



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “LUIS RIVERA TERRAZAS”

“PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS DE β -Ag₂Se TIPO N Y FORMACIÓN DEL COMPOSITO β -Ag₂Se/Ag POR DEPÓSITO ELECTROQUÍMICO”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA

CARLOS AUGUSTO MARTÍN ROMÁN VARELA

DIRECTORA DE TESIS

DRA. MA. ESTELA CALIXTO RODRÍGUEZ

No. de CVU: 1007881

FEBRERO 2025

Agradecimientos personales

“A Dios, por permitirme llegar a este momento a pesar de los desafíos; al otorgarme la libertad de forjar mi propio camino, colocando a las personas que necesito en mi vida. Por la salud, fortaleza e ímpetu que me has conferido. Para ti, a quien durante años he ofrecido en sacrificio el cordero de mis esfuerzos, labrado en hojas de conocimiento y trascendencia ígnea.”

A mi asesora, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, por brindarme la oportunidad de aprender de su vasto conocimiento a la par de recibirme en su laboratorio para guiarme y supervisarme en mi camino como investigador. Sin su invaluable enseñanza, acertada asesoría y constante apoyo, este trabajo no habría sido posible. Gracias por las correcciones oportunas, las exigencias para que el trabajo fuera impecable y la determinación de lograr los mejores resultados junto con los integrantes de su laboratorio.

A mi madre y tía Rosario Varela, cuyo apoyo y cariño constante durante toda mi vida han sido un pilar fundamental para mi desarrollo. Gracias a ella he llegado a donde estoy académica, profesional e intelectualmente. A mi madre y abuela María Elena Morán, quien de igual manera siempre me ha apoyado y cuidado con mucho amor. A mi abuela Dolores Salgado, que me enseñó el amor incondicional; te mando un abrazo al cielo. A mi mamá Minerva Varela, porque sin su dedicación, crianza e infinito amor no sería el hombre que soy hoy en día. A mi padre Héctor Martín Román, por su esfuerzo para con la familia; gracias a su guía y crianza desarrollé las destrezas mentales y de investigación que poseo actualmente, y con él aprendí a ser y discernir.

A mis hermanas, Jessica y Ana Karenina (Kenny), por todo el cariño que me han brindado, por las alegrías compartidas y por esos momentos inolvidables que han tejido nuestra unión fraternal, tan fuerte como inquebrantable. A mi pareja Gaby, por su amor, comprensión y visión del mundo que me complementan. A mis compañeros de vida Risco y Shushu por su compañía durante largas noches en vela y su amor incondicional. A mis hermanos Ernesto Valderrama y Juan Furlong, gracias por los años de hermandad.

A mi compañero de laboratorio, mentor y amigo Dr. Miguel Ángel Contreras Ruiz por su invaluable guía y el apoyo inquebrantable a lo largo de este viaje científico. A mi querida amiga Adriana Teniza, cuya fe en mis capacidades nunca flaqueó, incluso cuando la mía vacilaba. A cada uno de los extraordinarios miembros del laboratorio (Dra. Janani, Dr. Siva, Dr. Francisco Javier, Mtro. Francisco y Dra. Alexandra), cuya sabiduría, generosidad intelectual y colaboración constante han pulido tanto mi trabajo como mi persona.

Y a mis incondicionales amigos Daniel Cruz y Daniel Reyes (Dayer), hermanos cuya lealtad, complicidad y años de amistad son un baluarte en los momentos de incertidumbre y compañeros de celebración en cada derrota y logro.

A mis colegas de España, al Dr. Bernabé Marí por brindarme la confianza y el acceso a su laboratorio al permitirme realizar la caracterización termoeléctrica de esta tesis. Gracias por su camaradería. Y al Dr. Shafi Ullah que me brindó su apoyo y atención en todo momento para realizar las caracterizaciones que fuesen necesarias. A mis amigos el Dr. Francisco Muñoz y Dr. Martín Ibarias, por su amistad y consejos académicos.

Finalmente agradecer al instituto de física “Ing. Luis Rivera Terrazas”, mi hogar, el único lugar de esperanza que encontré en un desesperanzador 2018, gracias a todos mis profesores por ser unos guías excepcionales.

Agradecimientos

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca otorgada al número de CVU 1007881 para estudios de doctorado durante el periodo 2021-2025.

Al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” BUAP por permitirme desarrollar la mayor parte de mi tema de tesis dentro de sus instalaciones y por el apoyo económico para la asistencia a congresos.

A la Vicerrectoría de Investigación y estudios de posgrado VIEP-BUAP 2023-2024 por su financiamiento en este trabajo y su ayuda en el transporte a mi segunda estancia de investigación en la Universitat Politècnica de Valencia.

Al SECIHTI por el financiamiento a través del proyecto A1-S-22706 ciencia Básica-CONAHCYT- México para las dos estancias de investigación en la Universitat Politècnica de Valencia y hacer posible, en parte, la caracterización termoeléctrica del material presentado en esta tesis. Responsable técnico la Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez.

A la Conselleria d’Innovacio, Universitats, Ciencia i Societat Digital (Generalitat Valenciana, Prometeus 2023 CIPROM2022/03). Responsable técnico el Dr. Bernabé Marí Soucase.

Al Laboratorio de Materiales Semiconductores para Aplicaciones Fotovoltaicas, por la guía y facilidades otorgadas para la realización del trabajo experimental. Responsable, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez.

Al Laboratorio de Semiconductores del Instituto de Diseño y Fabricación (IDF) en la Universitat Politècnica de Valencia para realizar el trabajo de caracterización termoeléctrica de las películas delgadas presentadas en esta tesis. Responsable, el Dr. Bernabé Mari Soucase.

A la licenciada Mercedes Taberero Mendoza, así como Alicia y Ximo técnicos del laboratorio de Microscopía óptica y electrónica del Departamento de Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de Valencia por la asesoría en obtención de imágenes FESEM y EDS de películas de Ag_2Se y composito $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ y composito tipo sandwich.

Al Laboratorio de Análisis de Superficies del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” por las facilidades otorgadas para realizar la caracterización de las películas de Ag_2Se y Ag . Responsable, Dr. Nicolás Rutilo Silva González.

Al Laboratorio Central del IFUAP, por la orientación y las facilidades otorgadas para la caracterización de las películas de Ag_2Se y Ag . Responsable, Dra. Laura Elena Serrano de la Rosa.

Al Laboratorio de Microscopía de Fuerza Atómica por el apoyo en las mediciones de las propiedades mecánicas de las películas Ag_2Se . Responsable Dr. Francisco Javier Flores Ruiz.

A la Dra. Carolina Janani Diliegros Godinez por apoyarme con las mediciones de Elipsometría.

Al Dr. Siva Kumar Krishnan por su asesoría y camaradería.

*A mi compañero de vida Risco: amado hermano
e hijo. En paz descanses mi fiel amigo,
te veré del otro lado.*

Resumen

El seleniuro de plata (β -Ag₂Se) se considera uno de los materiales semiconductores con conductividad eléctrica tipo n más prometedores para ser usados en aplicaciones termoeléctricas debido a su bajo valor de banda de energía prohibida, coeficiente de Seebeck y un factor de potencia (FP) superior a temperatura ambiente. Sin embargo, una de las principales desventajas de utilizar β -Ag₂Se como material termoeléctrico a gran escala es el uso de métodos físicos, los cuales involucran procesos complejos que requieren mucho tiempo para obtener películas delgadas de β -Ag₂Se, así como un alto vacío, precursores de alta pureza, además de su alto costo. Por el contrario, la técnica de electrodeposición es una técnica de bajo costo, confiable, ecológica y reproducible que permite el depósito de películas delgadas sobre áreas extensas en condiciones de baja temperatura, asegura un buen control del espesor de las películas y potencialmente una alta utilización de especies iónicas en la disolución electrolítica, lo cual es especialmente importante cuando se propone su escalamiento a niveles de procesamiento industrial y facilita el control preciso de composición química y espesor de las películas. En este trabajo se presenta una metodología de síntesis ultrarrápida mediante electrodeposición (ED) para obtener películas delgadas de β -Ag₂Se y compositos β -Ag₂Se/Ag. Por primera vez, se determinó experimentalmente el valor de banda de energía prohibida del β -Ag₂Se mediante espectroscopía elipsométrica, obteniendo un valor de 0.24 eV, que confirma su naturaleza de semiconductor de banda estrecha. Los resultados de la caracterización revelaron que las películas de β -Ag₂Se son altamente cristalinas. Los estudios de conductividad Hall confirmaron su naturaleza semiconductor tipo n, con concentraciones de portadores del orden de 10^{19} cm⁻³ y movilidades de hasta 410 cm²/V·s. Los resultados de caracterización termoeléctrica mostraron que películas de β -Ag₂Se de 740 nm de espesor alcanzaron un factor de potencia (*PF*) de 8.03 μ W/cm·K², valor que aumentó a 11.69 μ W/cm·K² en películas de 880 nm tratadas térmicamente a 210°C.

Además, se desarrollaron dos tipos de compositos con propiedades termoeléctricas mejoradas: multicapa β -Ag₂Se/ α -Ag, con un *PF* de 10.77 μ W/cm·K², y tipo sándwich con β -Ag₂Se enriquecido en selenio, que alcanzó un *PF* de 13.76 μ W/cm·K², representando una mejora del 71.5% respecto a las películas de β -Ag₂Se sin modificar. Adicionalmente, se desarrolló una metodología de transferencia de películas a sustratos no conductores sin daño estructural, facilitando la caracterización termoeléctrica directa y su potencial integración en dispositivos flexibles

Abstract

Silver selenide (β -Ag₂Se) is considered one of the most promising n-type semiconductor materials for thermoelectric applications due to its low energy band gap, Seebeck coefficient, and a superior power factor (PF) at room temperature. However, one of the main disadvantages of using β -Ag₂Se as a thermoelectric material on a large scale is the use of physical methods, which involve complex and time-consuming processes to obtain β -Ag₂Se thin films, as well as high vacuum, high-purity precursors, in addition to their high cost. In contrast, electrodeposition is a low-cost, reliable, environmentally friendly, and reproducible technique that allows the deposition of thin films over large areas, which is especially important when scaling up to industrial processing levels, besides, it facilitates precise control of chemical composition and film thickness. In this work, an ultrafast synthesis methodology by electrodeposition (ED) is presented to obtain thin films of β -Ag₂Se and β -Ag₂Se/Ag composites. For the first time, the bandgap value of β -Ag₂Se was experimentally determined by ellipsometric spectroscopy, obtaining a value of 0.24 eV, which confirms its narrow-band gap nature. The characterization results revealed that the β -Ag₂Se films are crystalline. Hall conductivity studies confirmed its n-type semiconductor nature, with carrier concentrations $\sim 10^{19}$ cm⁻³ and mobility values of up to 410 cm²/V s. Thermoelectric characterization results showed that 740 nm thick β -Ag₂Se films achieved a power factor (PF) of 8.03 μ W/cm \cdot K², which increased to 11.69 μ W/cm \cdot K² for 880 nm films heat-treated at 210°C.

Furthermore, two types of composites with improved thermoelectric properties were developed: a β -Ag₂Se/ α -Ag multilayer composite with a PF of 10.77 μ W/cm \cdot K², and a selenium-enriched β -Ag₂Se sandwich-like composite, which achieved a PF of 13.76 μ W/cm \cdot K², representing a 71.5% improvement over unmodified β -Ag₂Se films. Additionally, a methodology for transferring films to non-conductive substrates with nonstructural damage was developed, facilitating direct thermoelectric characterization and its potential integration into flexible devices.

Publicaciones

- C. A. M. Román-Varela, C. J. Diliegros-Godines, M. E. Calixto, and E. López-Cruz, “Ellipsometry study of the dielectric function of Ag₂Se thin films deposited by electrodeposition,” *Mater Lett*, vol. 364, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.matlet.2024.136338.
- C. A. M. Román-Varela *et al.*, “A Rapid Methodology to Obtain Silver Selenide thin Films with Highly Enhanced Thermoelectric Performance,” *Small*, 2025, doi:10.1002/smll.202408477

Registro de Patentes

- C.A.M Román-Varela, M. E. Calixto, “Síntesis ultrarrápida de β -Ag₂Se y compositos basados en β -Ag₂Se”, MX2023014728, agosto 2023. En trámite.

Participaciones en eventos

- C. A. M. Román-Varela, poster: “Películas delgadas policristalinas de β -Ag₂Se obtenidas por electrodeposición, 1er congreso estatal de ciencias e ingeniería en materiales de la Sociedad Mexicana de Materiales BUAP, FCQ, CU, 27 de abril de 2023.
- C. A. M. Román-Varela, poster: “Síntesis y Caracterización de Propiedades Físicas de Películas Delgadas de β -Ag₂Se, XI Reunión anual de la División de estado sólido de la sociedad mexicana de física”, 3-5 de mayo
- C. A. M. Román-Varela, ponencia: “**N-type β -Ag₂Se Polycrystalline Thin Films Obtained By Electrodeposition**”, en el simposio *F2. Advances In Functional Semiconducting Materials* del **31st International Materials Research Congress** realizado en Cancún, Mexico del 13 al 18 de agosto de 2023.
- C.A.M. Román- Varela, M. E. Calixto, entrevista de Radio: “**Ciencia a tiempo: Dispositivos termoeléctricos**”, Radio BUAP, conducido por Mónica Azcarate, 19 de noviembre, 2024.
- C. A. M. Román- Varela, M. E. Calixto, entrevista televisiva: “**El artículo de la semana. Ep. 38. Seleniuro de Plata**” TV BUAP, conducido por el Dr. Arturo Fernández Téllez, 31 de enero 2025.

Estancias de investigación

- Estancia de investigación en el periodo del 05 de septiembre al 06 de noviembre de 2023 en el Laboratorio de Semiconductores asociado al Instituto de Diseño y Fabricación (IDF) en la Universitat Politecnica de Valencia (UPV). Bajo la supervisión del Dr. Bernabé Mari Soucase. Estancia encaminada a la síntesis del composito β -Ag₂Se /Ag en forma de multicapas y el análisis morfológico y estructural del composito.
- Estancia de investigación en el periodo del 07 de mayo al 09 de julio de 2024 en el Laboratorio de Semiconductores asociado al Instituto de Diseño y Fabricación (IDF) en la Universitat Politecnica de Valencia (UPV). Bajo la supervisión del Dr. Bernabé Mari Soucase. Estancia encaminada a la análisis morfológico, estructural y termoeléctrico del composito β -Ag₂Se /Ag en forma de multicapas.
- Estancia de investigación en el periodo del 09 de septiembre al 12 de noviembre de 2024 en el Laboratorio de Semiconductores asociado al Instituto de Diseño y Fabricación (IDF) en la Universitat Politecnica de Valencia (UPV). Bajo la supervisión del Dr. Bernabé Mari Soucase. Estancia encaminada a la caracterización termoeléctrica de composito tipo sándwich y adquisición de datos para el artículo publicado en la revista Small. doi:10.1002/sml.202408477

Contenido

Capítulo 1

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes y marco teórico.....	8
2.1 Antecedentes	8
2.2 Funcionamiento básico de los generadores termoeléctricos	10
2.2.1 Generadores termoeléctricos	11
2.3 Estado actual de la tecnología de materiales y dispositivos termoeléctricos usando calcogenuros a base de plata y Ag_2Se	13
2.3.1 Aplicaciones emergentes.....	13
2.3.2 TEG de rango de operación a baja temperatura	13
2.4 El fenómeno termoeléctrico	14
2.4.1 Efecto Seebeck	14
2.5 Parámetros termoeléctricos	17
2.5.1 Densidad de corriente eléctrica j	17
2.5.2 Densidad de corriente térmica h	19
2.5.3 Matriz de transporte termoeléctrico	19
3. Materiales y métodos.....	23
3.1 Depósito electroquímico	23
3.1.1 Celda electroquímica.....	24
3.2 Mecanismo de transporte de masa	25
3.3 Limpieza de sustratos vidrio/ $\text{SnO}_2:\text{F}$	28
3.4 Equipo experimental para electrodeposición	28
3.4.1 Potenciostato	28
3.4.2 Celda electroquímica implementada	30
3.4.3 Parámetros de depósito.....	31
3.5 Electrodeposición de películas delgadas de Ag_2Se , Ag y compuesto de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$	33
3.5.1 Elaboración de la disolución electrolítica para $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}$ y condiciones de depósito	33
3.5.2 Voltametría cíclica	34
3.5.3 Cronocoulometría.....	36
3.6 Técnicas de caracterización	37

3.6.1 Espectroscopia Raman	38
3.6.2 Difracción de Rayos X (XRD).....	39
3.6.3 Perfilometría.....	40
3.6.4 Espectroscopia UV-Vis-NIR.....	41
3.6.5 Espectroscopia elipsométrica	42
3.6.6 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	43
3.6.7 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)	46
3.6.8 Microscopía combinada de electrones e iones focalizados (SEM-FIB)	46
3.6.9 Microscopia de fuerza atómica	47
3.6.10 Conductividad eléctrica - Van der Pauw - efecto Hall	48
3.6.11 Medición del coeficiente Seebeck	50
4. Resultados y discusión.....	53
4.1 Estudio de la disolución electrolítica mediante voltametría cíclica	54
4.1.1 Efecto del pH en las películas delgadas del sistema Ag-Se	56
4.1.2 Electrodeposición de películas delgadas de Ag ₂ Se y Ag	60
4.1.3 Mecanismo de depósito.....	62
4.2 Caracterización de películas delgadas de β-Ag ₂ Se y Ag	63
4.2.1 Resultados de cronoamperometría y cronocoulometría para películas delgadas de Ag ₂ Se.....	63
4.2.2 Efecto del tiempo de depósito en los espesores de las películas delgadas de β-Ag ₂ Se.....	64
4.3 Resultados de cronoamperometría y cronocoulometría para películas delgadas de Ag	67
4.3.1 Efecto del tiempo de depósito en los espesores de las películas delgadas de Ag	67
4.4 Espesores de las películas delgadas del composito Ag ₂ Se/Ag en función de los ciclos de electrodeposición involucrados	68
4.5 Resultados Raman de películas delgadas de Ag ₂ Se	69
4.6 Resultados de la caracterización de propiedades estructurales, morfológicas y de composición química de películas delgadas de Ag ₂ Se y Ag	70
4.6.1 Caracterización por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido películas delgadas de Ag ₂ Se.....	71
4.6.2 Ag: caracterización estructural y morfológica de películas delgadas de Ag.....	74
4.7 Resultados de propiedades ópticas de películas delgadas de β-Ag ₂ Se	75
4.7.1 Espectroscopía elipsométrica	77

4.8 Películas delgadas del composito β -Ag ₂ Se/Ag	79
4.8.1 Síntesis de β -Ag ₂ Se sobre sustratos de α -Ag	79
4.8.2 Síntesis de α -Ag sobre sustratos de β -Ag ₂ Se	81
4.8.3 Síntesis de multicapas β -Ag ₂ Se/ α -Ag	84
4.8.4 Composito β -Ag ₂ Se/ α -Ag	86
4.8.5 Composito β -Ag ₂ Se/ α -Ag tipo sándwich	89
4.9 Transferencia de sustrato	92
4.9.1 Análisis Rietveld	94
4.10 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	96
4.11 Resultados de la caracterización de propiedades estructurales, morfológicas y descomposición química de películas delgadas de β -Ag ₂ Se tratadas térmicamente a 195 y 210 °C	97
4.11.1 Tratamiento térmico de películas delgadas de β -Ag ₂ Se	97
4.11.2 Caracterización por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido películas delgadas de Ag ₂ Se transferidas al sustrato de vidrio	98
4.12 Caracterización termoeléctrica	106
4.12.1 Concentración de portadores y movilidad eléctrica de películas de β -Ag ₂ Se	106
4.12.2 Concentración de portadores y movilidad eléctrica de películas de β -Ag ₂ Se con tratamiento térmico a 195 ° y 210 °C.	108
4.12.3 Conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck de películas delgadas de β -Ag ₂ Se sin tratamiento térmico de 25 a 135 °C	109
4.12.4 Conductividad eléctrica y coeficiente de Seebeck de películas delgadas de β -Ag ₂ Se tratadas térmicamente a 195 y 210 °C y mejora del coeficiente Seebeck.	111
4.12.5 Conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck de películas delgadas del composito β -Ag ₂ Se/Ag 25 a 135 °C	114
4.12.6 Conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck de películas delgadas del composito β -Ag ₂ Se/Ag tipo sándwich 25 a 135 °C	118
5. Capítulo 5	121
Conclusiones	121
6. Anexos	123
6.1 Anexo I	123
Procedimiento de limpieza de sustratos	123
7. Bibliografía	124

Índice de Figuras

Figura 1.1	Número de publicaciones en periodos de 4 años sobre materiales termoeléctricos basados en plata reportado por la Web de Science.[4]	4
Figura 1.2	Diagrama ilustrativo de la fase cristalina del β -Ag ₂ Se [10]	4
Figura 2.1	Funcionamiento básico de dispositivos termoeléctricos basados en termopares p-n: (a) Generador termoeléctrico (TEG) y (b) Refrigerador termoeléctrico (TEC).[5]	11
Figura 2.2	(a)Diseño esquemático de un módulo termoeléctrico: Disposición de termopares en configuración serie-paralelo entre sustratos cerámicos (b) representación realista en perspectiva isométrica. [5], [6]	11
Figura 2.3	Diagrama esquemático de un TEG mostrando el flujo de calor a través de los componentes del sistema: fuente térmica, placas cerámicas, módulos termoeléctricos y disipador. [5]	12
Figura 2.4	Configuraciones básicas para la observación del efecto Seebeck: (a) Circuito cerrado mostrando el flujo de corriente inducido térmicamente y (b) Medición del voltaje termoeléctrico en circuito abierto.[6]	15
Figura 2.5	Representación gráfica de la propagación de la corriente eléctrica en un conductor (b) calentamiento de Joule consecuencia de la corriente eléctrica. [6]	18
Figura 2.6	a) Propagación de calor sobre un sólido b) sólido en equilibrio térmico [6]	19
Figura 3.1	Celda electroquímica de tres electrodos con sistema de recirculación para control de temperatura.	25
Figura 3.2	Distribución espacial de un sistema electroquímico (tomado y modificado de ‘Faulkner 1983’) [39]	27
Figura 3.3	Esquema básico de la nucleación y crecimiento durante un proceso típico de electrodeposición (tomado y modificado de ‘Narsirpouri 2017’) [40]	27
Figura 3.4	Potenciostato marca GAMRY modelo Reference 600.	30
Figura 3.5	Esquema básico de un electrodo de referencia de AgCl/Ag.	31
Figura 3.6	Representación de la señal de excitación y perfil de barrido de potencial en voltametría cíclica, (imagen tomada y modificada de ‘Browson 2014’).	35
Figura 3.7	(a) Voltamperograma típico de una VC que muestra la posición del pico EP y la altura del pico Ip (b) Voltamperogramas cíclico: a reversible, b quasi-reversible, c transferencia de electrones (imagen tomada y modificada de ‘Browson 2014’). [43]	36
Figura 3.8	(a) Aplicación del potencial de depósito E1-E2, (b) respuesta cronocoulométrica, donde las líneas discontinuas se muestran para ilustrar el efecto de la carga capacitiva (Q: carga, Q _c : carga capacitiva).[42]	37
Figura 3.9	Salto energético de un electrón. Se muestran la dispersión Rayleigh, anti-Stokes y Stokes. [46]	38
Figura 3.10	Estructura de un microscopio electrónico de barrido (SEM) (imagen tomada y modificada de ‘Zhou 2006’). [62]	44

