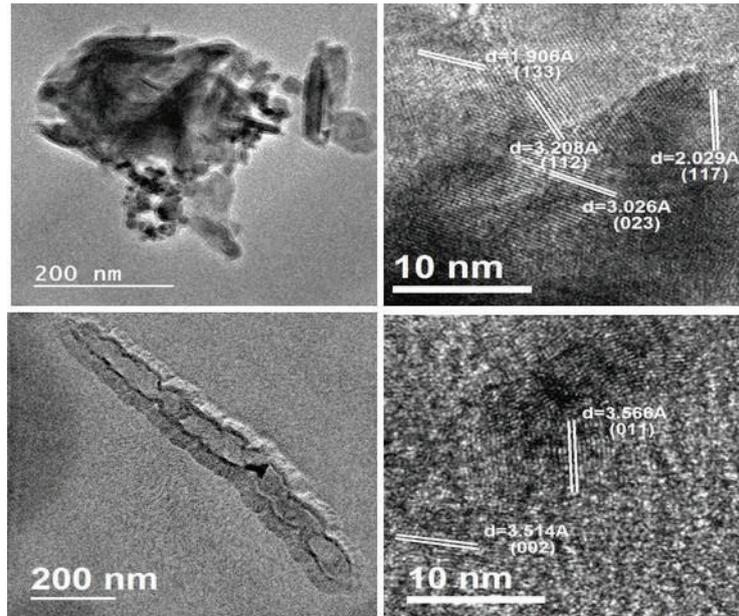


Fig. 5. Micrographs of Cu-Se and Cu-Te composites, the up pair corresponds to the Cu-Se composite, where to the left it is shown a representative contrast image and to the right a higher magnification. The down pair corresponds to the similar for Cu-Te compound.

In order to examine the optical properties of the copper selenide and copper telluride compounds, a room temperature UV-Visible absorption measurement was made. The absorption spectra of copper selenide and copper telluride compounds are shown in Fig. 6 and Fig. 7, respectively. Those correspond to direct band gaps of 2.79 eV and 3.01 eV, and indirect band gaps of 1.36 and 2.91 eV for the CuSe and CuTe respectively. The direct band gap is determined using absorption spectrum through the Tauc-relation [14] as given by:

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

where α is the absorption coefficient, h is the Planck constant, ν is the frequency, A is a constant, E_g is the energy band gap and $n = 1/2$ for direct band gap and $n = 2$ for indirect band gap. The value of direct band gap is obtained by extrapolating linear portion of the curve $(\alpha h\nu)^2 = 0$, by the other hand, the indirect band gap was obtained of $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, and the determination for this gap is founded extrapolating linear too. The ultraviolet absorption spectrums were measured using double distilled water as reference media.

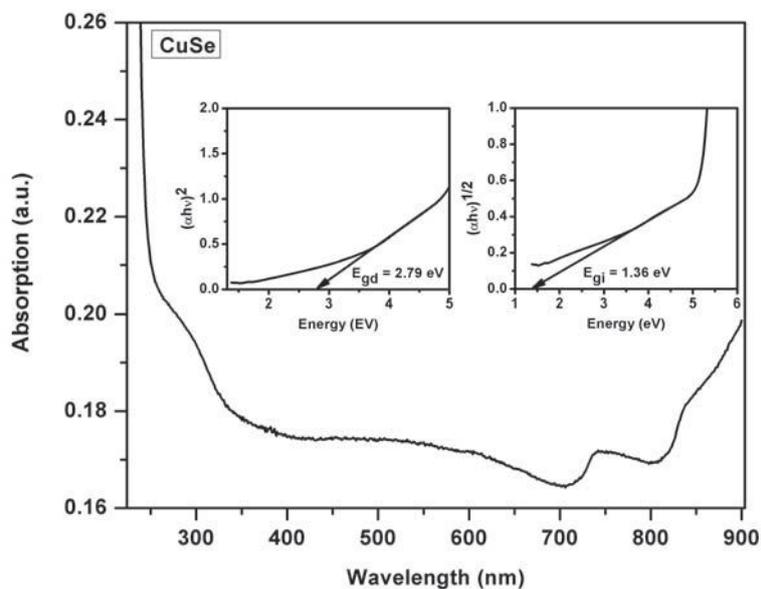


Fig. 6. Absorption response of the CuSe composite, left inset corresponds to the direct bandgap plot and right inset corresponds to indirect bandgap.