Figura 3.11 Esquema de interacción resultante entre los electrones y la superficie de la muestra.[34], [65]	45
Figura 3.12 Modos de operación de AFM con respecto al tipo de contacto y dinamismo del estudio a realizar (tomado y modificado de ‘Meyer 2021’. [66]	48
Figura 3.13 Esquema de medición de Van der Pauw de una muestra de grosor d con contactos metálicos previamente preparados.[73]	49
Figura 3.14 Esquema simplificado de medición de temperatura y voltaje de una muestra al cual se le aplica un gradiente de temperatura.[76]	51
Figura 3.15 Esquema del funcionamiento del portamuestras del sistema LSR-1. En el esquema se muestra la medición de gradiente de temperatura y voltaje a la par que se genera un gradiente de temperatura en la muestra.	52
Figura 4.1 Voltamperogramas cíclicos de los sistemas electrolíticos: a) Ag-Se y b) Ag. En ambos se muestran los procesos redox característicos de cada sistema.	55
Figura 4.2 Voltamperogramas cíclicos del sistema Ag-Se. Los picos A, A' y B indican los procesos de reducción característicos para pH: (a) 1.10, (b) 1.15, (c) 1.20 y (d) 1.30. [2]	57
Figura 4.3 Análisis de estabilidad del sistema Ag-Se mediante voltametría cíclica extendida (10 ciclos) a pH: (a) 1.10, (b) 1.15, (c) 1.20 y (d) 1.30. [2]	59
Figura 4.4 Diagrama esquemático de la celda electroquímica utilizada para estudios voltamperométricos y depósito de películas delgadas de Ag ₂ Se. El diagrama ilustra el mecanismo de formación durante el proceso de depósito electroquímico. El inserto superior muestra una imagen representativa de la película depositada. [2]	60
Figura 4.5 Imágenes obtenidas mediante microscopio óptico con amplificación 1000x de películas delgadas electrodepositadas a pH 1.15: (a) Ag ₂ Se (b) Ag. Ambas películas delgadas exhiben un depósito uniforme y compacto.	61
Figura 4.6 (a) Cronoamperometría y (b) cronocoulometría en función del tiempo de depósito para películas delgadas de Ag ₂ Se obtenidas por electrodeposición	64
Figura 4.7 Caracterización del espesor de películas delgadas de Ag ₂ Se en función del tiempo de depósito. [2]	65
Figura 4.8 Imágenes de las secciones transversales FESEM de las películas delgadas de Ag ₂ Se para espesores de (a) 500, (b) 570, (c) 640, (d) 740 y (e) 880 nm. [2]	66
Figura 4.9 (a) Cronoamperometría y (b) cronocoulometría del proceso de electrodeposición de películas delgadas de Ag	67
Figura 4.10 Imagen FESEM de la sección transversal de PD soportada sobre sustrato vidrio/FTO de Ag (364 nm).	68
Figura 4.11 Imágenes FESEM de la sección transversal de (a-c) PD soportadas sobre sustrato vidrio/FTO de compuesto de Ag ₂ Se/Ag con espesores de 457 (15 ciclos), 754(20 ciclos) y 1054 nm (25 ciclos), respectivamente.	69
Figura 4.12 Espectro Raman de una película delgada de Ag ₂ Se electrodepositada durante 300 s: (a) espectro original y (b) espectro con corrección de línea base. [2]	70

- Figura 4.13 Caracterización estructural y morfológica de películas delgadas de β -Ag₂Se electrodepositadas a pH 1.15: (a) espectro GIXRD con ángulo de incidencia 0.5°, (b) espectro XRD en configuración Bragg-Brentano. [2] 71
- Figura 4.14 Imágenes de FESEM de películas delgadas de Ag₂Se con electrones secundarios (a) morfología tipo coliflor a una amplificación de 10,000X y (b) a 50,000X, imágenes de FESEM con electrones retrodispersados a una amplificación de (c) 10,000X y (d) 100,000X.[2] 73
- Figura 4.15 Espectro de composición química de una película delgada de Ag_{2.14}Se_{0.86} obtenido por EDS medido a 7 keV. [2] 74
- Figura 4.16 Imágenes FESEM de Ag (a) obtenida a partir de una disolución de AgNO₃-NaNO₃, (b) obtenida de una disolución de AgNO₃-H₂SeO₃ (c) espectro EDS y (d) patrón de GIXRD mostrando la fase cúbica α -Ag. Insertos de (a) y (b) imágenes FESEM a 25,000X. 75
- Figura 4.17 (a) Respuesta de transmitancia de películas delgadas de β -Ag₂Se de dos diferentes espesores; obtención del valor de banda de energía prohibida óptica para películas delgadas de β -Ag₂Se de espesor (b) 300 nm y (c) 1000 nm.[8] 77
- Figura 4.18 Caracterización elipsométrica de películas delgadas de β -Ag₂Se: a) Comparación entre datos experimentales (símbolos) y ajustes teóricos (líneas continuas) de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ , incluyendo en el inserto el modelo utilizado para la simulación sobre sustratos vidrio/FTO; b) Componentes real (ϵ_1) e imaginaria (ϵ_2) de la función dieléctrica compleja determinadas mediante el análisis elipsométrico; c) Parámetros ópticos: índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) derivados del análisis.[8] 79
- Figura 4.19 Voltamperogramas lineales para la síntesis de compositos multicapa: (a) pico de reducción de β -Ag₂Se (21 mV) sobre α -Ag y (b) pico de reducción de α -Ag (350 mV) sobre β -Ag₂Se. 80
- Figura 4.20 Caracterización cristalina y morfología del depósito de β -Ag₂Se sobre α -Ag: (a) difractograma en configuración Bragg-Brentano mostrando las fases presentes, (b) micrografía FESEM evidenciando tres tipos de morfología (recuadro rojo α -Ag y el recuadro blanco β -Ag₂Se), (c) micrografía FESEM a 100,000x de la estructura del recuadro blanco, crecimiento de β -Ag₂Se sobre grano de α -Ag. 81
- Figura 4.21 Caracterización XRD y morfología (FESEM) del depósito de α -Ag sobre β -Ag₂Se: (a) patrón XRD, (b-c) micrografías FESEM evidenciando el crecimiento de α -Ag sobre β -Ag₂Se (d) imagen FIB-SEM Auriga a 54° y (e) trinchera FIB de 5 μ m mostrando la estructura multicapa. 83
- Figura 4.22 a) Diagrama esquemático de depósito secuencial de β -Ag₂Se sobre α -Ag y b) Estudio GIXRD a múltiples ángulos de incidencia. 84
- Figura 4.23 Caracterización morfología del depósito secuencial de β -Ag₂Se sobre α -Ag micrografías FESEM: a) 10,000X, b)50,000X y c)100,000X. Micrografías FIB-SEM: d) trinchera de 5 μ m, e) acercamiento a 35,000X donde se muestra

la estratificación f) estratificación segmentada por mapa de colores basado en intensidad de contraste.	85
Figura 4.24 Implementación del protocolo de depósito secuencial en GAMRY Framework: (a) Ventana principal del Sequence Wizard mostrando la programación del proceso, (b) Configuración del bucle iterativo para 20 ciclos y (c) Definición de los parámetros electroquímicos para la secuencia α -Ag/ β -Ag ₂ Se.	86
Figura 4.25 Caracterización estructural del compuesto β -Ag ₂ Se/ α -Ag mediante GIXRD de películas delgadas depositadas con: (a) 20 ciclos y (b) 25 ciclos, medidas a ángulos de incidencia de 5° y 15°.	87
Figura 4.26 Caracterización composicional y morfológica de la película delgada de 20 ciclos: (a) Análisis EDS mostrando el mapeo elemental y espectro característico (inserto), (b) Micrografía FESEM a 5,000X mostrando la morfología superficial y (c) Micrografía FESEM a 25,000X revelando el detalle de las estructuras tipo coliflor con caras planas.	88
Figura 4.27 Caracterización electroquímica mediante voltametría lineal de la solución enriquecida en selenio para la síntesis del compuesto β -Ag ₂ Se/ α -Ag tipo sándwich.	89
Figura 4.28 Evolución morfológica y composicional de las películas delgadas del estudio de barrido de potenciales en la ventana de electrodeposición de la solución enriquecida en sales de Se: Micrografías FESEM a diferentes potenciales (a) -30 mV (Ag _{1.87} Se _{1.13}), (b) 100 mV (Ag _{1.9} Se _{1.1}), (c) 150 mV (Ag _{1.94} Se _{1.06}), (d) 200 mV (Ag _{2.62} Se _{0.38}) y (e) 275 mV (α -Ag).	91
Figura 4.29 Caracterización morfológica del crecimiento de α -Ag sobre Ag _{1.87} Se _{1.13} : (a) Micrografía FESEM superficial a 1,000X mostrando la distribución nodal de α -Ag (inserto: amplificación a 4,000X) y (b) Sección transversal a 15,000X de la estructura tipo sándwich resultante.	92
Figura 4.30 Metodología de transferencia de películas delgadas: Representación esquemática del proceso y evidencia fotográfica de las etapas de transferencia desde el sustrato conductor hasta el sustrato dieléctrico.	93
Figura 4.31 Micrografías FESEM de películas delgadas de β -Ag ₂ Se transferidas: (a) 15,000X y (b) 40,000X. Insertos: morfología característica del sustrato FTO.	93
Figura 4.32 Análisis EDS de la película delgada de β -Ag ₂ Se post-transferencia tomado a 1000X: (a) Espectro EDS mostrando la ausencia de Sn del sustrato FTO, (b) Espectro EDS y composición química de la película de β -Ag ₂ Se y (c) Mapeo elemental de Ag y Se.	94
Figura 4.33 Refinamiento Rietveld de la película delgada sobre sustrato de vidrio/FTO/ β -Ag ₂ Se	95
Figura 4.34 Ajuste Rietveld de la película de β -Ag ₂ Se transferida al sustrato de vidrio no conductor (vidrio/ β -Ag ₂ Se).	96
Figura 4.35 Diagramas de caja para el módulo elástico de películas delgadas de β -Ag ₂ Se: comparación entre muestras electrodepositadas sobre sustrato vidrio/FTO y transferidas a sustrato de vidrio, incluyendo muestra de	

referencia PS. Los insertos muestran la morfología superficial de las películas sobre vidrio/FTO y transferidas.	97
Figura 4.36 Perfil de temperatura de calentamiento para (a) 195 °C y (b) 210 °C, considerando una rampa de calentamiento de 9 °C/min.[2]	98
Figura 4.37 Espectro GIXRD obtenido a 0.5° de película delgada de β -Ag ₂ Se: electrodepositada, recocida 195°C y recocida 210 °C, respectivamente.	100
Figura 4.38 Micrografías FESEM de películas delgadas de β -Ag ₂ Se transferidas a sustrato de vidrio sod-lima: efecto del tratamiento térmico en la morfología superficial a diferentes magnificaciones. (a,b) Sin tratamiento, (c,d) 195 °C y (e,f) 210 °C.[2]	102
Figura 4.39 Espectro EDS de películas delgadas de 880 nm de β -Ag ₂ Se: electrodepositada sin tratamiento térmico, recocida a 195°C, recocida a 210°C por 1.5 h, respectivamente. [2]	103
Figura 4.40 Mapeo elemental mediante EDS de películas delgadas de β -Ag ₂ Se: Distribución elemental de Ag y Se en muestras (a) electrodepositada, (b) recocida a 195 °C y (c) recocida a 210 °C. [2]	104
Figura 4.41 Espectros EDS y cuantificación elemental completa de películas delgadas de β -Ag ₂ Se mostrando la evolución del contenido de oxígeno y elementos del sustrato bajo diferentes condiciones de tratamiento térmico. [2]	105
Figura 4.42 Concentración de portadores y movilidad dependiente del espesor de la película delgada.[2]	107
Figura 4.43 Dos regímenes de crecimiento diferentes para muestras electrodepositadas, con dos composiciones químicas diferentes. El recuadro muestra el % at promedio para la muestra de película de Ag ₂ Se.	108
Figura 4.44 Concentración de portadores y movilidad dependiente del espesor de película para películas delgadas de β -Ag ₂ Se: (a) recocidas a 195 °C (b) recocidas a 210 °C. [2]	109
Figura 4.45 Valores de a) conductividad eléctrica b) Coeficiente Seebeck de películas delgadas de β -Ag ₂ Se de espesores de: 500, 570, 640, 740 y 880 nm.	110
Figura 4.46 (a) Factor de potencia de películas delgadas de β -Ag ₂ Se en función de la temperatura y (b) Comparación con otros métodos de síntesis.	111
Figura 4.47 Valores de conductividad eléctrica para películas delgadas de β -Ag ₂ Se tratadas térmicamente a (a) 195°C (b) 210°C de espesores de: 500, 570, 640, 740 y 880 nm.	112
Figura 4.48 Valores de coeficiente Seebeck para películas delgadas de β -Ag ₂ Se tratadas térmicamente a (a) 195 °C (b) 210 °C de espesores de: 500, 570, 640, 740 y 880 nm.	112
Figura 4.49 Factor de potencia de películas delgadas de β -Ag ₂ Se en función de la temperatura. Recocido a: (a) 195 °C y (b) 210 °C.	113
Figura 4.50 Comparación del Factor de potencia con otros reportes en la literatura y con respecto a la película delgada de 740 nm sin tratamiento térmico y la de 880 nm tratada térmicamente a 210 °C. [15], [91], [95], [96]	114

- Figura 4.51 Caracterización termoeléctrica del compuesto β -Ag₂Se/ α -Ag: (a) Conductividad eléctrica y (b) Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para películas delgadas de 450, 750 y 1050 nm de espesor. 116
- Figura 4.52 Análisis estructural mediante GIXRD a 5° de incidencia del compuesto β -Ag₂Se/ α -Ag: (a) Película delgada de 450 nm (15 ciclos) y (b) Película delgada de 750 nm (20 ciclos), mostrando la evolución de la cristalinidad superficial. 116
- Figura 4.53 Factor de potencia del compuesto β -Ag₂Se/ α -Ag: (a) Evolución del factor de potencia en función de la temperatura para compositos β -Ag₂Se/ α -Ag de diferentes espesores y (b) Comparación del factor de potencia entre películas delgadas de β -Ag₂Se sin tratamiento térmico (presentadas en la sección 4.10.2) y los compositos β -Ag₂Se/ α -Ag mostrados en esta sección. 117
- Figura 4.54 Comparación del Factor de potencia de películas delgadas de compositos multicapa de β -Ag₂Se/Ag contra otras reportadas en la literatura, contra las películas delgadas de 740 nm sin tratamiento térmico (verde) y la de 800 nm recocida a 210°C (rojo) . [15], [91], [94], [95] 118
- Figura 4.55 Caracterización termoeléctrica del compuesto tipo sándwich β -Ag₂Se/ α -Ag enriquecido en selenio: (a) Conductividad eléctrica, (b) Coeficiente Seebeck, (c) Factor de potencia en función de la temperatura 120
- Figura 4.56 Comparación del factor de potencia con otros sistemas reportados en la literatura y con películas delgadas producto de la metodología desarrollada. 120

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Dispositivos TEG relevantes basados en calcogenuros de plata	14
Tabla 2.2 Valores de referencia del coeficiente Seebeck para diferentes metales	16
Tabla 3.1 Concentración molares utilizadas en el sistema Ag-Se y Ag utilizadas en el electrodepósito	34
Tabla 3.2 Concentración molar para los sistemas Ag-Se y Ag para estudios de voltametría cíclica	35
Tabla 4.1 . Potenciales de reducción de los picos A y B para el sistema Ag-Se a diferentes valores de pH. [2]	58
Tabla 4.2 Variación del potencial de reducción entre los picos A y A' observada durante los dos primeros ciclos VC en función del pH.[2]	58
Tabla 4.3 Evaluación comparativa de las características superficiales y adherencia de películas delgadas obtenidas mediante depósito electroquímico a diferentes pH.[2]	61
Tabla 4.4 Análisis estadístico del espesor de películas delgadas de Ag ₂ Se en función del tiempo de depósito.	65
Tabla 4.5 Valores del factor de orientación preferencial F(hkl) calculados para los planos cristalográficos principales de películas delgadas de β-Ag ₂ Se electrodepositadas a pH 1.15, demostrando ausencia de crecimiento preferencial. [2]	72
Tabla 4.6 Tamaño de cristalito calculado mediante la ecuación de Debye-Scherrer para películas delgadas de β-Ag ₂ Se. [2]	72
Tabla 4.7 “Valores obtenidos del mejor ajuste de los espectros de elipsometría para todas las muestras de películas de β-Ag ₂ Se. Se utilizaron tres osciladores Tauc-Lorentz para la capa de β-Ag ₂ Se.” [9]	78
Tabla 4.8 Valores del factor de orientación preferencial F(hkl) calculados para los planos cristalográficos principales de películas delgadas de β-Ag ₂ Se recocido a 195 °C demostrando el crecimiento preferencial. [2]	99
Tabla 4.9 Valores del factor de orientación preferencial F(hkl) calculados para los planos cristalográficos principales de películas delgadas de β-Ag ₂ Se recocido a 210 °C demostrando el crecimiento preferencial. [2]	101

Capítulo 1

Introducción

La demanda energética actual crece a un ritmo acelerado pues existe una correlación entre el crecimiento económico y la alta demanda energética, por tanto, es necesario apoyar nuevas tecnologías que eficienticen el uso de este recurso.[1] Los esfuerzos en investigación y desarrollo de fuentes de energía renovables son un desafío global muy importante; sin embargo, pueden quedar eclipsados si se tiene en cuenta que de 100% del suministro mundial de energía, sólo ~ 34 %, se utiliza para generar trabajo útil, mientras que ~ 66 % restante se pierde inevitablemente en forma de calor residual. [2] Una forma de recuperar parte de esta energía es mediante el uso de materiales termoeléctricos de alta eficiencia. Los fenómenos termoeléctricos son los principios físicos que permiten la conversión directa entre energía térmica a eléctrica y viceversa, basándose en el comportamiento de portadores de carga y fonones en un sólido. Un material termoeléctrico ideal debe tener un coeficiente Seebeck alto manteniendo una conductividad térmica baja. Sin embargo, algunos materiales termoeléctricos que operan a temperatura ambiente exhiben una eficiencia de conversión de potencia (PCE, por sus siglas en inglés) competitiva. Esta eficiencia está determinada por la figura de mérito adimensional (ZT), dada por $ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$ [5] donde σ representa la conductividad eléctrica, S el coeficiente Seebeck, T es la temperatura absoluta y κ es la conductividad térmica total del material.[2]

“Actualmente, los materiales termoeléctricos más eficientes, con valores de ZT superiores a 0.5, se basan en compuestos de Bi y Te. Sin embargo, la implementación generalizada de estas tecnologías enfrenta limitaciones significativas debido a la toxicidad y escasez del telurio. Por consiguiente, existe una necesidad apremiante de desarrollar nuevas metodologías de fabricación que utilicen materiales precursores abundantes y ecológicos, junto con procesos de síntesis más rápidos, económicos y reproducibles.”[2]

Los avances en el desarrollo de materiales termoeléctricos han permitido diversificar las aplicaciones potenciales para la recuperación de energía térmica residual.[3] Estas aplicaciones, que abarcan desde la industria pesada hasta los dispositivos “vestibles” (wearables), se pueden clasificar según su rango de temperatura de operación, lo que ha impulsado la investigación de materiales específicos para cada régimen térmico.[4] La implementación práctica de estos materiales se realiza principalmente mediante dispositivos conocidos como Generadores Termoeléctricos (TEG, por sus siglas en inglés).[5] Estos generadores representan una tecnología de conversión de energía, respetuosa con el medio ambiente que, debido a su naturaleza de estado sólido presenta ventajas significativas como:

escalabilidad de tamaño, forma adaptable, alta confiabilidad, ausencia de contaminantes y su amplio rango de temperaturas operativas.[5] Para el desarrollo efectivo de dichos dispositivos se necesitan materiales termoeléctricos de alto desempeño que operen en al menos uno de los rangos de temperatura clasificados en la literatura como lo son: alto ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), medio ($300 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) o bajo ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$).[6]

La versatilidad de los TEGs permite su implementación en diversos sectores industriales, donde cada rango de temperatura corresponde a diferentes fuentes de energía térmica residual. En el rango de altas temperaturas, particularmente en la industria pesada, el 33% de la energía usada en hornos de alta temperatura, incluyendo procesos de manufactura, metalúrgicos, fundidoras de vidrio y cementeras, se convierte directamente en calor residual, con un potencial de recuperación de hasta 2.8 TWh mediante TEGs. En aplicaciones de temperatura media, destaca el interés de la industria automotriz por implementar dispositivos TEG en los sistemas de escape y enfriamiento de gases, considerando que sólo el 20 - 30% del combustible es aprovechado efectivamente, mientras que el resto se disipa como calor. Los estudios indican que es posible recuperar el 6% del calor residual, traduciendo esto en un ahorro de combustible de hasta 10% en vehículos convencionales y entre 8 - 19% en transportes diésel.[4] Ahora bien, en contraste con los regímenes anteriores, en el rango de bajas temperaturas es donde ocurre la mayor parte de la pérdida de energía, que representa alrededor del 63% del calor residual total.[6] Un área emergente de aplicación en este régimen se centra en sistemas de recuperación de energía orientados al cuerpo humano, específicamente en tecnología vestible. Esta aplicación resulta particularmente interesante considerando que el cuerpo humano genera alrededor de 100 W de calor en reposo y alrededor de 525 W durante actividad física. Las investigaciones han demostrado la viabilidad de recolectar este calor residual mediante TEGs, siendo prometedor que incluso materiales de baja eficiencia muestran resultados favorables.[2], [4]

Considerando este panorama de aplicaciones, la comunidad científica enfoca sus esfuerzos en la síntesis y caracterización de nuevos materiales termoeléctricos que no sólo mejoren el desempeño actual, sino que también incorporen características deseables como rangos amplios de operatividad, escalabilidad, facilidad de fabricación, procesos de síntesis verde y, específicamente para aplicaciones a baja temperatura la capacidad de mantener sus propiedades termoeléctricas bajo deformación mecánica.

Para aplicaciones de recuperación de energía a temperatura ambiente, las películas delgadas (PD) emergen como una solución particularmente atractiva debido a su adaptabilidad a espacios reducidos y su potencial implementación como TEGs flexibles, permitiendo su integración como recubrimientos en componentes automotrices, como sistemas complementarios para mejorar la eficiencia en celdas solares, en la recuperación de energía térmica disipada en redes de tuberías, y en la recolección de energía térmica de dispositivos electrónicos como computadoras, teléfonos móviles o relojes inteligentes. En el campo de las películas delgadas, la evaluación del desempeño termoeléctrico del material se centra principalmente en el Factor de Potencia (PF , por sus siglas en inglés) en lugar de la figura de mérito (ZT) del material. El PF se define como $PF = \sigma^2 S$, donde σ es la conductividad

eléctrica y S es el coeficiente Seebeck, y permite establecer qué tan efectivo es el material en PD. Algunos materiales que se han estudiado para aplicaciones termoeléctricas (TE) a temperatura ambiente son: Bi_2Te_3 , SnSe , Cu_2Se , CoSb_3 , GeTe , MgSb todos ellos con valores reportados de ZT por encima de los 0.5 (valor adimensional) para películas delgadas, pero presentan la desventaja de ser rígidos, limitando fuertemente su uso en aplicaciones TEG flexibles.[7] Por otro lado, en las últimas décadas los calcogenuros de plata se han posicionado como una de las mejores opciones como material termoeléctrico debido a su alto PF , además de mantener sus propiedades termoeléctricas ante flexión lo que facilita la creación de generadores termoeléctricos con formas curvas o irregulares o incluso en dispositivos vestibles.[4]

Los calcogenuros metálicos son la familia más amplia de materiales termoeléctricos que se han investigado a la fecha como lo son Bi-Te , Sn-Se , Cu-Se , híbridos GeTe/PbTe y compositos. Particularmente hablando de la clasificación de materiales de baja temperatura se ha encontrado que los compuestos binarios de plata, Ag_2E ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), tienen un excelente rendimiento a temperatura ambiente al igual que algunos compositos de estos. Este excelente desempeño es atribuido a sus propiedades físicas tales como ser semiconductores de banda estrecha, una alta movilidad electrónica, μ , y una baja masa efectiva, m^* , de electrones que es requerida para lograr una alta conductividad eléctrica, así como un coeficiente de Seebeck relativamente alto. Todo lo mencionado anteriormente, conlleva al hecho de que en las dos últimas décadas se ha dado un gran avance con respecto a los artículos científicos que estudian los calcogenuros basados en plata como materiales termoeléctricos, dispositivos y aplicaciones como puede apreciarse en la Figura 1.1. [4]

Entre estos compuestos binarios, el que ha destacado más ha sido el $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ debido a la escasez del telurio (0.001 ppm en la corteza terrestre) y que los compuestos de Bi-Te son tóxicos.[4]

El $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ es un material semiconductor tipo n, que se encuentra en fase ortorrómbica a temperatura ambiente. Tiene una transición de fase reversible a $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ que experimenta alrededor de $\sim 136^\circ\text{C}$, la cual se mantiene estable hasta su punto de fusión $\sim 897^\circ\text{C}$. [4] El $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ es un semiconductor de banda de energía prohibida estrecha, $E_g \sim 0.1$ a 0.26 eV [8] y es bastante similar a la del Bi_2Te_3 (0.14 eV) siendo su banda estrecha una de las claves de sus propiedades termoeléctricas superiores a temperatura ambiente. Los parámetros de red de la fase ortorrómbica corresponden a valores de $a = 4.333 \text{ \AA}$, $b = 7.062 \text{ \AA}$, y $c = 7.764 \text{ \AA}$ de acuerdo con la tarjeta estándar JCPDS No. 24-104. En la Figura 1.2 se muestra un diagrama ilustrativo de la fase ortorrómbica del Ag_2Se .

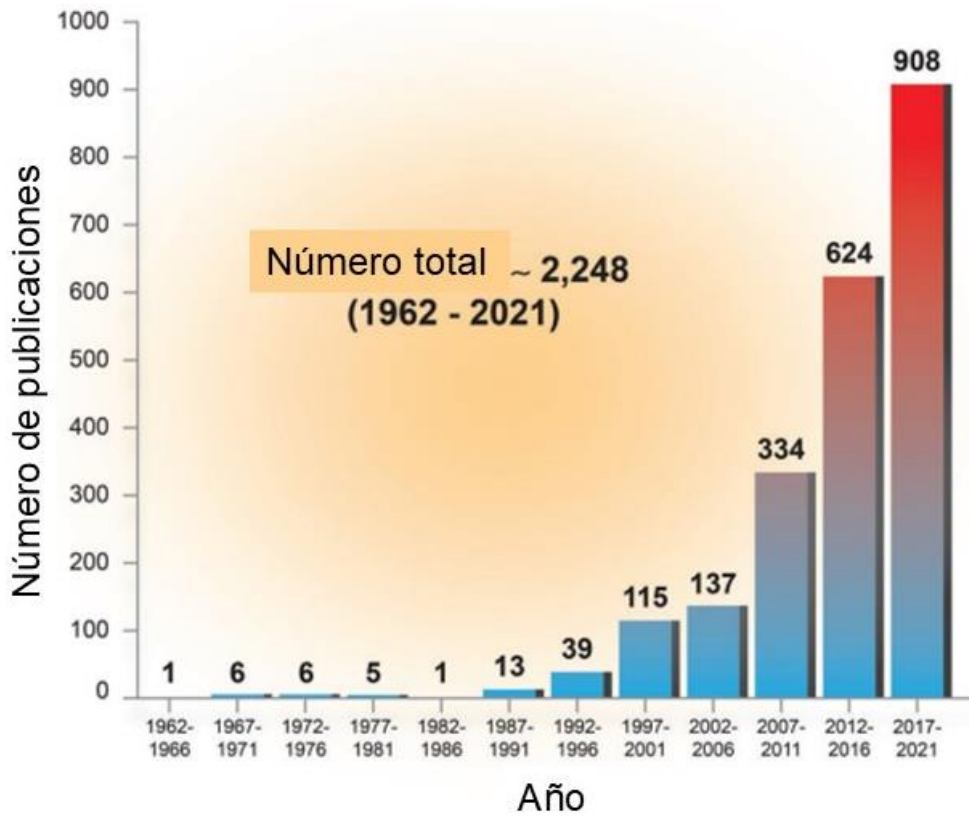


Figura 1.1 Número de publicaciones en periodos de 4 años sobre materiales termoelectricos basados en plata reportado por la Web de Science.[4]

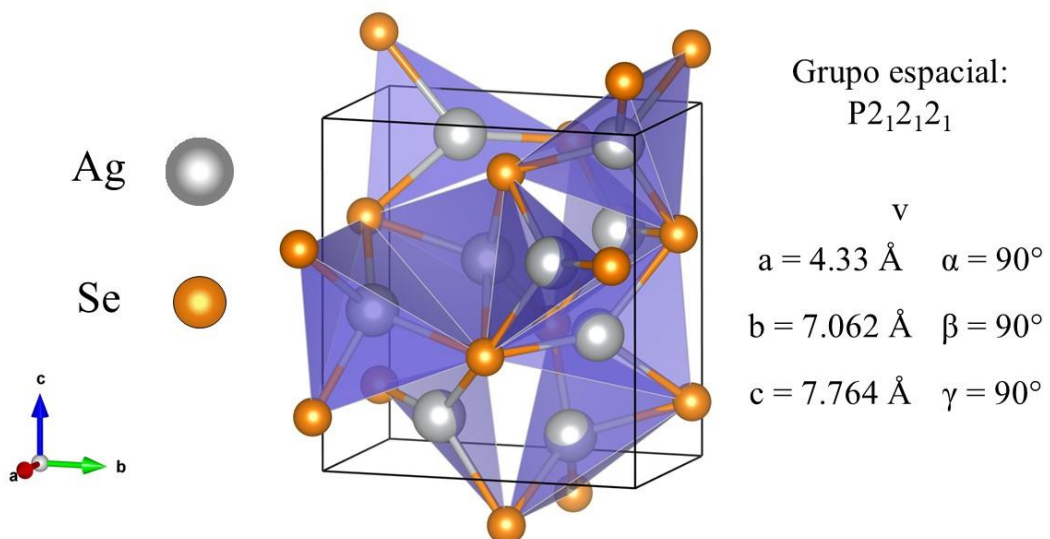


Figura 1.2 Diagrama ilustrativo de la fase cristalina del β -Ag₂Se [10]

Además, el β -Ag₂Se destaca por encima de sus competidores debido a que su PF es uno de los más altos a temperatura ambiente descritos en la literatura con un $PF \approx 35 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$ a 300 K en bulto[9] y en película delgada se tiene registro de $PF \geq 2.64 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$ a 300 K, esto se debe relativamente a su baja conductividad térmica y alta movilidad de portadores. Además de esto, sus compositos también han adquirido popularidad al mejorar las propiedades mecánicas del β -Ag₂Se y conservar su alto PF ante el desgaste mecánico del material.[4]

Por todo lo anterior, se han desarrollado numerosas metodologías y estrategias para sintetizar películas delgadas de β -Ag₂Se. La mayoría de éstas, presentan una o más desventajas: largos tiempos de síntesis, procedimientos demasiado complicados (varias etapas) y muy complejos.

Más comúnmente, el β -Ag₂Se se sintetiza en lingote mediante procesos como el tradicional recocido-sinterizado por fusión (TMAS, por sus siglas en inglés),[9] la reacción directa de los elementos fuente (con precursores puros 99.9999),[10] el prensado en caliente de polvos, [11] etc. Sin embargo, en la última década, se han explorado diferentes métodos para la síntesis de estos materiales en películas delgadas policristalinas de β -Ag₂Se como: electrodeposición con procesos de recocido,[12] depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés),[13] pulverización catódica reactiva híbrida pulsada con magnetrón (PHRMS, por sus siglas en inglés),[14] técnica de evaporación térmica (TE, por sus siglas en inglés),[15] impresión de películas,[16] el método de fusión por zonas,[17] filtración asistida por vacío,[18], [19] el método de reacción de selenización acuosa[20] o una mezcla de diferentes técnicas.[13], [21], [22]

En conjunto, estas estrategias de síntesis implican procesos de reacción complicados que requieren entre horas a días para finalizar la síntesis, y generalmente se requieren temperaturas de 400 a más de 1300 K (más allá de la temperatura de transición de fase de la estructura cristalina ortorrómbica a la cúbica). [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [21], [22], [23], [24], [25] Por lo que, todos estos procesos se vuelven complicados por las etapas de síntesis como lo son: las altas corrientes eléctricas (> 40 A),[13], [22], [23], [25] el alto vacío,[9], [14], [21], [22], [24], [25] las altas presiones,[13], [18], [19], [21] o los precursores de alta pureza. Dando como resultado un desperdicio significativo de tiempo y recursos energéticos, lo que dificulta la producción a gran escala.[26] Por otro lado, muchos de estos métodos de crecimiento o procesamiento involucran además tratamientos térmicos post-deposición que implican el uso de más tiempo para lograr obtener un material que cumpla las expectativas de un PF competitivo.

Alternativamente, entre los métodos de síntesis de películas delgadas destaca el electrodeposición debido a su capacidad en la preparación de películas delgadas de β -Ag₂Se de alta calidad, relativamente más rápido que las otras estrategias, así como de bajo costo. Entre sus mejores prestaciones están: fácil control y reproducibilidad de espesor y composición química. Todo esto mediante la modificación de los parámetros de depósito como son: la

solución electrolítica precursora, la relación de concentración molar de las especies iónicas, el potencial aplicado, etc. Estas prestaciones que nos ofrece la síntesis de películas delgadas por electrodeposición, brinda también la oportunidad de explorar la síntesis de composites basados en β -Ag₂Se, como lo es el composite β -Ag₂Se/Ag, del cual, se ha reportado en la literatura su buen desempeño como termoelectrico a temperatura ambiente, además de mantener y mejorar las propiedades mecánicas y termoelectricas ante condiciones de doblamiento constante en dispositivos Generadores Termoelectricos Flexibles (FTEG, por sus siglas en inglés) lo cual presenta una mejora en este tipo de recolectores de energía térmica.[18], [19]

En general y ante este panorama, se sabe que a la fecha no existe una ruta de síntesis que permita obtener el seleniuro de plata en fase β que además presente las características propias del β -Ag₂Se y que tampoco requiera de tratamiento térmico para presentar una buena cristalinidad. Por otro lado, es importante mencionar que sería muy interesante y a su vez relevante poder contar con una ruta de síntesis que permitiera no sólo crecer β -Ag₂Se en la forma de película delgada, sino que se pudieran crecer materiales en forma de composites conformados como el β -Ag₂Se/Ag o alguna variante y no sólo que pudiera depositarse en sustratos rígidos sino también en sustratos flexibles como la poliamida (un polímero). Por lo tanto, en este trabajo de tesis se han propuesto los siguientes objetivos general y particulares, como se describe a continuación.

I. Objetivo General.

Estudiar y trazar una ruta de síntesis para lograr la obtención de películas delgadas de β -Ag₂Se tipo n por la técnica de depósito electroquímico, y hallar la formación de composites del tipo β -Ag₂Se/Ag.

II. Objetivos Particulares

- Desarrollar una metodología para poder sintetizar β -Ag₂Se tipo n en película delgada usando la técnica del depósito electroquímico, altamente cristalina y evitar el uso de tratamientos térmicos post-depósito.
- Desarrollar una metodología para poder sintetizar Ag en película delgada de forma cristalina.
- Proponer las condiciones de depósito que permitan la formación de composites a base de β -Ag₂Se/Ag que mantenga la cristalinidad del material y que no requiera de un tratamiento térmico.
- Realizar la caracterización de propiedades físicas y químicas de películas delgadas de β -Ag₂Se, Ag y del composite basado en β -Ag₂Se.
- Determinar sus propiedades térmicas y eléctricas tanto de películas delgadas de β -Ag₂Se como del composite bicapa de β -Ag₂Se/Ag.

En el marco de este trabajo de tesis, se realizó el estudio e investigación del β -Ag₂Se y del composite basado en β -Ag₂Se en forma de película delgada por electrodeposición, centrado

específicamente en el desarrollo de una metodología para la síntesis rápida de películas con propiedades termoeléctricas competitivas, sin necesidad de realizar tratamientos térmicos postdepósito que promuevan la recristalización. Es decir, la obtención de materiales termoeléctricos funcionales que puedan ser implementados directamente como termoelemento tipo-n en dispositivos generadores termoeléctricos convencionales (TEG) y flexibles (FTEG). Se mostrarán los resultados correspondientes al depósito de películas delgadas de β -Ag₂Se y compositos del tipo β -Ag₂Se/Ag en sustrato vidrio/FTO y posteriormente transferidas de manera mecánica a sustratos de vidrio no conductor. La técnica de electrodeposición permite reducir costos de obtención en cuestión de tiempos, etapas de síntesis y recursos, además de que opera en condiciones normales de presión y temperatura, lo cual supone una gran ventaja frente a otras técnicas de síntesis de materiales. Además, se presentarán resultados de la caracterización estructural, cristalina, de composición química, de morfología, características termoeléctricas y de factor de potencia *PF* de las películas delgadas de β -Ag₂Se y compositos del tipo β -Ag₂Se/Ag. El contenido de este trabajo de tesis está presentado y ordenado en capítulos como se describe a continuación:

En el **Capítulo 1** se da una introducción y justificación sobre la importancia de la investigación, estudio y desarrollo de materiales con propiedades termoeléctricas en el rango de bajas temperaturas (< 100 °C) para el desarrollo de tecnologías de recolección y reconversión de energía térmica en energía eléctrica, lo cual funge como motivación para el desarrollo del presente trabajo.

En el **Capítulo 2** se presentan los antecedentes a este trabajo de tesis, los fundamentos teóricos en los que respalda esta investigación, la descripción del material de interés, así como la descripción básica de las aplicaciones emergentes los rangos de temperatura a la que operan los materiales termoeléctricos, los parámetros que describen la funcionalidad de un material termoeléctrico, así como la técnica utilizada para la obtención del seleniuro de β -Ag₂Se y su composito β -Ag₂Se/Ag.

En el **Capítulo 3** se muestran los detalles experimentales que incluyen la formulación de disoluciones electrolíticas, reactivos utilizados, metodología para determinar los potenciales de reducción y lograr el depósito y formación del Ag₂Se, Ag y compositos basados en Ag₂Se, También, se revisa la teoría de las técnicas electroquímicas de caracterización de las disoluciones y en general una descripción breve de las técnicas de caracterización de materiales en película delgada utilizadas en este trabajo.

En el **Capítulo 4** se muestran los resultados y discusión de este trabajo de tesis, referente a la síntesis y caracterización electroquímica y fisicoquímica de las películas delgadas de Ag₂Se, Ag y compositos basados en Ag₂Se.

En el **Capítulo 5** se presentan las conclusiones sobre los objetivos planteados al inicio de este trabajo.

Capítulo 2

Antecedentes y marco teórico

2.1 Antecedentes

El primer reporte que se tiene acerca del fenómeno termoeléctrico fue registrado por los experimentos del físico alemán Thomas Johan Seebeck en 1823, quien observó que la aguja de una brújula se desviaba si ésta era colocada cerca de un circuito eléctrico cerrado, compuesto por dos metales diferentes, justo en el momento en que una de las uniones era calentada. Seebeck concluyó que el magnetismo inducido en el circuito se debía a una diferencia de temperatura, a este término lo llamó termomagnetismo. Posteriormente en 1832 fue Hans Christian Oersted en conjunto con Jan Baptiste Fourier fabricaron la primera batería termoeléctrica hecha de bismuto y antimonio. [5], [27]

Posteriormente en 1834 un efecto complementario al descubierto por Seebeck fue descubierto por el físico francés Jean Charles Athanase Peltier al observar que mientras hacía pasar una corriente eléctrica a través de un circuito compuesto por conductores diferentes, había un fenómeno de liberación o absorción de calor en la unión dependiendo del sentido de la corriente eléctrica aplicada. Peltier trato de darle explicación a través de la teoría de disipación de calor de Joule, pero falló. En 1838 el científico ruso Heinrich Freidrich Emil Lenz explico la naturaleza del efecto observado por Peltier. Él concluyó y demostró experimentalmente que dependiendo del flujo de corriente eléctrica en un circuito compuesto de dos conductores diferentes el fenómeno resultante en la unión era la generación o absorción de calor perteneciente a un fenómeno independiente al efecto Joule. Más tarde este fenómeno sería conocido como el “efecto Peltier”. [5], [27] Continuando con esta línea de investigación en el año 1851 Sir William Thomson conocido también como Lord Kelvin estableció la relación existente entre el fenómeno Seebeck y Peltier relacionando los coeficientes de Seebeck y Peltier además de predecir un tercer efecto termoeléctrico, el efecto Thomson. Completando así los tres efectos que conforman el fenómeno termoeléctrico, así como lo conocemos hasta hoy en día.[5], [27]

Lord Rayleigh en 1885 propuso generar energía eléctrica a través del fenómeno termoeléctrico al realizar los primeros acercamientos al cálculo de la eficiencia de un generador termoeléctrico. En 1909 y 1911 Edmund Altenkirch obtuvo de manera satisfactoria una teoría de eficiencia termoeléctrica que involucraba tanto generadores termoeléctricos (efecto Seebeck) como los sistemas refrigerantes (efecto Peltier). En ella resalta el hecho de que los buenos materiales termoeléctricos deberían poseer grandes coeficientes de Seebeck con baja conductividad térmica para mantener amplios gradientes de temperatura y además tener una baja resistencia eléctrica para minimizar el calentamiento de Joule. [5], [27]

En 1931 el fisicoquímico Lars Onsager formuló una teoría que describe el fenómeno de transporte de portadores de carga eléctrica en un sistema de no equilibrio utilizando una aproximación de cuasiequilibrio. Esta teoría ha sido ampliamente aplicada al fenómeno de la termoelectricidad. Durante la época de 1940 el científico ruso Abram Fiódorovich Ioffe desarrolló la teoría moderna de física de semiconductores que a su vez dirigiría la mirada a los semiconductores como posibles materiales para aplicaciones termoeléctricas. Es en el año de 1949 cuando introduce la *figura de mérito termoeléctrica* (ZT) un parámetro adimensional para medir el desempeño de los dispositivos termoeléctricos. Mientras que en 1947 la científica húngara-americana Maria Telkes fabricó un generador termoeléctrico basado en PbS con ZnSb con una eficiencia de conversión del 5% para un gradiente de temperatura de 400 K. Mientras que en 1954 Hiroshi Julian Goldsmid y R. W. Douglas diseñaron un dispositivo termoeléctrico basado en termopares de Bi_2Te_3 mostrando que este podía enfriarse hasta los 0°C . Goldsmid fue el primero en reconocer la importancia de la alta movilidad de portadores que en combinación con la masa efectiva y la baja conductividad térmica de un material determinan su desempeño termoeléctrico[4], [27] En 1948 la URSS produjo los primeros TEGs de manera comercial para las comunidades rurales, donde estos dispositivos se acoplaban a las lámparas de queroseno para suministrar energía a radiorreceptores.[5]

En el año de 1959 los científicos Chasmar y Straton introdujeron el parámetro conocido como "*factor de calidad del material*" denotado como B que cuantificaba el desempeño de un material termoeléctrico dependiendo su masa efectiva, concentración de portadores, dopado, temperatura y conductividad térmica. Ellos fueron los primeros en estudiar qué efecto tenía la banda de energía prohibida, E_g , en la figura de mérito del material llegando a la siguiente conclusión: materiales con una banda de energía prohibida grande resultan en una alta conductividad térmica y baja movilidad de portadores de carga por lo cual no son deseables como materiales termoeléctricos.[27]

Posteriormente en la década de los 1960s EE. UU. comenzó a utilizar generadores termoeléctricos debido a su naturaleza como dispositivos de estado sólido, lo cual permitía mantenerlos funcionando sin la necesidad de un mantenimiento mecánico constante además de poderlos acoplar a distintas formas. Estos generadores termoeléctricos se utilizaron en ambientes hostiles como lo son las sondas espaciales, aprovechando el calor generado por el decaimiento de materiales radioactivos, crearon el RTG (radioisotope thermoelectric generators). Estos dispositivos estuvieron presentes en diferentes artefactos espaciales: SNAP-III, Transit-4A, Voyager 1, Voyager 2, Galileo, Ulysses, Cassini, etc.[5], [27]

En 1979 el científico Slack propuso el concepto de "Phonon-Glass-Electron-Crystal" con la afirmación de que el mejor material termoeléctrico debe de poseer una conductividad térmica como la del vidrio y una conductividad eléctrica como en el caso de sólidos cristalinos esto lo llevó a investigar diferentes sistemas con estructuras cristalinas complejas.