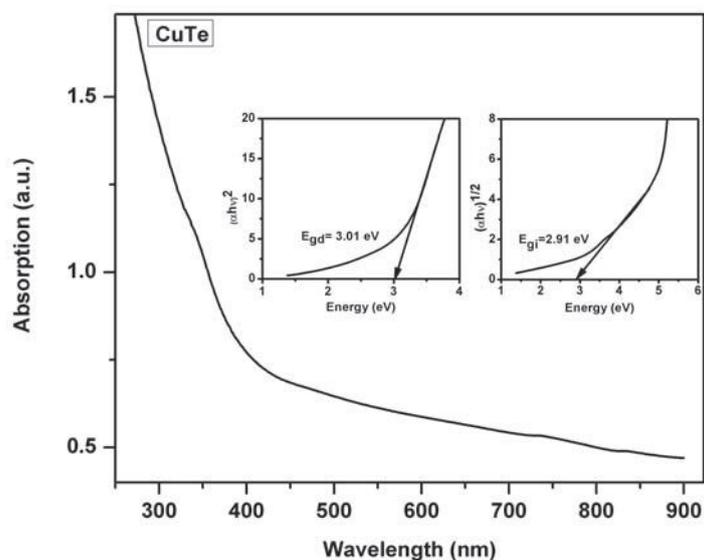


Fig. 7. Absorption response of the CuSe composite, left inset corresponds to the direct bandgap calculation and right inset corresponds to indirect bandgap.

4. Conclusions

This research provide a simple way to synthetize interesting binary semiconductors compounds such as copper selenide and copper telluride, which were identified by Raman spectroscopy. It is important to remark that the chemical reactions were achieved at room temperature. Another characterization studies could evidence traces of impurities, for instance we could not be to identify all the peaks or signals of Raman spectra. The contrast images TEM proof the crystalline nature with orthorhombic geometry.

Acknowledgments

We want to give thanks to Roberto Mora Monroy for the technical support in the XPS measurements.

References

- [1] F. A. Devillanova, Handbook of chalcogen Chemistry: New perspectives in sulfur, selenium and tellurium. (2007).
- [2] F. Moure-Flores, J.G. Quiñones-Galvan, A. Guillén-Cervantes, A. Hernández-Hernández, M.L. Olvera, J. Santoyo-Salazar, G. Contreras-Puente, M. Zapata-Torres, M. Meléndrez-Lira, Surface & Coatings Technology, **217**, 181 (2013).
- [3] V. J. Fulari, V. P. Malekar, S.A. Gangawane, Progress In Electromagnetics Research C, **12**, 53–64 (2010).
- [4] G. Statkut, I. Mikulskas, A. Jagminas, R. Tomas, I. Unas, Optical Materials **30**, 743 (2008).
- [5] A. Zhang, Q. Ma, Z. Wang, M. Lu, P. Yang, G. Zhou, Materials Chemistry and Physics, **124**, 916 (2010).
- [6] D. Patidar N. S. Saxena Journal of Crystal Growth **343**, 68 (2012).
- [7] S. Kumar, V. Kundu, A. Vohra, S. K. Chakarvarti, J Mater Sci: Mater Electron **22**, 995 (2011).
- [8] Y. Jiang, B. Xie, Wu, J., Yuan, S., Wu, Y., Huang, H., and Qian, Y., Journal of Solid State Chemistry **167**, 28 (2002).
- [9] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, Bulletin of Alloy Phase Diagram, Vol. 2, No. 3. (1981).
- [10] M., Sotelo-Lerma, R. A., Zingaro, S. J., Castillo, Journal of Organometallic Chemistry, **623**, 81 (2001).
- [11] J.H. Shi, Z.Q. Li, D.W. Zhang, Liu Q.Q., Sun Z., Huang S.M. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **19**, 160 (2011).
- [12] R.L. Frost, E.C. Keeffe, Journal of Raman Spectroscopy, **40**, 42 (2009).
- [13] R.L. Frost, E.C. Keeffe, Journal of Raman Spectroscopy, **40**, 128 (2009).
- [14] M. Lakshmi, K. Bindu, S. Bini, K.P. Vijayakumar, C. Sudha Kartha, T. Abe, Y. Kashiwaba, Thin Solid Films **386**, 127 (2001)