No fue sino hasta 10 años después que hubo un avance en el campo con los trabajos pioneros de L. H. Hicks y M. Dresselhaus que propusieron que la reducción de dimensionalidad y nanoestructuración del material podría conducir a mejores valores de ZT llevando al estudio de materiales termoeléctricos a un segundo resurgimiento. En la actualidad la demanda energética a nivel mundial es creciente, así como la necesidad de fuentes de energía sostenibles y que sean respetuosas con la naturaleza por eso la termoelectricidad ha comenzado a llamar la atención. Si bien los generadores termoeléctricos tienen una baja eficiencia en comparación con los motores térmicos convencionales los

generadores termoeléctricos podrían tener un papel fundamental en la recuperación de calor residual y reconversión a energía eléctrica útil recolectando calor residual como el encontrado en centrales eléctricas y en fábricas. Además, con los nuevos campos de aplicación emergentes como son la refrigeración de componentes microelectrónicos o el uso de generadores termoeléctricos en dispositivos portátiles es necesario acelerar la investigación de materiales termoeléctricos para desarrollar materiales termoeléctricos de alto rendimiento y respetuosos con el ambiente.[27]

A la fecha los materiales termoeléctricos que más se han investigado son los calcogenuros metálicos basados en Bi-Te/Sn-Se/Cu-Se, compuestos HH (Half-Heusler), óxidos, híbridos GeTe/PbTe, y compositos orgánicos e inorgánicos, así como más recientemente en la década de 2010 han tomado relevancia como ya se mencionó previamente, los calcogenuros de plata Ag_2E ($E=S, Se, Te$) como materiales termoeléctricos con excelente desempeño termoeléctrico a temperatura ambiente y que sobresalen por mantener sus propiedades termoeléctricas ante flexión.[4]

2.2 Funcionamiento básico de los generadores termoeléctricos

El fenómeno termoeléctrico es el fenómeno físico por el cual operan los dispositivos termoeléctricos. Dichos dispositivos son dispositivos de estado sólido comúnmente usados para generación de potencia a pequeña escala (efecto Seebeck) o bien generación de refrigeradores de estado sólido (efecto Peltier).

Estos son regularmente pequeños de algunos milímetros de espesor y algunos cm^2 de área comúnmente usados en aplicaciones de generación de energía eléctrica o refrigeración a pequeña escala.[5]

El dispositivo termoeléctrico más simple está formado por termopares, donde un termopar está constituido por dos metales o semiconductores diferentes a su vez cada uno de los elementos del termopar se conoce como *termoelemento* donde uno de estos termoelementos es tipo p (los portadores de carga son positivos) mientras que el otro termoelemento es tipo n (los portadores de carga son negativos). Cuando se hace pasar corriente eléctrica en la dirección adecuada en un termopar, los portadores de carga se alejan de una unión hacia la otra, enfriando así la unión y calentando la otra. Este fenómeno se conoce como efecto Peltier. De manera similar, una diferencia de temperatura a través de dos uniones de un termopar hace que los portadores de carga fluyan a través del circuito de una unión hacia la otra, generando una diferencia de potencia, este fenómeno se conoce como efecto Seebeck.[27]

El efecto Seebeck comúnmente es usado en aplicaciones de generación de energía eléctrica TEG a pequeña escala, donde un gradiente térmico genera un flujo de corriente eléctrica, ver Figura 2.1(a). De la misma manera el efecto Peltier se utiliza para dispositivos de refrigeración de estado sólido TEC (thermoelectric cooler) aplicándole una corriente continua a un termopar generando un enfriamiento en uno de sus lados, ver Figura 2.1(b).[5], [27]

Los dispositivos termoelectricos generalmente consisten en un número relativamente grande de termopares dispuestos como un circuito eléctrico en serie y un circuito térmico en paralelo para formar un dispositivo termoelectrico practico, que pueden adoptar una configuración apilada formando un módulo termoelectrico de múltiples etapas, típicamente estos módulos termoelectricos se colocan entre dos cerámicos que se utilizan para proporcionar aislamiento a los termoelementos, ver Figura 2.2[5], [27]

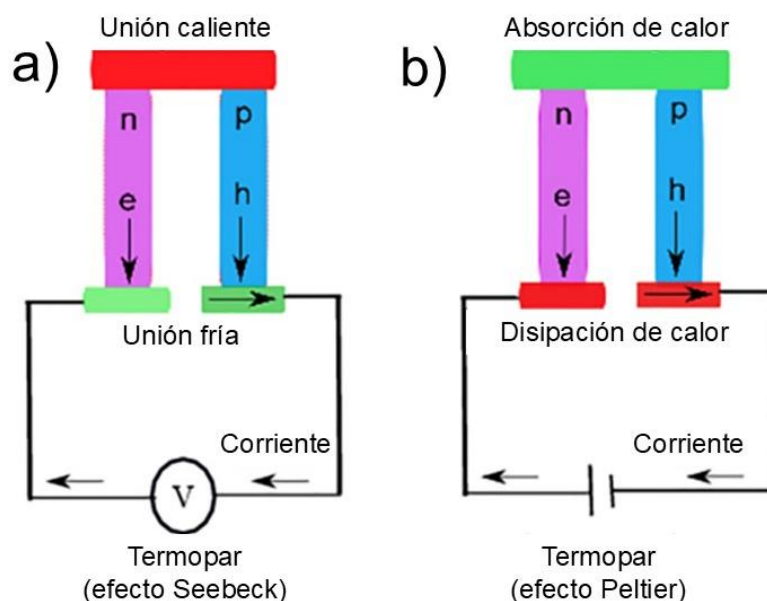


Figura 2.1 Funcionamiento básico de dispositivos termoelectricos basados en termopares p-n: (a) Generador termoelectrico (TEG) y (b) Refrigerador termoelectrico (TEC).[5]

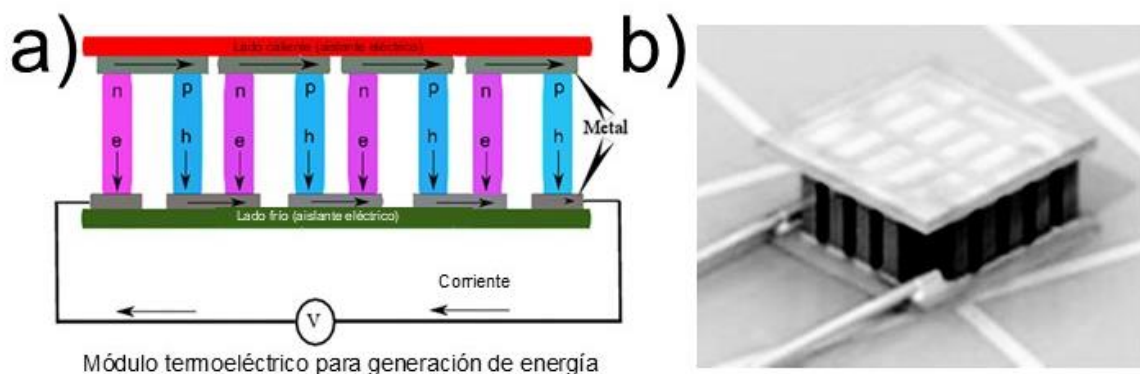


Figura 2.2 (a) Diseño esquemático de un módulo termoelectrico: Disposición de termopares en configuracion serie-paralelo entre sustratos cerámicos (b) representacion realista en perspectiva isométrica. [5], [6]

2.2.1 Generadores termoelectricos

Un generador termoelectrico (TEG) es un dispositivo de estado sólido que convierte directamente calor en electricidad. La fuente de calor puede ser variada: energia solar, energia geotérmica o calor residual. Entre las fuentes de calor residual podemos encontrar las

generadas por: automóviles, planta de energía térmica, plantas de fabricación industrial, calor corporal humano, etc. El principio de funcionamiento en un TEG se basa en el efecto Seebeck, en el TEG se genera un termovoltaje al mantener una diferencia de temperatura a lo largo de los extremos del dispositivo al mantener el calor en un reservorio caliente y un reservorio frío en las partes de las uniones.[27]

En la Figura 2.3 se muestra un esquema básico de un TEG que consiste en una fuente de calor, un dissipador de calor, una placa de intercambio de calor, material termoeléctrico tipo p y tipo n y componentes de ensamblaje. Los módulos TEG normalmente están emparedados entre dos placas cerámicas (placas de intercambio de calor) que sirven para aislar el circuito al mismo tiempo que sirven para intercambiar calor con el medio.[27]

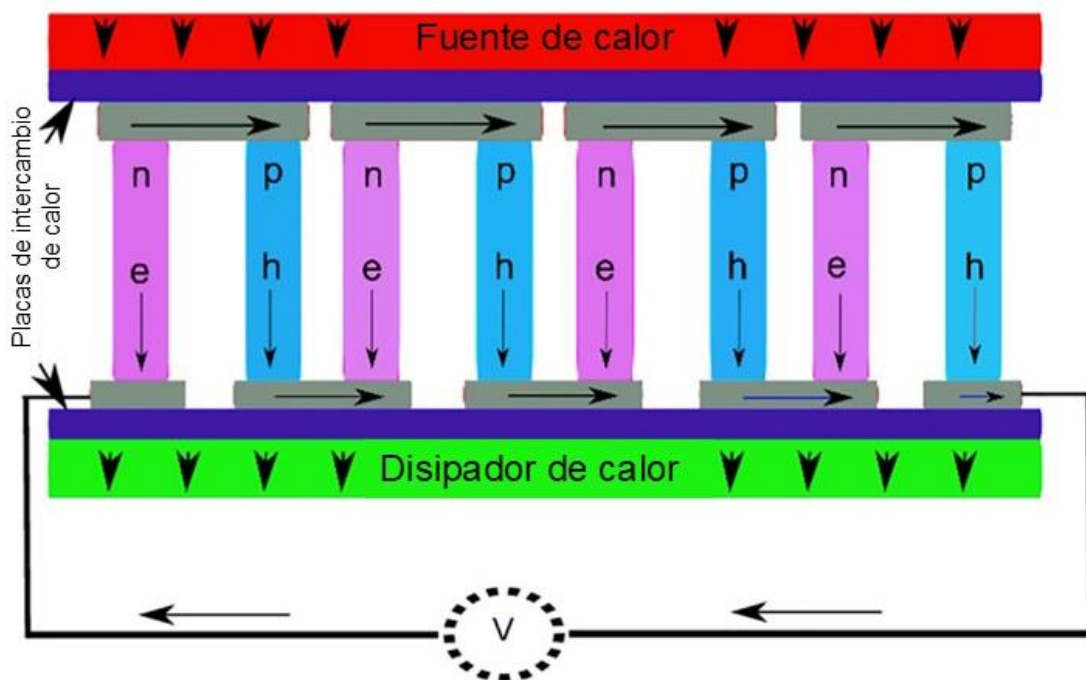


Figura 2.3 Diagrama esquemático de un TEG mostrando el flujo de calor a través de los componentes del sistema: fuente térmica, placas cerámicas, módulos termoeléctricos y dissipador. [5]

El TEG actúa como una bomba de calor, la cual bombea el calor desde la fuente de calor (lado caliente) hasta el dissipador de calor (lado frío). La placa de cerámica conectada a la fuente de calor absorbe el calor y lo transfiere al lado caliente del módulo termoeléctrico, la diferencia de temperatura entre el lado caliente y el lado frío del módulo termoeléctrico genera un termovoltaje, esto provoca que los portadores de carga se muevan del lado caliente al lado frío. En este proceso, el calor es transferido por los módulos termoeléctricos al lado frío. El intercambiador de calor conectado al lado frío transfiere calor a un dissipador de calor para que el lado frío permanezca a una temperatura casi constante.[27]

La eficiencia de un TEG se expresa como:

$$\eta_{TEG} = \eta_{HE} * \eta_{TE} * \epsilon \quad (2.1)$$

donde η_{HE} es la eficiencia de las placas de intercambio de calor, η_{TE} es la eficiencia del módulo termoelectrico y ϵ es la relación entre el calor que pasa a través de los módulos TE y el calor que pasa del lado caliente al lado frío.[27]

2.3 Estado actual de la tecnología de materiales y dispositivos termoelectricos usando calcogenuros a base de plata y Ag_2Se

De 1949 a la fecha los avances en el desarrollo de materiales termoelectricos han ampliado significativamente el uso comercial de dispositivos capaces de convertir el calor residual en electricidad.[4] Como se mencionó en la sección 2.1 los materiales basados en Bi-Te son probablemente los más comúnmente utilizados con una temperatura de operación cercana a la temperatura ambiente aunque conllevan desventajas de toxicidad, escasez y rigidez, por el mismo motivo alternativas como los calcogenuros de plata han sido objeto de estudio las dos últimas décadas. [4]

2.3.1 Aplicaciones emergentes

Los generadores termoelectricos TEG se han convertido en una opción atractiva para reconvertir el calor residual debido a que son dispositivos de estado sólido que están constituidos por un diseño simple y que además no poseen piezas móviles que a posteriori puedan presentar problemas por la fricción mecánica. Convirtiendo a los TEG en tecnología atractiva para la captación y reutilización de calor residual a diferentes escalas por su amplio abanico de aplicaciones en distintos campos como se mencionó anteriormente.[4]

2.3.2 TEG de rango de operación a baja temperatura

De entre toda la variedad de calcogenuros metálicos el que sobresale en el rango de operación de bajas temperaturas (< 100 °C) es el Ag_2Se puesto que su rango de operación se extiende hasta los 135 °C antes de que ocurra su transición de fase reversible a la fase alfa de este compuesto. Una de las tantas aplicaciones que son prometedoras es la captación del calor liberada por los instrumentos utilizados día a día por la población en general los dispositivos electrónicos que ya se han incorporado en nuestro día a día como lo son computadoras, tablets, teléfonos celulares, smartwatch e incluso en tecnología vestible, de esto último también existe la propuesta de utilizar el calor generado por el cuerpo humano para generar energía que podamos reutilizar para alimentar estos dispositivos. Esta liberación prolongada y continua de energía calorífica que proviene del cuerpo humano resulta ser suficiente para poder tomarla y transformarla en energía eléctrica para alimentar dispositivos pequeños.[4] La tecnología para incorporar TEG en dispositivos vestibles (weareables) requiere de distintas características importantes como lo son: un alto desempeño termoelectrico en el

rango de temperatura ambiente, que mantengan sus propiedades termoeléctricas ante flexión para poder adaptarlos a distintas formas y capacidad de estiramiento en algunas ocasiones en caso de que tenga que adaptarse a las tensiones inducidas por el movimiento corporal. A la fecha se han trabajado en algunos TEG flexibles basados en Ag₂Te y composites de Ag₂Se como se muestran en la Tabla 2.1: [4]

Tabla 2.1 Dispositivos TEG relevantes basados en calcogenuros de plata

Material	Coefficiente Seebeck (μVK ⁻¹)	ΔT (K)	V ₀ (mV)	PF (μW/cmK ²)
Ag ₂ Te	-100	25	2.6	- [28]
Ag ₂ Se/nylon	-143	30	18.5	21.52[29]
Ag/Ag ₂ Se/nylon	-67.5	29.6	16.1	18.6[30]
Ag ₂ Se/Se/PPy	-143	34.1	21.2	22.4[18]

Un ejemplo de las aplicaciones reales de estos TEG se encuentra en la literatura Li Y.[18] con el de Ag₂Se/Se/PPy donde se usó exitosamente para transformar el calor residual que desprendió un teléfono celular mientras este corría un videojuego, donde se produjo un voltaje de 5.2 mV debido a un gradiente de temperatura de alrededor de 9.4 K entre el dispositivo celular y el medio ambiente. Con esto se demostró que es posible implementar la tecnología TEG en el rango de temperatura baja con posibles aplicaciones para dispositivos wearables.[18]

2.4 El fenómeno termoeléctrico

2.4.1 Efecto Seebeck

El efecto Seebeck fue mencionado por primera vez en 1823 en la publicación “Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz” por *Thomas Johan Seebeck* [31] en donde reporta que se observa un flujo de corriente eléctrica en un circuito cerrado compuesto por diferentes conductores cuando sus uniones se someten a diferente temperatura (Figura 2.4(a)). Es así como el efecto Seebeck describe la conversión de energía térmica en energía eléctrica y la magnitud del efecto puede ser expresado en potencial de Seebeck (ΔV_S) relacionada a la fuerza electromotriz creada en sus terminales en condiciones de circuito abierto (Figura 2.4(b)). Para diferencias de temperatura no tan grandes el voltaje de Seebeck es proporcional a la diferencia de temperatura, expresado como:[5]

$$\Delta V_S = S_{\alpha,\beta} \Delta T \quad (2.2)$$

donde los subíndices α y β hacen referencia a un conductor α y un conductor β mientras que el coeficiente de proporcionalidad $S_{\alpha,\beta}(T)$ se conoce como *coeficiente Seebeck* y es una propiedad dependiente de la temperatura que corresponde a la unión de dos materiales y se expresa en VK^{-1} . En consecuencia, el coeficiente Seebeck mide la magnitud de un voltaje termoeléctrico inducido ΔV_S en respuesta a una diferencia de temperatura a través del material. Su magnitud depende de la temperatura de la unión y su signo está determinado por la naturaleza de los materiales que componen el circuito. Comúnmente su magnitud viene expresada en un rango que va de μVK^{-1} a mVK^{-1} . La convención de signos establecida dicta que $S_{\alpha,\beta} > 0$ si se induce una corriente eléctrica en el sentido de las agujas del reloj para que fluya de α a β en la unión caliente.[5]

(a) Circuito Seebeck

(b) Voltaje Seebeck

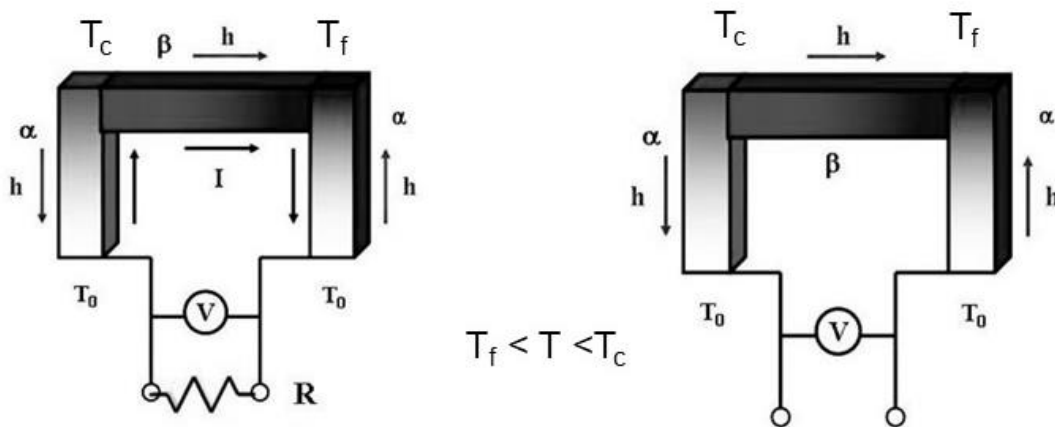


Figura 2.4 Configuraciones básicas para la observación del efecto Seebeck: (a) Circuito cerrado mostrando el flujo de corriente inducido térmicamente y (b) Medición del voltaje termoeléctrico en circuito abierto.[6]

En un punto de vista microscópico consideremos la representación física presentada en la Figura 2.4(a) donde el conductor etiquetado como β es calentado en uno de sus extremos mientras que el otro es enfriado. Lo que ocurre es que los electrones pertenecientes a la región caliente son más energéticos y tienen velocidades mayores a los que pertenecen a la región fría. Por lo tanto, ocurre una difusión de electrones de la región caliente a la región fría en consecuencia al gradiente de temperatura aplicado. Esta situación da lugar al transporte de calor en forma de una corriente de calor inducida térmicamente h a la par que ocurre un transporte de carga en forma de corriente eléctrica I . En la ecuación (2.2) podemos ver que en un sistema en que ambos extremos se mantienen a una diferencia de temperatura constante $\Delta T = \text{cte}$, existe una densidad de conductividad térmica h constante de un extremo a otro. Si la tasa de difusión de los portadores calientes y fríos en sentido opuesto fuera igual, no habría ningún cambio neto en la carga en ambos extremos. Sin embargo, las cargas que se difunden en el material sufren dispersiones a causa de impurezas, imperfecciones estructurales y vibraciones de la red. Dado que estos procesos de dispersión dependen de la energía, los

portadores calientes y fríos se difundirán a diferentes velocidades. Por lo anterior, en un extremo del material se genera una mayor densidad de portadores y la separación entre cargas da lugar a un campo eléctrico y por ende una diferencia de potencial relacionada: el voltaje de Seebeck. Al mismo tiempo este campo eléctrico se opone a la dispersión desigual de portadores, de tal manera que se alcanza una distribución de equilibrio cuando el número neto de portadores que se difunde en un sentido se cancela con el número neto de portadores que se desplaza hacia el otro lado como resultado del campo eléctrico inducido. La manera en que se puede reanudar la acumulación de más carga en el lado frío es mediante el aumento de la diferencia de temperatura entre ambos lados, esto conduce a un aumento proporcional en el voltaje de Seebeck. Por lo tanto, el significado físico del coeficiente de Seebeck puede entenderse en términos de procesos que tienen lugar a escala atómica.[5]

2.4.1.1 Medición del coeficiente Seebeck

El establecimiento de una metodología precisa para la medición del coeficiente Seebeck absoluto fue desarrollado en el trabajo fundamental de Cusack y Kendall (1958)[32], quienes establecieron una escala absoluta del poder termoeléctrico basada en la integración del coeficiente Thomson (σT) respecto a la temperatura, expresado como $S = \int (\sigma T/T) dT$. Esta metodología, que integró datos experimentales de diversas fuentes y permitió mediciones hasta aproximadamente 2000 K, estableció las bases para la caracterización moderna de materiales termoeléctricos.[32]

Para determinar de manera práctica estos coeficientes, es importante considerar que los coeficientes Seebeck y Peltier pueden ser expresados de la siguiente manera $S_{\alpha, \beta} \equiv S_{\alpha} - S_{\beta}$ y $\Pi_{\alpha, \beta} \equiv \Pi_{\alpha} - \Pi_{\beta}$ por consiguiente para obtener los valores de los coeficientes relacionados para cada material es necesario primero medir la diferencia de potencial ΔV_S correspondiente al termopar mientras éste se divide entre la diferencia de temperatura ($S_{\alpha, \beta} = \Delta V_S / \Delta T$) y luego se resta el coeficiente de Seebeck absoluto de uno de los conductores que constituyen el termopar, el cual debe ser conocido con anterioridad.[5] La precisión de estas mediciones se ha beneficiado significativamente del establecimiento de valores de referencia estándar, particularmente para metales nobles y de transición como Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Mo y W, con una precisión estimada del 5 % en la mayoría del rango de temperatura.[32]

Tabla 2.2 Valores de referencia del coeficiente Seebeck para diferentes metales

Metal	S(μVK^{-1})	Metal	S(μVK^{-1})
Ni	-18.0	Pd	-9.00
Pt	-4.450	Pb	-1.15
V	+0.13	W	+0.13
Rh	+0.48	Ag	+1.38

Cu	+1.70	Au	+1.79
Mo	+4.71	Cr	+18.0

La Tabla 2.2 presenta algunos coeficientes Seebeck de metales usados como referencia en mediciones. Por convención, el signo del coeficiente Seebeck S representa el potencial del lado frío con respecto al lado caliente. Este comportamiento lo presentan materiales semiconductores tipo p, los cuales sus portadores de carga son huecos y estos se difunden desde el lado frío al lado caliente mientras que en los metales y semiconductores tipo n el portador de carga es el electrón y estos se difunden del lado caliente al lado frío, por lo cual su coeficiente Seebeck es negativo. En el caso de los metales que presentan valores de *coeficiente Seebeck* positivo, el signo está determinado por factores como la relación entre energía-concentración de electrones y su tiempo medio de dispersión en la red metálica, sin embargo, este tema excede el alcance de esta tesis y no será tratado. [5]

2.5 Parámetros termoeléctricos

El fenómeno termoeléctrico está conformado por tres efectos relacionados: Seebeck, Peltier y Thompson. Cada uno de estos efectos describe la interrelación física entre el campo eléctrico (∇V), gradiente de temperatura (∇T), conductividad eléctrica (σ) y conductividad térmica (κ) que suceden en un circuito de metales o semiconductores compuestos por una o más heterouniones. A lo largo de la historia se han encontrado diversas aplicaciones de estos efectos tales como son el desarrollo de sensores, generadores y refrigeradores termoeléctricos. Para comprender este fenómeno abordaremos los conceptos principales que describen a estos efectos, así como los conceptos físicos básicos que los integran.

2.5.1 Densidad de corriente eléctrica j

Si se induce una diferencia de potencial eléctrico (ΔV) en las puntas de un conductor eléctrico isotérmico se generará un flujo de corriente eléctrica (I) (Figura 2.5(a)), este fenómeno fue reportado por primera vez por Georg Simon Ohm (1827) cuando formulo la hoy tan conocida *ley de Ohm*:

$$\Delta V = IR \quad (2.3)$$

donde estableció que ambas magnitudes estaban relacionadas de manera lineal introduciendo una constante de proporcionalidad llamada R que ahora sabemos que es la resistencia eléctrica del material conductor. Las unidades de la ecuación están dadas por Volts (V) para el potencial eléctrico, Amperes (A) para la corriente eléctrica y Ohms (Ω) para la resistencia eléctrica. Además, en esta expresión resalta el hecho de que $I > 0$, esto para describir el movimiento de los portadores de carga positivos que van del electrodo positivo al electrodo

negativo. De hecho, podemos reescribir la *ley de Ohm* en términos de densidad de corriente eléctrica.[5] La densidad eléctrica j está dada por la corriente eléctrica que pasa por el área transversal de un conductor (Am^{-2}) por lo que dividiendo la ecuación (2.3) sobre el área transversal tal que:

$$\frac{\Delta V}{RA} = \frac{I}{A} = j \quad (2.4)$$

Además, la conductividad eléctrica está dada como $\sigma = L / RA$ por lo que multiplicando ambos extremos de (2.4) por L da como resultado

$$jL = \frac{L \Delta V}{RA} = \sigma \Delta V \quad (2.5)$$

Donde a su vez si se despeja j de la ecuación (2.5) se obtiene:

$$j = \sigma \frac{\Delta V}{L} \rightarrow j = \sigma E \quad (2.6)$$

Más aún, reescribiendo el campo eléctrico en su notación vectorial $E(r) = -\nabla V$ y sustituirlo en (2.6):

$$j = -\sigma \nabla V \quad (2.7)$$

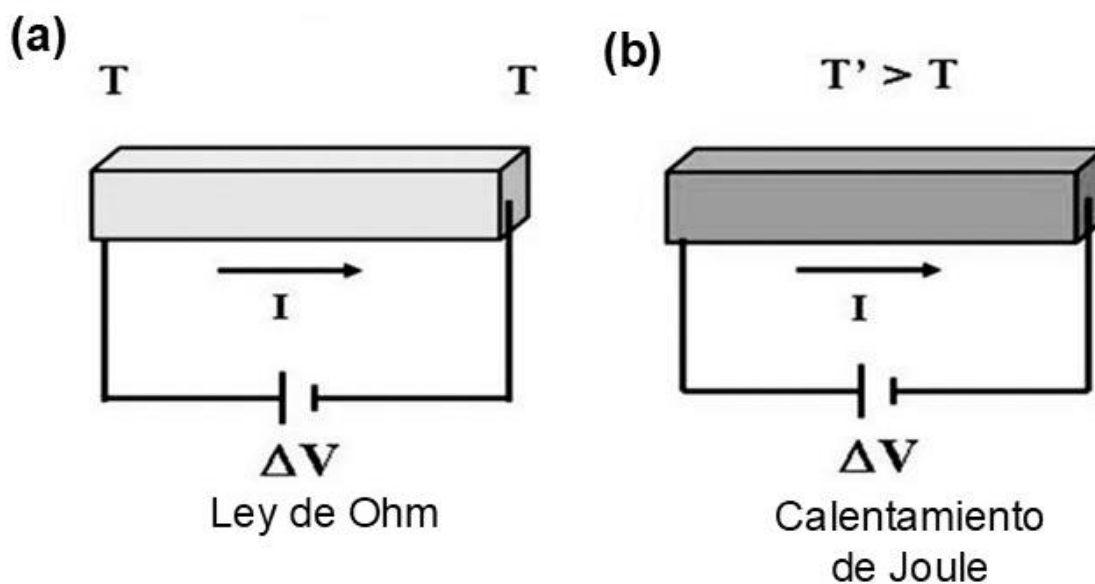


Figura 2.5 Representación gráfica de la propagación de la corriente eléctrica en un conductor (b) calentamiento de Joule consecuencia de la corriente eléctrica. [6]

Un fenómeno derivado del paso de flujo de corriente eléctrica a través de un conductor eléctrico es la disipación de una pequeña cantidad de energía en forma de calor por unidad de tiempo. Esto fue observado por primera vez por James Prescott Joule (1841) al medir el calor y la corriente eléctrica en diferentes circuitos resistivos de manera simultánea (Figura 2.5 (b)). Este fenómeno se expresa en la siguiente ecuación:

$$W_j = RI^2 = \rho LAj \cdot j \quad (2.8)$$

donde W_j expresa la potencia térmica disipada en el material en watts (W). Este es el llamado *efecto Joule* y es un proceso irreversible lo que significa que no importa la dirección del flujo de corriente eléctrica en un conductor este siempre presentara una liberación de energía en forma de calor. Se dice que, la ecuación del efecto joule (2.8) es invariante bajo la operación de inversión de signo $j \rightarrow -j$. De este fenómeno físico se puede concluir lo siguiente; del flujo de una corriente eléctrica existe un efecto térmico intrínseco. [5]

2.5.2 Densidad de corriente térmica h

En un sólido que experimenta una diferencia de temperatura en sus extremos el flujo de calor fluye de manera espontánea desde la región de mayor temperatura $T_{Caliente}$ al extremo de menor temperatura $T_{Frío}$ (ver Figura 2.6(a)) Está corriente de calor se mantiene hasta que el sólido llega al equilibrio térmico donde $T_c = T_f = T$ donde el gradiente de temperatura $\nabla T = 0$ (Figura 2.6(b)). Este hecho fue descrito por primera vez por Joseph Fourier (1822) de acuerdo con la llamada *Ley de Fourier*: [5]

$$h = -\kappa \nabla T \quad (2.9)$$

donde h es la densidad de corriente térmica esta dado en Wm^{-2} , κ es la conductividad térmica dada en $Wm^{-1}K^{-1}$ y ∇T es el gradiente de temperatura que está dado en Km^{-1} . Esencialmente, la conductividad térmica depende de la temperatura del material, es decir, $\kappa(T)$, tal que ($\kappa > 0$), de modo que el signo de la ecuación (2.9) es introducido para describir la dirección de propagación de la corriente térmica. [5]

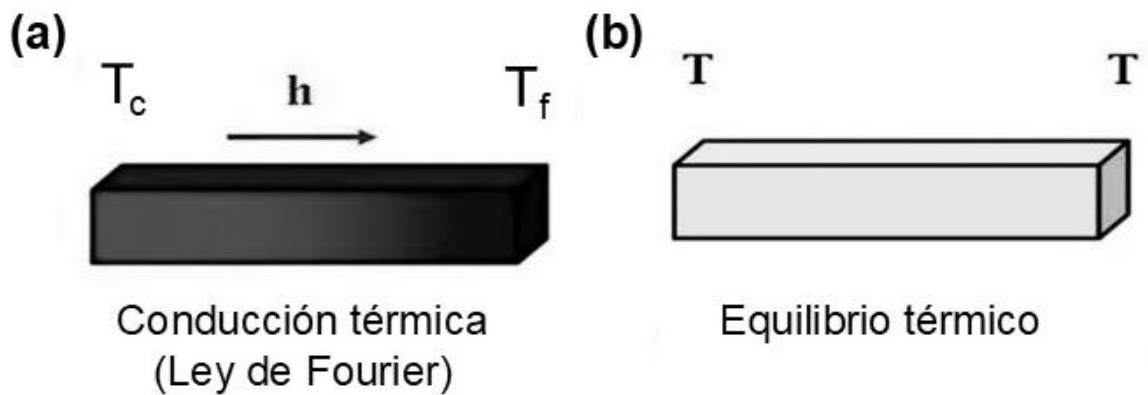


Figura 2.6 a) Propagación de calor sobre un sólido b) sólido en equilibrio térmico [6]

2.5.3 Matriz de transporte termoeléctrico

El acoplamiento de corrientes térmicas y eléctricas es una consecuencia de la presencia simultánea de gradientes de potencial térmico y eléctrico que a su vez genera los efectos termoeléctricos. Si se asume como primera aproximación una dependencia lineal entre la densidad de corriente eléctrica \mathbf{j} y térmica \mathbf{h} , dadas en las ecuaciones (2.7) y (2.9),

pueden reescribirse las ecuaciones incluyendo los términos acoplados al gradiente de potencial eléctrico y otro al térmico tal que: [5]

$$\mathbf{j} = -(L_{11} \nabla V + L_{12} \nabla T), \quad \mathbf{h} = -(L_{21} \nabla V + L_{22} \nabla T), \quad (2.10)$$

donde los coeficientes L_{ij} son tensores en el caso general de los materiales que exhiben propiedades físicas anisotrópicas, mientras que, en los materiales isotrópicos, estas magnitudes tensoriales se reducen a cantidades escalares. Ahora bien, conforme a la ecuación (2.10) la densidad de corriente j y h pueden ser expresadas a manera matricial: [5]

$$\begin{pmatrix} j \\ h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla V \\ -\nabla T \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Que a su vez pueden expresarse como:

$$\mathbf{J} = -\tilde{L}\mathbf{U} \quad (2.12)$$

donde J es el vector de corriente $J = (j, h)^t$, $U = (V, T)^t$ (el superíndice t indica la transposición del vector) y \tilde{L} se conoce como matriz de transporte termoeléctrico. Ahora bien, no es posible medir de manera directa las entradas L_{ij} de la matriz de transporte \tilde{L} . Por el contrario, los efectos termoeléctricos se describen naturalmente en términos de una serie de coeficientes de transporte; conductividad eléctrica σ , conductividad térmica κ y los coeficientes Seebeck S , Peltier Π y Thomson τ . Para poder expresar la matriz de transporte en estos términos se deben tomar las siguientes consideraciones:[5]

1. La muestra se mantiene a temperatura constante de manera que no hay variaciones de temperatura ($\nabla T = 0$) y la corriente eléctrica j se genera al aplicar un potencial externo ∇V . Tomando en cuenta la *Ley de Ohm* en términos de densidad de corriente eléctrica presentada en (2.7) y sustituyendo en (2.10) se obtiene:

$$\sigma(T) = L_{11} \quad (2.13)$$

2. La muestra está eléctricamente aislada para prevenir cualquier corriente eléctrica que pudiese fluir a través de él ($j = 0$) y se le aplica un gradiente térmico ∇T para generar un potencial de Seebeck tal que $\nabla V = -S\nabla T$ y procedemos a sustituir esta ecuación en (2.10):

$$\begin{aligned} \mathbf{j} = 0 &= -(L_{11} \nabla V + L_{12} \nabla T) = -(L_{11}(-S\nabla T) + L_{12} \nabla T) \\ 0 &= -S L_{11} + L_{12} \rightarrow S = L_{12} L_{11}^{-1} \end{aligned} \quad (2.14)$$

3. La muestra se mantiene a temperatura constante ($\nabla T = 0$) mientras una corriente j fluye a través de la muestra. Debido al efecto Peltier se observa la presencia de una densidad de corriente térmica que es proporcional a la corriente eléctrica tal que $h = \Pi j$ y sustituyendo esto en (2.10) se tiene:

$$j = - (L_{11}\nabla V + 0), \quad \Pi j = - (L_{21}\nabla V + 0), \quad (2.15)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones, igualando los valores para $j = j$:

$$L_{11}\nabla V = L_{21}\nabla V / \Pi, \quad \Pi = L_{21} L_{11}^{-1} \quad (2.16)$$

4. La muestra está aislada eléctricamente para prevenir que cualquier flujo de corriente eléctrica pase a través de ella ($j = 0$) mientras que el gradiente térmico se mantiene. De acuerdo con la *ley de Fourier* la densidad de corriente térmica medida corresponde a $h = -\kappa \nabla T$ que al sustituirlo en (2.10) se tiene:

$$h = -\kappa \nabla T = - (L_{21}\nabla V + L_{22}\nabla T) \quad (2.17)$$

Realizando la sustitución de ∇V en la ecuación (2.17), recordando que $\nabla V = -S\nabla T$:

$$\kappa \nabla T = (L_{21}(-S\nabla T) + L_{22}\nabla T) \rightarrow \kappa = -L_{21}(S) + L_{22}; S = L_{12}L_{11}^{-1}$$

$$\kappa = L_{22} - L_{12} L_{21}L_{11}^{-1} \quad (2.18)$$

Ahora rescribiendo la matriz de transporte (2.11) con los términos obtenidos de (2.13) a (2.18) y además utilizando la primera relación de Kelvin $\Pi = ST$ se obtiene:[5]

$$\begin{pmatrix} j \\ h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma & \sigma S \\ \sigma S T & \kappa + \sigma S^2 T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla V \\ -\nabla T \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Así pues, al medir los coeficientes de transporte $\sigma(T)$, $\kappa(T)$ y $S(t)$ se puede determinar completamente la matriz de transporte y por lo tanto se pueden describir las relaciones lineales entre las corrientes y los gradientes. Para esto se supondrá que $S = 0$ en (2.19):

$$\begin{pmatrix} j \\ h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \kappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla V \\ -\nabla T \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

dicha sustitución convierte a la matriz de transporte en una matriz diagonal y a su vez desacopla la densidad de corriente eléctrica j y térmica h una de otra. Por lo tanto, el coeficiente Seebeck S , que aparece en los términos diagonales de la matriz de transporte,

determinan el transporte eléctrico y térmico acoplado del sistema. Además, si se hace la consideración donde $\kappa \rightarrow 0$ la matriz de transporte (2.19) se simplifica:[5]

$$\begin{pmatrix} j \\ h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma & \sigma S \\ \sigma S T & \sigma S^2 T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla V \\ -\nabla T \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Este resultado matemático (2.21) indica que cuando el material exhibe una conductividad térmica κ muy baja puede resultar particularmente interesante para la investigación de materiales termoeléctricos. [5]

Capítulo 3

Materiales y métodos

La síntesis de películas delgadas de Ag_2Se se dividió en diferentes etapas experimentales: (1) la propuesta de sales precursoras para la elaboración de una solución electrolítica con concentraciones adecuadas para la obtención del material; (2) la determinación experimental del pH adecuado de la solución electrolítica para la obtención del material y (3) el estudio electroquímico de la solución electrolítica para determinar los parámetros de depósito necesarios para la síntesis del material. Para la síntesis de películas delgadas se seleccionó el sustrato de tipo vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$. La obtención de estos materiales se fundamentó en estudios electroquímicos como la voltametría cíclica y la cronocoulometría, así como con el manejo y control de los parámetros de la técnica de electrodeposición. La caracterización de las propiedades físicas y químicas de los materiales obtenidos en película delgada se realizó con diferentes técnicas de caracterización, por lo que se dará una breve descripción de cada una de éstas y la información que puede obtenerse.

3.1 Depósito electroquímico

El depósito electroquímico, también conocido como electrodeposición (ED), es una técnica electroquímica que involucra la reducción de iones metálicos y no metálicos que provienen de un electrolito (acuoso, orgánico o sal fundida) sobre un sustrato conductor. Se sustenta en reacciones de óxido-reducción, mismas que tienen lugar en la superficie de los electrodos. Esta es la razón por la cual el electrodeposición requiere una fuente externa de energía, normalmente conocida como potencióstato/galvanostato (control de: voltaje/corriente) para suministrar los electrones necesarios para inducir la reducción de las especies involucradas en el electrolito (iones).[33], [34]

A diferencia de los métodos de síntesis físicos para la obtención de películas delgadas el electrodeposición es un método autopurificante, no requiere precursores de alta pureza ya que su síntesis es selectiva al sólo involucrar en el proceso de depósito las especies de interés a través del potencial de depósito. Además, por su naturaleza, permite escalar la síntesis a áreas grandes a condiciones estándar: temperatura ambiente y presión atmosférica lo cual representa una disminución de costos e inversión.

3.1.1 Celda electroquímica

Como se ha mencionado previamente durante el depósito electroquímico ocurren reacciones de óxido-reducción del electrolito sobre la superficie de los electrodos. Esto se debe a un estímulo externo al sistema, ya sea mediante la aplicación de un voltaje o corriente eléctrica. En la práctica, para realizar el electrodepósito de materiales en forma de película delgada sobre un sustrato, es necesario utilizar un dispositivo conocido como celda electroquímica. En la literatura podemos encontrar que se define a la celda electroquímica como: “Un dispositivo que implica la presencia de corrientes farádicas como resultado de reacciones químicas redox; puede ser una celda galvánica, cuando las reacciones son espontáneas, o una celda electrolítica, cuando las reacciones no son espontáneas”.[35]

El término “corriente farádica” hace alusión a la corriente eléctrica generada por la reducción u oxidación de especies químicas en un electrodo.

En este trabajo de tesis sólo se aborda la celda electroquímica de tipo electrolítica por lo que desde ahora sólo será nombrada “celda electroquímica”. Este dispositivo está compuesto por múltiples partes y su configuración está dada por las necesidades experimentales. Generalmente el cuerpo de la celda electroquímica está hecho de vidrio (pyrex o cuarzo), teflón, Kel-F o nylon, esto depende del electrolito, puesto que la celda debe ser inerte al electrolito que contiene y sus reacciones electroquímicas.[36]

La celda electrolítica utilizada es la celda de configuración de tres electrodos mostrada en la Figura 3.1. El cuerpo de la celda electroquímica se divide en dos partes: contenedor y tapa. El primero es un recipiente hecho de material inerte que contendrá la solución electrolítica, además este recipiente está embebido en un enchaquetado que separa la parte de la celda que contiene el electrolito del exterior, para aislar y controlar la temperatura de la solución por medio de un líquido (normalmente agua) con una temperatura constante que es suministrado al enchaquetado por un recirculador de agua. La segunda, tiene dos funciones; la de sostener y sujetar los electrodos en todo momento y la de sellar la celda electrolítica, previniendo posible contaminación del exterior, ej. polvo, o intercambio de gases del interior al exterior de la celda.

Debido a que el movimiento de cargas sucede a través de una interfaz química serán necesarios un conductor electrónico y uno iónico que en este caso están dados por los electrodos y el electrolito. Para la configuración de tres electrodos se consideran: electrodo de trabajo (ET), de referencia (ER) y contraelectrodo (CE). Las reacciones relevantes para la síntesis suceden en la superficie del electrodo de trabajo (cátodo), aquí es donde se aplica el estímulo de electrones; el contraelectrodo (ánodo) favorece el flujo de corriente eléctrica en la celda y cierra el circuito eléctrico; el electrodo de referencia posee las cualidades de mantener un potencial fijo una vez aplicado al sistema, por esta razón cualquier variación ocurrida en la celda electroquímica es atribuida a cambios ocurridos en el electrodo de trabajo (ET).[33] En la Figura 3.1 se puede apreciar el arreglo de una configuración de tres electrodos donde el electrodo de trabajo y el contraelectrodo se encuentran en un arreglo de placas

paralelas y a su vez el electrodo de referencia se colocará cerca del electrodo de trabajo sin interferir con la superficie conductiva de ambos electrodos, de esta manera no intervendrá en la transferencia de masas.[33], [36]

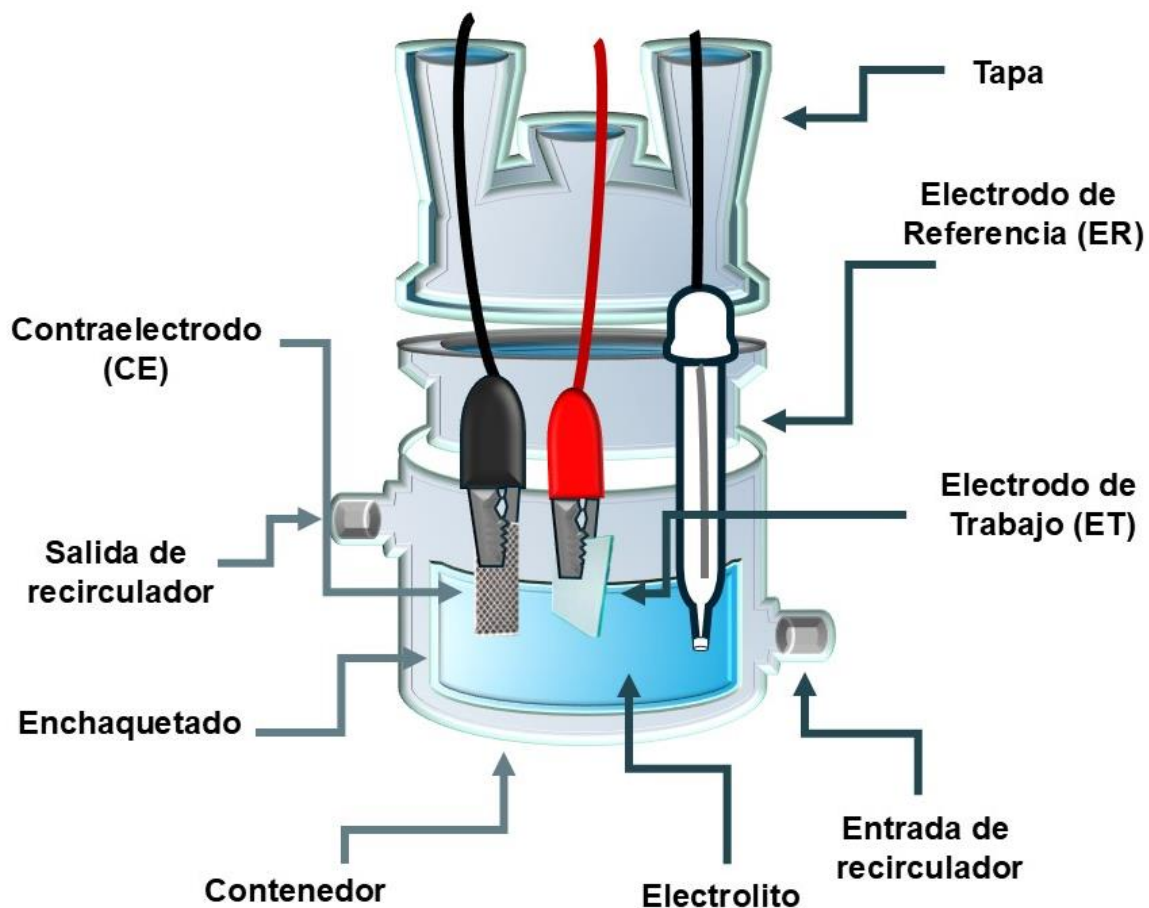


Figura 3.1 Celda electroquímica de tres electrodos con sistema de recirculación para control de temperatura.

3.2 Mecanismo de transporte de masa

La electroquímica es una rama de la química dedicada a estudiar el fenómeno de la transformación de energía eléctrica en energía química y viceversa, así como la relación entre dichas energías. En otras palabras, la electroquímica se enfoca en las reacciones de óxido-reducción que ocurren en la superficie del electrodo, en la interfaz electrodo-electrolito. Para conocer mejor el proceso de síntesis de algún material usando la técnica de electrodeposición, es muy importante recordar que existen tres mecanismos para el transporte de masa en un sistema electrolítico, que son: difusión - movimiento de materia originado por un gradiente de concentración, migración - movimiento de partículas cargadas en un campo eléctrico y

convección - movimiento de materia causado por agitación de la disolución.[37] El transporte de masa hacia el electrodo se describe de manera matemática mediante la ecuación de Nernst-Planck:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \frac{zF}{RT} DC(x, t) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} + C(x, t)v_x(x, t) \quad (3.1)$$

donde $J(x, t)$ es el flujo de las especies electroactivas ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) a una distancia x de la superficie del electrodo, D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), $\partial C(x, t)/\partial x$ es el gradiente de concentración, $\partial \phi(x, t)/\partial x$ es el gradiente de potencial, $C(x, t)$ es la concentración de las especies ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) y $v_x(x, t)$ es la velocidad relacionada al movimiento del elemento de volumen en disolución a lo largo del eje x . Cada término de la ecuación representa un modo de transporte en donde el potencial electrostático asociado con la migración se cancela al agregar un electrolito de soporte a una concentración alta (cien veces mayor que las concentraciones de las especies electroactivas); la convección se evita trabajando con una disolución quiescente ($v_x = 0$). Con estas consideraciones previas la ecuación 3.1 se reduce a:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = \frac{i}{nFA} \quad (3.2)$$

donde A corresponde al área del electrodo (cm^2), n al número de electrones involucrados en la reacción redox y F es la constante de Faraday. Esto lleva a considerar la difusión como único mecanismo de transporte de masa presente en la superficie del electrodo.

En la Figura 3.2 se muestra un esquema con los componentes principales de un sistema electroquímico. La capa de difusión es la parte de la disolución que se encuentra más próxima al electrodo (10^4 - 10^7 Å) aquí es donde la composición de la disolución es modificada por las reacciones que suceden en la superficie del electrodo; en el electrolito en bulto la concentración de iones permanece constante. La interfaz electrodo-electrolito se conoce como doble capa, en ella actúan fuerzas interatómicas e intermoleculares que facilitan el intercambio electrónico.[33], [38]

En la Figura 3.3 se observa paso a paso las diferentes etapas que se llevan a cabo en el electrodeposición de un metal (ion metálico), el cual consiste: (1) en el transporte iónico de las especies solvatadas desde el electrolito en bulto hacia la doble capa eléctrica; (2) transferencia de iones a través de la doble capa eléctrica (3) desolvatación parcial o total de iones y proceso de electrocristalización (reducción de iones a átomos neutros); (4) difusión superficial, (5) nucleación de los átomos adheridos a la superficie; (6) incorporación irreversible de los átomos adsorbidos en la superficie e incorporación de estos en la red atómica donde adquieren las características morfológicas correspondientes al material electrodepositado.[39]

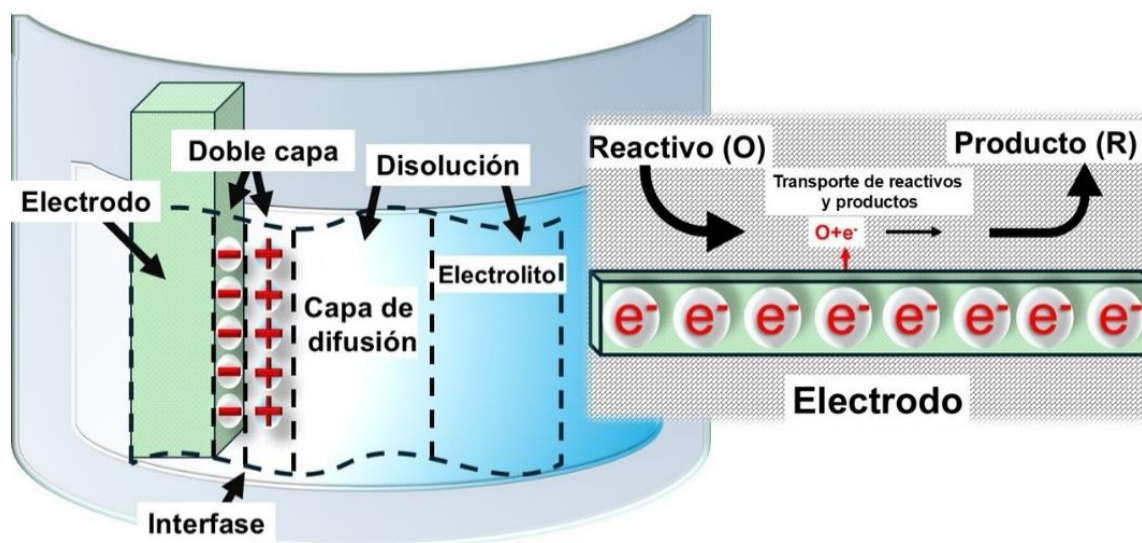


Figura 3.2 Distribución espacial de un sistema electroquímico (tomado y modificado de ‘Faulkner 1983’) [39]

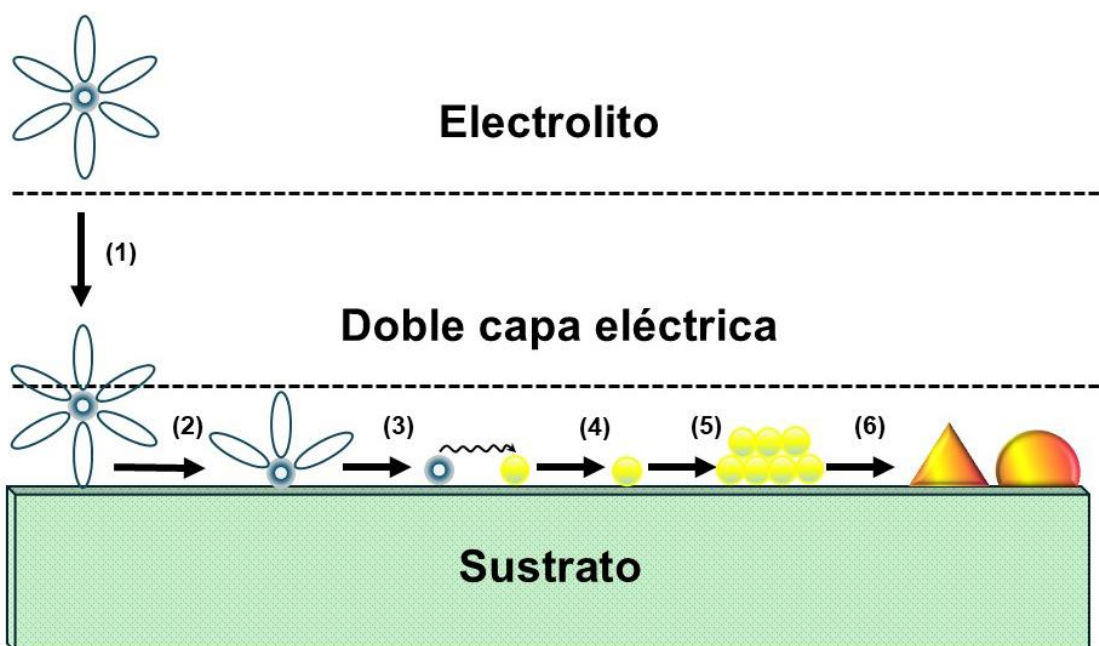


Figura 3.3 Esquema básico de la nucleación y crecimiento durante un proceso típico de electrodeposición (tomado y modificado de ‘Narsirpouri 2017’) [40]

Todas estas etapas anteriormente mencionadas son parte fundamental para el entendimiento de la síntesis del material mediante electrodeposición, misma técnica utilizada para la obtención de películas delgadas, los elementos constituyentes del β -Ag₂Se provienen de una sal metálica y del ácido selenioso, con estos precursores se genera una disolución electrolítica

donde se encuentran los iones solvatados; en las regiones cercanas a la doble capa eléctrica se inician una serie de fenómenos antes de que se depositen los primeros átomos sobre la superficie conductiva del sustrato, el primero de ellos es la difusión de los iones a la doble capa eléctrica, seguido por la desolvatación de los iones que es la etapa donde el ion hidratado pierde su esfera de hidratación, en esta etapa es donde se lleva a cabo la transferencia de electrones desde el electrodo hacia el ion, dando lugar a la reducción de los iones, formando el depósito de las especies en su forma atómica.

3.3 Limpieza de sustratos vidrio/SnO₂:F

La síntesis de cualquier material por la técnica de electrodeposición química requiere de una consideración crucial: la elección de sustratos sobre los cuales se realizará el crecimiento de las películas delgadas. Un requisito necesario es que estos sean conductivos, en este trabajo se utilizaron sustratos de vidrio de soda-lima de 3 mm de espesor recubiertos por 500 nm de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés), que llamaremos vidrio/SnO₂:F con una resistividad de hoja R_s de $10 \Omega / \square$ (esta unidad es particularmente útil en el uso de semiconductores, celdas solares y otros dispositivos que utilizan películas delgadas conductoras como sustratos de depósito), la conductividad en estos sustratos sólo se presenta en la cara con recubrimiento conductivo, además, fueron utilizados sustratos de 0.1 mm de molibdeno al 99.95% con una resistividad de $5.57 \mu\Omega$. La limpieza de los sustratos es un paso esencial debido a que estos suelen acumular impurezas orgánicas e inorgánicas por el traslado, almacenamiento y manipulación de estos (ej. polvo, grasa, etc.) que afecta su desempeño pues estas impurezas cubren la superficie conductiva, imposibilitando una correcta nucleación del material en la superficie, reduciendo así su rendimiento y efectividad, ver anexo I.

El almacenamiento de los sustratos debe garantizar que no se contaminen con polvo o cualquier impureza, siguiendo esta lógica, los sustratos limpios se envuelven en un paño de papel especializado que no genera estática y que garantizan la reducción de residuos por no soltar pelusa. Los sustratos protegidos con el papel son colocados en pomaderas y guardados hasta que se requiera utilizarlos.

3.4 Equipo experimental para electrodeposición

3.4.1 Potenciostato

En el Capítulo 2 se abordaron los procesos donde se involucra una transferencia de electrones, esto da origen a reacciones de óxido – reducción, fundamentales para la comprensión de un sistema electroquímico. Es por esto que al trabajar con un sistema que involucra el flujo de electrones y soluciones electrolíticas el instrumento comúnmente usado en esta labor es el potenciostato.

La relevancia de este dispositivo radica en su capacidad para realizar recubrimientos mediante depósito electroquímico, una técnica ampliamente implementada en la industria de los recubrimientos metálicos. El proceso consiste en sumergir la pieza objetivo en una solución electrolítica, compuesta principalmente por sales (reactivos químicos) y diversos compuestos solubles del metal que se desea depositar. En este sistema, la pieza que recibirá el recubrimiento se conecta al polo negativo de una fuente de alimentación eléctrica, constituyendo el cátodo del circuito. Como contraparte, se utiliza una placa metálica que actúa como ánodo, la cual debe ser químicamente inerte e insoluble en la solución electrolítica. Al establecerse el flujo de corriente eléctrica a través del sistema, se produce el depósito controlado de las especies electroactivas sobre la superficie del cátodo, logrando así el recubrimiento deseado. El electrodeposición se fundamenta en las reacciones de reducción que ocurren en la superficie del cátodo. Durante este proceso, los iones metálicos presentes en la solución electrolítica se reducen por efecto del flujo de corriente, depositándose como metal sobre la superficie sumergida.

Experimentalmente, el cátodo está constituido por un sustrato de vidrio de soda-lima recubierto con FTO de 500 nm de espesor (vidrio/FTO) con una resistencia de $10 \Omega/\square$, de la marca Pilkinton. Para iniciar el electrodeposición de las especies iónicas electroactivas de interés sobre la superficie del electrodo, es necesario aplicar un potencial específico, cuyo valor está directamente relacionado con las características electroquímicas de los iones electroactivos presentes en la solución. La cantidad de masa del material depositado sobre el cátodo mantiene una relación directa tanto con la corriente suministrada como con el tiempo de duración del proceso de depósito.

Para el depósito de películas delgadas de Ag_2Se y compuesto de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$, se utilizó el potencióstato de la marca GAMRY modelo Reference 600 como el que se muestra en la Figura 3.4, utilizando una configuración de tres electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo) como se mencionó anteriormente. Esta configuración impide la polarización del electrodo de referencia que podría ser causada por altas densidades de corriente. Adicionalmente, garantiza una distribución uniforme del potencial aplicado sobre toda la superficie del sustrato.

El dispositivo está equipado con dos indicadores led: uno que señala el estado de encendido del potencióstato, y otro que alerta sobre la presencia de sobrecorriente (corto circuito) en el sistema. Su interfaz intuitiva y simplicidad operativa facilitan tanto su manejo como la ejecución del proceso de depósito.



Figura 3.4 Potenciostato marca GAMRY modelo Reference 600.

3.4.2 Celda electroquímica implementada

El diseño de la celda electroquímica incorpora dos elementos fundamentales: un compartimiento principal para la solución electrolítica y un enchaquetado que funge como camisa térmica periférica como se menciona en la sección 3.1.1 (ver celda electroquímica). Esta última se conecta a un sistema de recirculación de ciclo cerrado que permite regular la temperatura entre -10 y 120°C. La cubierta de la celda utilizada en esta tesis presenta cinco puertos: tres se destinan al sistema de electrodos, mientras que los dos restantes facilitan la purga con gas inerte, procedimiento crucial para inhibir las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno en caso de que el experimento requiera de una atmósfera de esta naturaleza.

La configuración de tres electrodos en este sistema está dada por; el contraelectrodo, constituido por una malla de platino, metal insoluble e inerte sobre el cual ocurren las reacciones de oxidación, y ayuda para cerrar el circuito eléctrico en la celda electroquímica. Como electrodo de referencia se emplea un electrodo de plata/cloruro de plata Ag/AgCl que se basa en la en la reducción de AgCl a Ag.



Un electrodo de Ag/AgCl se muestra en la Figura 3.5 y consiste en un alambre de plata (Ag) cuyo extremo está recubierto con una película delgada de cloruro de plata (AgCl), sumergido en una disolución acuosa de cloruro de potasio (KCl) en su extremo inferior cuenta con una membrana cerámica porosa que actúa como puente salino.

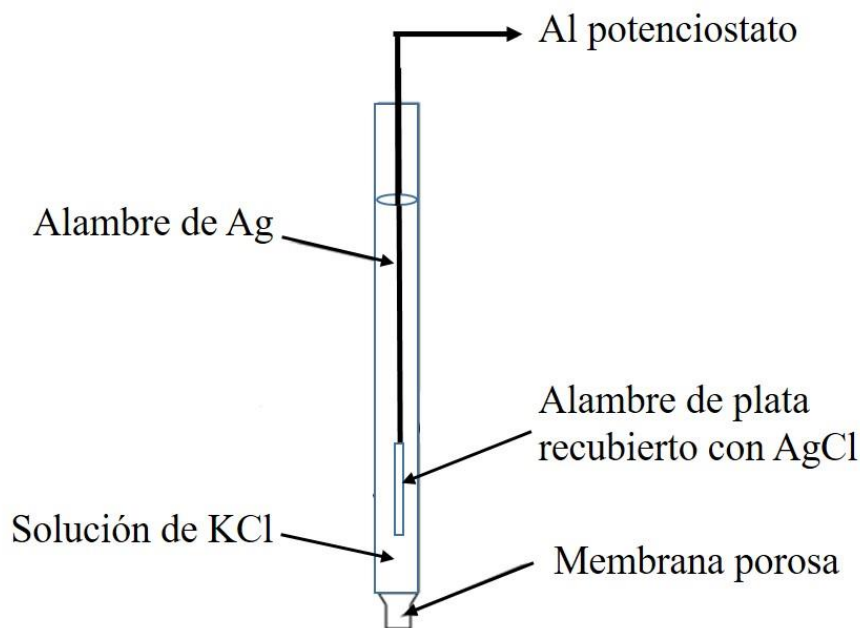


Figura 3.5 Esquema básico de un electrodo de referencia de AgCl/Ag.

3.4.3 Parámetros de depósito

Los parámetros de depósito electroquímico ejercen una influencia determinante sobre las propiedades fisicoquímicas del material resultante, incluyendo su composición química, estructura cristalina, morfología superficial y espesor. Estas características son particularmente relevantes en la síntesis de películas delgadas termoeléctricas, dado que modulan directamente su conductividad eléctrica y térmica.

Los parámetros críticos de control en el proceso de electrodeposición son: potencial aplicado, concentración molar de especies electroactivas, tiempo de depósito, temperatura, agitación, y pH del medio electrolítico. A continuación, se da una breve descripción de cada uno de éstos y su función.

Potencial de depósito

Los procesos de óxido-reducción (redox), se fundamentan en la transferencia de electrones y constituyen un aspecto importante en las reacciones electroquímicas durante el depósito. Estos procesos ocurren simultáneamente en la superficie de los electrodos: las reacciones de oxidación en el contraelectrodo y las de reducción en el electrodo de trabajo. La aplicación de una diferencia de potencial promueve la adsorción selectiva de especies electroactivas sobre la superficie del electrodo de trabajo.

La selección del potencial de depósito se realiza mediante el análisis de voltametría cíclica, el cual proporciona información sobre la ventana de potencial donde ocurren las reacciones de reducción. Este parámetro se determina considerando las características morfológicas, estequiométricas y la calidad de las películas delgadas resultantes.

Concentración molar de especies electroactivas

Es importante resaltar la concentración molar como parámetro en el depósito electroquímico, pues permite controlar la estequiometría del material, es decir, la cantidad de especies electroactivas que integran la película delgada resultante es por esto por lo que resulta indispensable el diseño de la solución electrolítica.

Tiempo de depósito

El tiempo de depósito en conjunto con la concentración molar nos permite tener el control preciso del crecimiento de la película delgada. Para las aplicaciones propuestas, se requiere la obtención de películas con espesores en el orden de un micrómetro.

Temperatura

Las especies electroactivas de interés provienen de reactivos en estado sólido, que posteriormente se incorporan en la disolución utilizando agua como solvente. La temperatura de la disolución constituye un parámetro crucial en el proceso de depósito, ya que influye directamente en la movilidad iónica, optimizando el transporte de especies desde el electrolito hacia la superficie del electrodo facilitando el depósito de material.

El intervalo de temperatura operacional está determinado por la naturaleza del disolvente empleado. En el caso del agua, el rango viable se extiende desde 25°C hasta 50°C; temperaturas superiores inducen pequeñas burbujas y cambios de fase (líquido a gas) indeseables en el sistema. Para la síntesis específica de β -Ag₂Se y Ag, se ha establecido una temperatura operacional de 25°C, la cual debe mantenerse constante durante todo el proceso de síntesis.

Agitación

Es necesario trabajar con una solución quiescente para obtener depósitos de calidad, por lo cual los depósitos se realizarán sin agitaciones mecánicas.

pH

El pH de una disolución es una medida de su acidez y es igual al logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno. Por lo tanto, está inversamente relacionado con la concentración de iones hidrógeno, [H⁺]. Este parámetro de depósito es de suma importancia en electroquímica ya que éste ayuda a controlar la concentración de iones H⁺ o OH⁻. En este caso se utiliza un valor de pH = 1.15, un medio muy ácido, lo anterior es necesario para evitar una alta concentración de iones OH⁻ y por ende la formación de hidróxidos de plata. Promoviendo así la formación de calcogenuros de plata y asegurar una buena adhesión de las películas delgadas al sustrato. El control del pH se efectúa mediante la adición de 1~1.12 ml de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) a la disolución electrolítica.

3.5 Electrodeposición de películas delgadas de Ag₂Se, Ag y compuesto de Ag₂Se/Ag

La metodología para sintetizar películas delgadas de β -Ag₂Se mediante electrodeposición se fundamentó en investigaciones previas del grupo sobre CIGS, particularmente en el trabajo de la Dra. Calixto et al.[40] Este trabajo precedente demostró la viabilidad de la técnica para obtener capas absorbentes para aplicaciones fotovoltaicas, logrando sintetizar Cu₃Se₂ entre otros compuestos.

Tomando esta experiencia como punto de partida, se desarrolló una metodología innovadora que incorpora una formulación electrolítica original, utilizando sales precursoras no reportadas previamente en la literatura para la síntesis de β -Ag₂Se. El estudio abarcó la optimización de parámetros críticos del proceso, específicamente la concentración de especies electroactivas y el potencial de depósito.

3.5.1 Elaboración de la disolución electrolítica para Ag₂Se – Ag y condiciones de depósito

El diseño de las disoluciones electrolíticas fue fundamental para el proceso de electrodeposición de las películas delgadas sobre los sustratos seleccionados. Fue requerido el diseño estratégico de dos disoluciones electrolíticas diferentes. Utilizando como reactivos base: el nitrato de plata (AgNO₃), nitrato de sodio (NaNO₃) y ácido selenioso (H₂SeO₃), se formularon dos soluciones con propósitos específicos: la primera orientada a la obtención de seleniuro de plata (β -Ag₂Se), y la segunda diseñada para el depósito de plata (Ag). En la Tabla 3.1 se muestran las condiciones preliminares de concentración para cada compuesto.

En el presente trabajo, la síntesis electroquímica de Ag₂Se se realizó empleando una relación estequiométrica 2:1 de AgNO₃ y H₂SeO₃ y a su vez para el depósito de Ag se utilizó una relación 1:1 de AgNO₃ y NaNO₃. La naturaleza del nitrato de plata como electrolito fuerte, que experimenta una disociación completa en la disolución, sugiere que su conductividad intrínseca es suficiente para prescindir de electrolitos soporte adicionales. Esta hipótesis será validada mediante estudios de voltametría cíclica, evaluando la estabilidad de la disolución. Además, el pH de la disolución electrolítica para el depósito de películas delgadas de Ag₂Se se ajustó a 1.10. Esta condición se fundamenta en dos aspectos: la analogía con los parámetros optimizados para la síntesis de Cu₂Se₃, proceso ampliamente caracterizado por nuestro grupo, y la necesidad de mantener un medio fuertemente ácido para suprimir la formación de hidróxido de plata (AgOH). La preparación de la disolución electrolítica 1 se realizó en un matraz aforado de 50 mililitros siguiendo esta secuencia: primero, la adición del ácido selenioso; segundo, la incorporación de agua destilada (30 ml); tercero, la adición controlada de ácido sulfúrico (H₂SO₄, 50 gotas/0.7 ml); cuarto, la adición de la sal de plata y finalmente, el ajuste al volumen final con agua destilada (aforado a 50 ml). La preparación de la disolución electrolítica 2 requiere un matraz aforado de 50 ml donde se agregarán las sales de plata posteriormente se incorporará agua destilada (20 ml), se

ajustará el pH con la adición controlada de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 40 gotas/0.56 ml), finalmente se incorporan las sales de sodio. Este procedimiento estandarizado debe replicarse en cada preparación del baño electrolítico.

Tabla 3.1 Concentración molares utilizadas en el sistema Ag-Se y Ag utilizadas en el electrodeposición

Concentración molar para Ag-Se (mM)			
Disolución	AgNO_3	H_2SeO_3	NaNO_3
1	10	5	-
Concentración molar para Ag (mM)			
Disolución	AgNO_3	H_2SeO_3	NaNO_3
2	100	-	100

El control experimental se realizó mediante un potenciostato GAMRY Reference 600 conectado a una computadora personal que utiliza la interfaz computacional Framework Echem Analyst, que cuenta con una gran variedad de técnicas electroquímicas que permiten la programación de parámetros experimentales y la adquisición de datos en tiempo real. La temperatura se mantuvo constante a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ mediante el uso de un recirculador Polyscience acoplado a la celda electroquímica con doble enchaquetado (véase Figura 3.1). El software del sistema permite realizar diferentes estudios electroquímicos, como lo es la voltametría cíclica (VC), esto permitió determinar el rango de potencial necesario para la reducción electroquímica de especies en ambos sistemas y consecuentemente la formación de películas delgadas al utilizar dichos potenciales. Como electrodo de trabajo se utilizó un sustrato de vidrio de soda-lima recubierto con una película de un óxido conductor transparente de $\text{SnO}_2\text{:F}$, conocido coloquialmente como FTO por sus siglas en inglés, con superficie efectiva de $1.0 \times 1.5\text{ cm}$.

3.5.2 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (VC) representa una técnica electroanalítica predominante en la caracterización de sistemas electroquímicos. Esta metodología permite la obtención de información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas que suceden en el electrodo de trabajo y facilita la identificación de potenciales característicos redox de especies electroactivas en disolución. El voltamperograma resultante de esta técnica facilita la comprensión de múltiples aspectos del sistema, incluyendo:

1. La termodinámica de los procesos redox
2. La cinética de las reacciones electroquímicas
3. Los fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo

Para determinar el valor de potencial de depósito requerido en el sistema electrolítico compuesto por Ag – Se, que permita depositar las películas delgadas de Ag_2Se o Ag metálica,

se realizó la caracterización electroquímica mediante estudios de VC. Experimentalmente, las VC para la solución 1 y 2 (Ag-Se y Ag, respectivamente) se realizaron empleando disoluciones electrolíticas de menor concentración como se muestra en la Tabla 3.2. Al usar concentraciones molares bajas, se logró obtener una mejor definición de los picos de reducción y oxidación del sistema en estudio.

Las condiciones experimentales se mantuvieron controladas a una temperatura constante de 25°C, sin agitación magnética. El registro de la corriente generada en función del barrido de potencial aplicado permite la obtención del voltamperograma característico del sistema.

Tabla 3.2 Concentración molar para los sistemas Ag-Se y Ag para estudios de voltametría cíclica

Concentración molar para Ag-Se (mM)			
Disolución	AgNO ₃	H ₂ SeO ₃	NaNO ₃
1	2	1	-
Concentración molar para Ag-Se (mM)			
Disolución	AgNO ₃	H ₂ SeO ₃	NaNO ₃
2	10	-	100

El procedimiento experimental para la VC consiste en la aplicación de un barrido de potencial con forma triangular aplicado al electrodo de trabajo. Como se ilustra en la Figura 3.6, el barrido se hace de E₁ a E₂ como primera mitad y posteriormente de E₂ a E₁. Esta secuencia constituye un ciclo completo, el cual puede repetirse las veces necesarias manteniendo los límites de potencial establecidos.

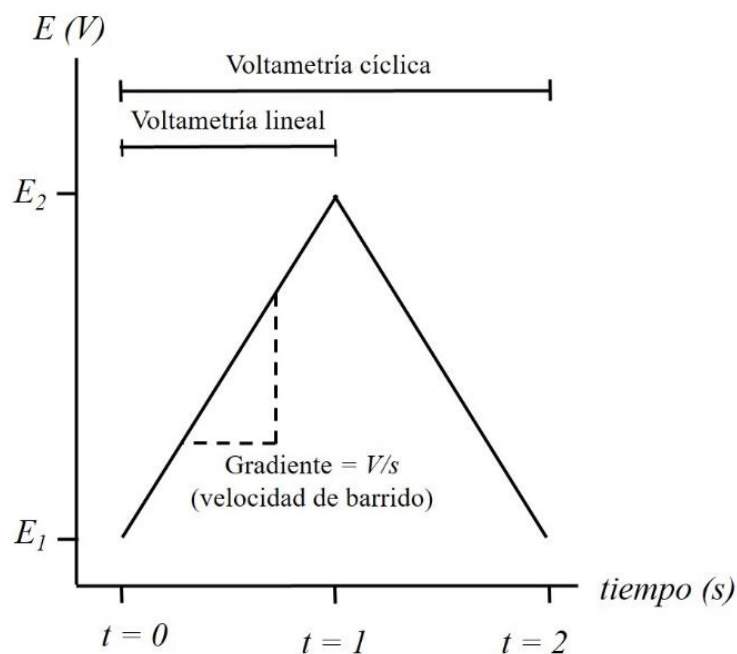


Figura 3.6 Representación de la señal de excitación y perfil de barrido de potencial en voltametría cíclica, (imagen tomada y modificada de 'Browson 2014').

La forma de la respuesta voltamperométrica permite determinar si el proceso electroquímico es reversible, quasi-reversible o irreversible, el cual dependerá de la composición química y concentración molar del electrolito y las especies electroactivas involucradas. El voltamperograma resultante exhibe picos característicos de oxidación y reducción que, siguiendo la convención establecida por la *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, los valores positivos de corriente corresponden a los procesos de oxidación y los valores negativos de corriente a procesos reducción.

En la Figura 3.7, un proceso reversible se caracteriza por la presencia de dos picos bien definidos, sólo ligeramente desplazados entre sí. Los parámetros para la caracterización de estos procesos son la altura de pico (I_p) y el potencial de pico (E_p)

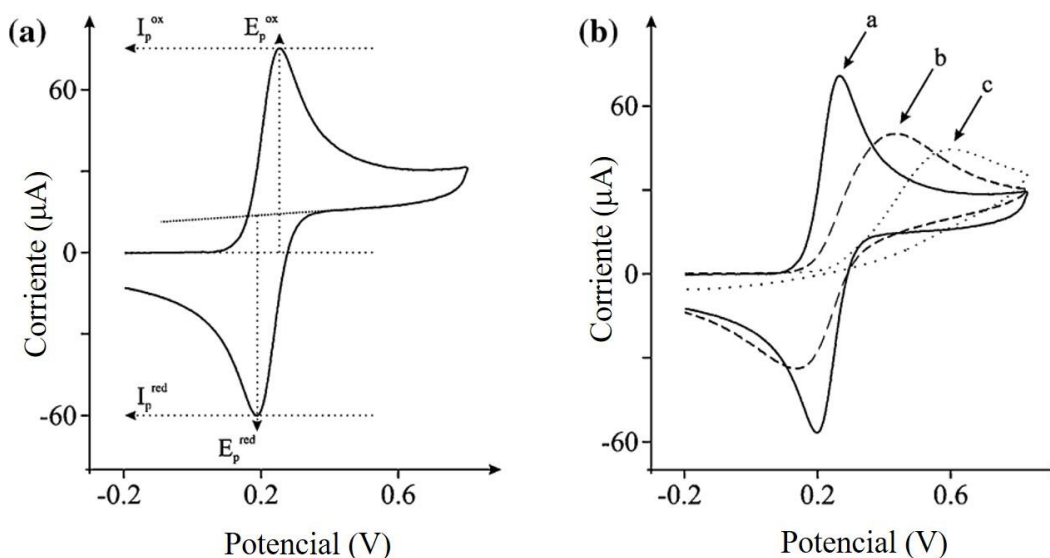


Figura 3.7 (a) Voltamperograma típico de una VC que muestra la posición del pico EP y la altura del pico I_p (b) Voltamperogramas cíclico: a reversible, b quasi-reversible, c transferencia de electrones (imagen tomada y modificada de ‘Browson 2014’). [43]

La caracterización mediante voltametría cíclica (VC) permite establecer tanto los potenciales de depósito específicos del sistema electroquímico en estudio, como los límites del intervalo de potencial operacional. Estos últimos quedan definidos por la aparición de señales correspondientes a las reacciones de evolución de hidrógeno, característica inherente a la presencia del medio acuoso.

3.5.3 Cronocoulometría

En los sistemas electroquímicos, la interfaz electrodo/disolución-electrolítica constituye la región donde se desarrollan los procesos de mayor interés. En esta zona es donde ocurre la transformación de corriente iónica en corriente eléctrica, proceso mediado por las reacciones que ocurren en la superficie del electrodo. Los diversos fenómenos resultantes en la interfaz conducen a la adsorción de especies electroactivas, cuya cuantificación y comprensión representa un desafío significativo debido a las dimensiones

involucrada ya que las cantidades a determinar se encuentran típicamente en el rango de 10^{-12} – 10^{-10} mol por cm^2 de superficie. [41]

La cronocoulometría mide la cantidad de carga en función del tiempo debido al estímulo del potencial suministrado por el potenciostato (fuente de poder). Al aplicar el potencial adecuado, se inducen reacciones de reducción sobre el electrodo de trabajo y ocurren procesos de transferencia de masa, específicamente debido a la difusión de especies electroactivas hacia la superficie del electrodo. Este comportamiento temporal de la corriente está descrito cuantitativamente por la ecuación de Cottrell:[41], [42]

$$i = FnAC^b \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \quad (3.3)$$

donde F representa la constante de Faraday, n el número de electrones transferidos, A es el área del electrodo en cm^2 , C^b es la concentración de las especies electroactivas en la disolución electrolítica, D es el coeficiente de difusión en cm^2s^{-1} y t corresponde al periodo de la aplicación de potencial. El diagrama del comportamiento usual en el experimento de cronocoulometría puede consultarse en la Figura 3.8.

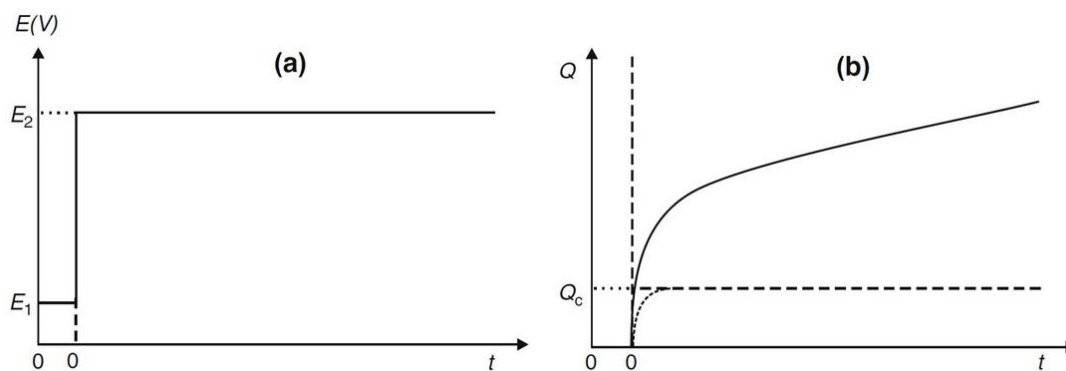


Figura 3.8 (a) Aplicación del potencial de depósito E_1 - E_2 , (b) respuesta cronocoulométrica, donde las líneas discontinuas se muestran para ilustrar el efecto de la carga capacitiva (Q : carga, Q_c : carga capacitiva).[42]

3.6 Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales comprende diversas técnicas analíticas que permiten determinar sus propiedades fundamentales, incluyendo morfología, composición química y estructura cristalina. En esta sección se presenta una descripción de las metodologías analíticas empleadas en la caracterización de las películas delgadas de Ag_2Se y del compuesto $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$, detallando los principios de operación y las especificaciones técnicas de la instrumentación utilizada.

3.6.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman constituye una técnica analítica no destructiva que permite la caracterización química y estructural de materiales con mínimos requerimientos de preparación de la muestra a medir. El fundamento de esta metodología se basa en el análisis de la dispersión inelástica de la radiación electromagnética cuando un haz monocromático interactúa con la materia.

Los desplazamientos en la longitud de onda entre la radiación incidente y la dispersada están directamente correlacionados con la estructura molecular del material analizado. El espectro resultante exhibe modos vibracionales característicos que son únicos para cada compuesto, proporcionando así una huella espectral específica del material en estudio.

La interacción entre el haz incidente y la muestra genera tres tipos distintivos de dispersión fotónica: la dispersión Rayleigh, producto de colisiones elásticas, y las dispersiones Raman-Stokes y anti-Stokes, resultantes de interacciones inelásticas. En el caso de la dispersión Raman anti-Stokes, la frecuencia del fotón emitido es superior a la del haz incidente, mientras que en la dispersión Raman-Stokes, la frecuencia es inferior. Estos fenómenos se ilustran esquemáticamente en la Figura 3.9:

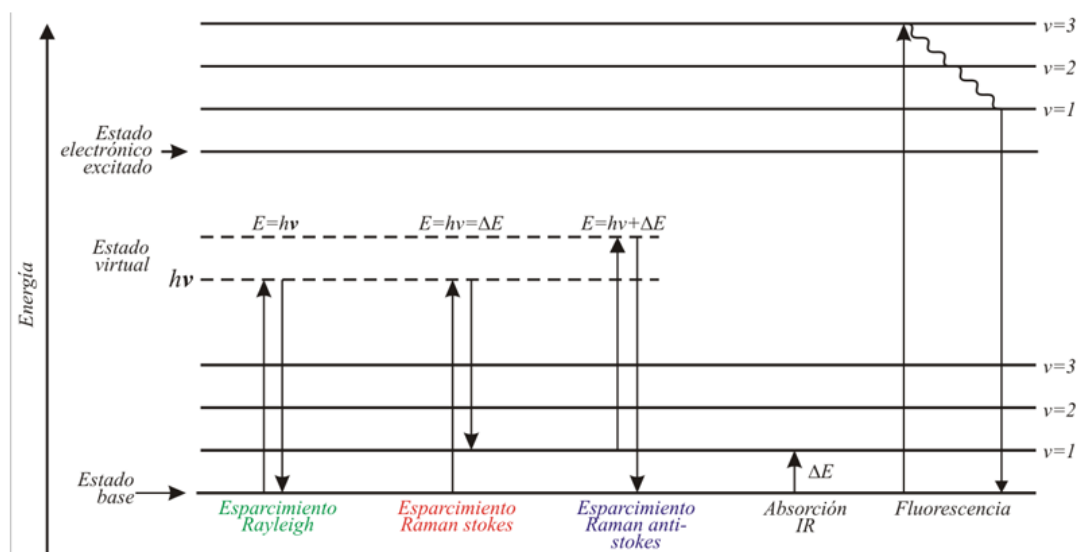


Figura 3.9 Saltos energéticos de un electrón. Se muestran la dispersión Rayleigh, anti-Stokes y Stokes. [43]

Los espectros Raman en este trabajo fueron obtenidos utilizando el equipo micro Raman Horiba Jobin Yvon (HR) que con un láser de He - Ne (632.8 nm) como fuente de excitación, las resoluciones máximas espacial y espectral son de $6 \mu\text{m}$ y 0.5 cm^{-1} respectivamente. El equipo cuenta con un detector CCD enfriado termoeléctricamente, un microscopio óptico de aumento variable (10, 50 y 100X) y una videocámara para enfoque.

3.6.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización utilizada para determinar la estructura cristalina de un material, además de poder identificar las fases correspondientes y determinar parámetros de red, tamaño de cristalito y microtensiones [44]. El fundamento físico de esta técnica se basa en las interferencias de radiación electromagnética que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X utilizados en este análisis tienen longitudes de onda del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre una muestra cristalina, estos se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas, produciendo patrones de difracción característicos para cada estructura cristalina. [45] La difracción de rayos X se fundamenta en la ley de Bragg, que describe la condición esencial para que ocurra la difracción, la cual se define como: [46]

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (3.4)$$

Donde d es la distancia entre planos, θ es el ángulo de difracción, n es el orden de difracción (deben ser números enteros para que exista interferencia constructiva) y λ es la longitud de onda de los rayos X.

Para el cálculo de la distancia interplanar del β -Ag₂Se (véase Capítulo 1) es necesario considerar la estructura cristalina, para un sistema cristalino ortorrómbico, que se define como: [44]

$$d = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad (3.5)$$

donde h , k y l corresponden a los índices de Miller mientras que a , b , c son los parámetros de la red. Además, el tamaño de cristalito puede determinarse mediante la ecuación de Sherrer, que establece una relación cuantitativa entre el ensanchamiento de los picos de difracción y la dimensión del cristal en la dirección del plano de difracción correspondiente. Esta ecuación se expresa como: [44]

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.6)$$

Esta ecuación está descrita por τ que es el tamaño de cristalito, K es el factor de forma (una constante adimensional de valor 0.94), β representa la anchura media del pico, λ es la longitud de onda de los rayos X involucrados en la medición y θ es el ángulo de Bragg correspondiente al pico seleccionado en el difractograma, es decir, la mitad del ángulo de difracción 2θ medido experimentalmente.

Los difractogramas fueron obtenidos mediante dos diferentes difractómetros; el Empyrean, Malvern Panalytical de tercera generación y el Rigaku Ultima IV, ambos con una línea CuK_α (1.5406 Å) como fuente de rayos X. Es importante mencionar que para el estudio de las películas delgadas se utilizó la técnica de ángulo rasante y Bragg Brentano, con diferentes ángulos (0.5, 5, 10, 15, 20, 30) con un tamaño de paso de 0.02 °

3.6.3 Perfilometría

La caracterización de espesores. Esta metodología emplea una punta de diamante (stylus) con geometría en forma de L que, mediante un desplazamiento controlado sobre la superficie de la muestra, registra las variaciones en altura del perfil superficial. La adquisición de datos se realiza mediante barridos sucesivos y paralelos entre sí, optimizando así la precisión y reproducibilidad de las mediciones. Con ello podemos obtener el espesor promedio y la rugosidad superficial de las películas delgadas.

Para medir los espesores de las películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ obtenidas por electrodeposición se utilizó el perfilómetro Dektak 150 de superficie el cual permite medir espesores de hasta 1 mm de variación superficial y con velocidad de barrido de 3 a 100 segundos. Las mediciones se realizaron empleando una punta con radio de 12.5 μm , a lo largo de 6 mm de cada muestra con una fuerza constante de 3.00 mg. Los espesores promedio se calcularon considerando específicamente el área central de las películas delgadas (entre 4 y 6 mm). Además, el equipo incluye un software propio de la empresa para determinar espesor y rugosidad promedio después del análisis.

3.6.3.1 Análisis de reproducibilidad y control de espesores

Para determinar la relación entre el tiempo de depósito y el espesor obtenido, así como evaluar la reproducibilidad del proceso, se implementó un estudio sistemático utilizando dos técnicas de caracterización complementarias. Se electrodepositaron películas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ bajo condiciones experimentales idénticas, variando únicamente los tiempos de depósito (150, 170, 190, 220 y 260 s).

El análisis de reproducibilidad consistió en la preparación y caracterización de tres conjuntos de muestras: dos conjuntos fueron analizados mediante perfilometría, mientras que el conjunto principal (tercer conjunto) fue caracterizado mediante microscopía FESEM de sección transversal. Esto permitió obtener $n=3$ mediciones independientes para cada tiempo de depósito.

Las imágenes de sección transversal mediante FESEM se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.6.6.1 y permitieron verificar los resultados obtenidos por perfilometría, así como evaluar la homogeneidad de los depósitos a lo largo del sustrato. Los datos recopilados de ambas técnicas se sometieron a un análisis estadístico para evaluar la variabilidad entre muestras, calculando intervalos de confianza con un nivel de

significancia $\alpha=0.05$, lo que proporciona un 95% de confianza. Este análisis permitió establecer la correlación entre el tiempo de depósito y el espesor obtenido, validando la capacidad de controlar sistemáticamente el espesor de las películas delgadas de β -Ag₂Se mediante el tiempo de electrodeposición.

3.6.4 Espectroscopia UV-Vis-NIR

La espectroscopia UV-Vis es una técnica de caracterización no destructiva utilizada para obtener la absorbancia, transmitancia y energía de banda prohibida *óptica*, entre otros parámetros ópticos de un material. Se fundamenta en la interacción de radiación electromagnética y materia *en el rango de longitudes de onda entre 175 y 3300 nm*. [47] Cuando se irradia de manera continua y perpendicular un material, una porción de esta radiación puede ser absorbida; la radiación no absorbida atraviesa el material, generando el denominado "*espectro de absorción*".

Como resultado de esta absorción, los átomos o moléculas que constituyen el material pasan de un estado fundamental a un estado excitado. Esta transición ocurre cuando los electrones absorben fotones con energía específica, permitiéndoles transitar entre diferentes niveles energéticos. [47]

Cuando la luz pasa a través de una muestra o se refleja, la cantidad de luz absorbida se obtiene de la radiación incidente (I_0) y la radiación transmitida (I_T). Adicionalmente, una parte de la luz incidente puede ser reflejada por la superficie del material. Considerando el principio de conservación de energía, la intensidad de luz incidente (I_0) se distribuye entre la luz reflejada (I_R), transmitida (I_T) y absorbida (I_A) como; $I_0 = I_R + I_T + I_A$. La cantidad de radiación electromagnética absorbida por un material puede ser expresada tanto por la transmitancia como por la absorbancia. Donde definimos la transmitancia como: [48]

$$T = I_T / I_0 \quad (3.7)$$

y la absorbancia como:

$$A = - \ln T \quad (3.8)$$

La ley de Beer-Lambert describe cómo la intensidad de la luz se atenúa al atravesar un material. [49] Esta atenuación depende principalmente del coeficiente de absorción (α) del material, que determina qué tan fuertemente el material absorbe la luz a una longitud de onda específica, y del espesor de la muestra (x), que determina la distancia que la luz recorre a través del material, como se muestra en la ecuación (3.9). [49], [50], [51][54], [55]

$$\alpha x = - \ln I_T / I_0 \quad (3.9)$$

La metodología de la gráfica de Tauc proporciona un método sistemático para determinar la energía de banda prohibida óptima de materiales semiconductores. Este método se basa en la

relación entre el coeficiente de absorción (α) y la energía del fotón incidente ($h\nu$), expresada mediante la ecuación de Tauc (3.10): [52]

$$(\alpha h\nu)^n = \alpha_0 (h\nu - E_g) \quad (3.10)$$

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, α_0 es una constante que depende de la probabilidad de transición, E_g es la energía de banda prohibida, y n es un exponente que depende del tipo de transición electrónica del material. Los valores típicos de n son:[53]

$n = 1/2$ para transiciones indirectas permitidas

$n = 2$ para transiciones directas permitidas

La determinación del valor de energía de la banda prohibida óptica mediante la gráfica de Tauc consiste en graficar $(\alpha h\nu)^n$ vs $h\nu$. Es importante notar que el valor específico de la constante α_0 no es crítico en este análisis, ya que actúa únicamente como un factor de escala en la gráfica. La extrapolación de la región lineal de esta curva hasta interceptar el eje de energía (donde $(\alpha h\nu)^n = 0$) proporciona el valor de E_g . La selección del valor apropiado de n depende de la naturaleza de las transiciones electrónicas del material de estudio, que puede determinarse por la mejor linealidad en la región de interés de la gráfica.[54]

Esta metodología se implementó para obtener el valor de energía de banda prohibida óptica del Ag_2Se en película delgada a través en conjunto con estudios de Espectroscopía elipsométrica. Los espectros de transmitancia obtenidos mediante el espectrofotómetro UV-Vis-NIR Agilent Cary 5000 con un rango de medición de 175 a 3300 nm de longitud de onda.

3.6.5 Espectroscopia elipsométrica

La espectroscopía elipsométrica (SE, por sus siglas en inglés) es una técnica óptica no destructiva que permite determinar con alta precisión las propiedades ópticas de películas delgadas. Esta técnica se fundamenta en el cambio del estado de polarización de la luz al interactuar con la superficie de la muestra, midiendo los parámetros elipsométricos Ψ (amplitud) y Δ (fase).[55]

La ventaja principal de la elipsometría SE sobre otras técnicas de caracterización óptica radica en que mide simultáneamente dos cantidades independientes en cada longitud de onda, permitiendo determinar directamente el índice de refracción complejo $N = n + ik$, donde n es el índice de refracción y k es el coeficiente de extinción.[56], [57] A partir de estos parámetros, se puede calcular el coeficiente de absorción α mediante la relación:

$$\alpha = 4\pi/\lambda \quad (3.11)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz incidente.

El análisis de los datos elipsométricos requiere el desarrollo de un modelo óptico que describa la estructura de la muestra. Para películas delgadas semiconductoras, comúnmente se utilizan osciladores de Tauc-Lorentz, que permiten modelar tanto la absorción fundamental como las transiciones interbanda. [57] El modelado óptico implementado requirió de cinco capas donde se modeló el sustrato de vidrio mediante dispersión de Cauchy, la capa de FTO mediante modelo de Drude y oscilador general para describir la respuesta óptica, el modelo Bruggeman de aproximación de medio efectivo (EMA, por sus siglas en inglés) para modelar la interfaz FTO/ β -Ag₂Se, un modelo de dispersión de Tauc-Lorentz con tres osciladores para la capa de β -Ag₂Se y finalmente modelado de capa de rugosidad superficial mediante EMA considerando 50% β -Ag₂Se y 50% aire.

Las mediciones se realizaron utilizando un elipsómetro espectroscópico modelo Horiba-UVISEL jobin-Yvon en un rango de energías de 2 - 4 eV, con un ángulo de incidencia de 70° grados.

3.6.6 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) constituye una de las técnicas más recurrentes en la caracterización de materiales debido a que permite el análisis superficial con alta resolución (~1.5 nm FESEM)[58] y la determinación de características morfológicas específicas. El principio operacional se basa en la interacción de un haz de electrones focalizado que realiza un barrido sistemático sobre la superficie de la muestra, generando señales que incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos y electrones Auger, que se traducen en información topográfica y composicional.[33], [58]

Un microscopio electrónico de barrido está configurado por cuatro componentes principales: una fuente de electrones que puede ser de emisión termoiónica (filamento de tungsteno o LaB₆) o de emisión de campo, una columna de aceleración, un sistema de lentes electromagnéticas y una cámara de análisis. El emisor genera un haz de electrones con energías típicas entre 0.1 V y 30 keV, con corrientes del orden de microamperios, el cual es colimado y controlado mediante un sistema de lentes electromagnéticas y bobinas deflectoras que permiten el barrido superficial de la muestra.[58] El sistema opera en condiciones de alto vacío, manteniendo la columna y la cámara de análisis a presiones del orden de 10⁻⁴ Pa, [59] para evitar la dispersión del haz de electrones y la contaminación de la muestra,[58] como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.10.

Como resultado de la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra, se generan diversas señales características mediante procesos de colisión elástica e inelástica. Estas señales, previamente mencionadas, brindan información específica sobre la morfología y composición química del material analizado.[33]

La formación de imágenes topográficas se realiza mediante la detección de electrones secundarios, generados por colisiones inelásticas de baja energía. Como se ilustra en la Figura

3.11, estos electrones se originan en una región superficial con una profundidad de penetración entre 5-50 nm, debido a su reducida energía cinética (>50 eV). [33], [60]

La caracterización morfológica realizada en este trabajo se efectuó empleando el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM modelo 7800F y el ZEISS modelo ULTRA 55, bajo condiciones operativas optimizadas: voltaje de aceleración de 5 y 1.5 keV respectivamente, ampliaciones de 5, 15, 25 y 40 kX y distancia de trabajo de 10 y 4.5 mm, respectivamente, parámetros seleccionados para maximizar la resolución y el contraste de las imágenes.

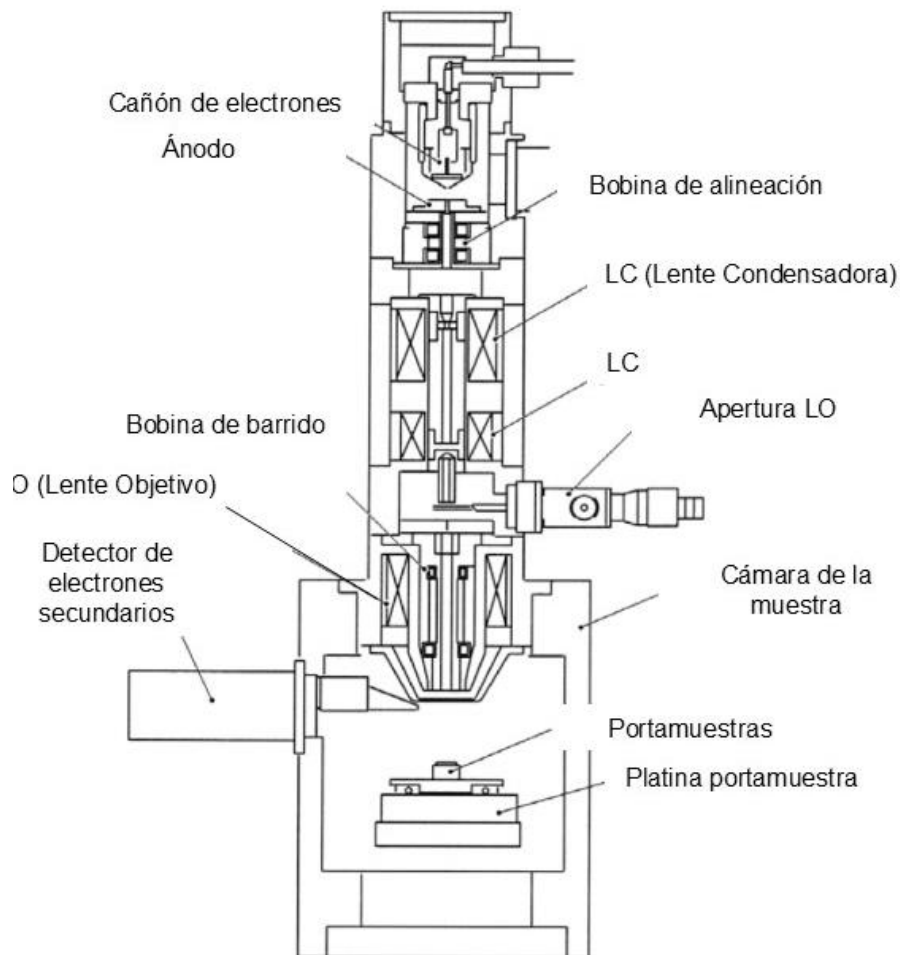


Figura 3.10 Estructura de un microscopio electrónico de barrido (SEM) (imagen tomada y modificada de 'Zhou 2006'). [62]

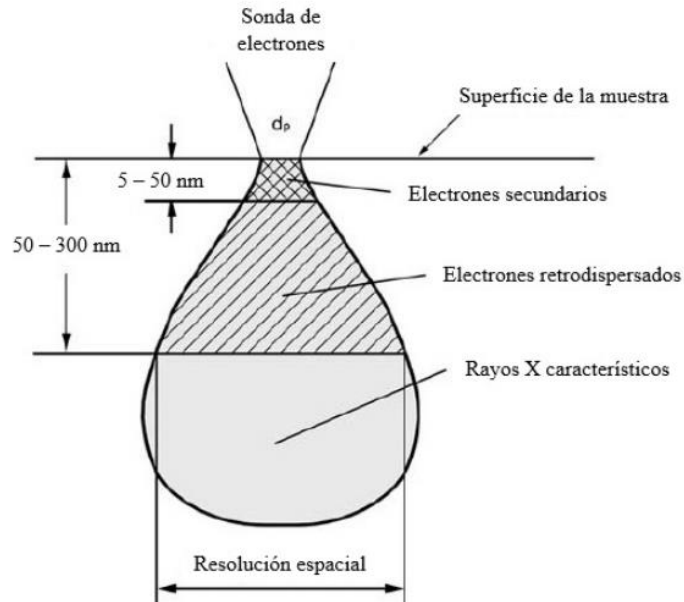


Figura 3.11 Esquema de interacción resultante entre los electrones y la superficie de la muestra.[34], [65]

3.6.6.1 Análisis de sección transversal

Para determinar de manera precisa los espesores de las películas delgadas mediante microscopía electrónica de barrido, se implementó un protocolo de preparación y análisis de sección transversal. La metodología varió según el tipo de muestra analizada, optimizándose para los diferentes materiales estudiados.

En el caso de las películas delgadas de β - Ag_2Se (con y sin tratamiento térmico), se procedió a cortar pedazos de aproximadamente 1.5×0.5 mm de película delgada que previamente fue transferida del sustrato conductor vidrio/FTO a sustrato de vidrio soda-lima convencional (mismas muestras que fueron utilizadas en la caracterización termoeléctrica posteriormente), orientando la muestra de manera vertical y de forma que la sección transversal quedara expuesta. Estos especímenes fueron fijados sobre una placa metálica mediante un soporte especializado que permite la orientación perpendicular al haz de electrones utilizando cinta de carbono doble cara, facilitando la visualización directa de la sección transversal. Previo al análisis, las muestras fueron metalizadas mediante evaporación térmica de alto vacío, depositando una capa conductiva de platino durante 15 segundos, proceso necesario para mejorar la conductividad superficial y mejorar la resolución de las imágenes.

Para el estudio de las películas de plata metálica y los composites $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$, se empleó la misma metodología con excepción de que las películas delgadas no fueron transferidas a un sustrato no conductor, se realizaron las mediciones directamente sobre los sustratos originales de vidrio/FTO. En estos casos, no fue necesario el recubrimiento conductor adicional, dada la naturaleza altamente conductiva de estos materiales. Esta configuración

permitió la visualización simultánea de la capa de FTO (con espesor de 500 nm) y las películas depositadas, proporcionando una referencia interna para las mediciones de espesor.

3.6.7 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

El análisis de composición química mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) permite la cuantificación del porcentaje atómico de elementos presentes en una muestra. Como se discutió en la sección anterior, la interacción del haz de electrones con la superficie del material en el microscopio electrónico de barrido genera diversas señales, incluyendo rayos X característicos, que son específicos para cada elemento.[58] Según se ilustra en la Figura 3.11, estos rayos X se originan a profundidades superiores a 300 nm, con un volumen de interacción en forma de pera, lo que confiere a esta técnica un carácter volumétrico.[61]

La generación de rayos X característicos resulta de procesos de excitación-des excitación electrónica, donde los electrones de capas internas son expulsados y las vacantes resultantes son ocupadas por electrones de niveles superiores en un átomo,[60], [62] liberando fotones de energía característica. La selección del voltaje de aceleración debe considerar la regla de Castaing, que establece que la energía del haz incidente debe ser al menos 2/3 mayor que la energía de la línea característica del elemento a analizar. [62] En este trabajo, se empleó una energía de 20 keV, suficiente para excitar los niveles K y L de Ag y Se (L_{α} Ag = 2.984 keV y K_{α} Se = 11.207 keV valores característicos de energía de rayos X fueron obtenidos de la tabla EDS de JEOL JSM-7800F). Los espectros EDS se obtuvieron utilizando un detector Oxford Instruments X-max en acoplado al microscopio electrónico de barrido en el caso de ambos FESEM involucrados.

3.6.8 Microscopía combinada de electrones e iones focalizados (SEM-FIB)

La microscopía combinada de electrones y iones focalizados es una técnica de caracterización parcialmente destructiva utilizada para obtener la morfología de sección transversal de películas delgadas o materiales sintetizados por capas como composites o dispositivos electrónicos fabricados por capas. En esta técnica se hace uso de un microscopio FESEM que tiene un cañón de iones focalizados acoplados y alineado a su sistema, conocido como microscopio de doble haz (Dual-Beam) que integra las prestaciones FESEM con un microscopio de iones de Galio focalizados (FIB, por sus siglas en inglés). Esta configuración permite una resolución espacial de hasta 0.9 nm-30 keV o 2.5 nm-1keV en modo STEM y 5 nm-30 keV en modo FIB.

Un FIB presenta un funcionamiento análogo con un SEM; sin embargo, en lugar de electrones utiliza un haz de iones de Ga^{3+} comúnmente acelerados a 30 keV. [63] Los iones de Ga^{3+} son 130,000 veces más pesados que los electrones y por tanto la interacción de estos con la muestra es más fuerte, mientras que su nivel de penetración es menor (< 60 nm). Así,

los iones producen la rotura de enlaces químicos y la ionización de los átomos del sustrato, generando además electrones secundarios, iones secundarios y especies neutras.[63] Dado que el haz de iones se puede enfocar y controlar con alta precisión este instrumento se puede utilizar para modificar la morfología de la muestra a escala nanométrica. [64] Las aplicaciones en las que se emplea este instrumento incluyen: realización de secciones transversales, preparación de muestras ultrafinas para TEM (<100 nm de espesor) y litografía electrónica e iónica con resolución inferior a 20 nm. [63]

La caracterización morfológica realizada en este trabajo se efectuó empleando el FESEM-FIB marca ZEISS modelo AURIGA compact con las siguientes condiciones operativas: voltaje de aceleración de 2.00 keV respectivamente, diferentes amplificaciones y distancia de trabajo de 5 mm, con una medida de zanja de 5 μ m. Estos parámetros fueron seleccionados para obtener información relevante acerca de la constitución del composito con imágenes de alta resolución.

3.6.9 Microscopia de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización superficial de alta resolución que permite alcanzar resoluciones verticales hasta 0.1 nm y laterales del orden de 1 nm.[65] Esta técnica genera mapas topográficos tridimensionales mediante la interacción entre una punta de prueba y la superficie de la muestra. Dicha punta comúnmente se fabrica de Si₃N₄ o Si con punta en forma piramidal que termina en una forma suavizada de radio que va de 10 a 100 nm [66] La punta está montada en el extremo de un cantiléver cuidando que el módulo de elasticidad de este sea menor al de las uniones atómicas tanto de la punta como del material a medir es por eso que normalmente este módulo del cantiléver ronda de 0.01-5 N/m. [67]

La interacción punta-superficie genera una deflexión del cantiléver que obedece la ley de Hooke:

$$F = -kx \quad (3.12)$$

donde F es la fuerza de interacción, k es la constante elástica del cantiléver, y x representa la deflexión.[65]

Dependiendo de la separación entre la punta y la superficie se consideran los siguientes tres modos principales de operación; modo de contacto, modo no contacto y modo de tapping. De estos diferentes modos de operación se desprende un amplio rango de técnicas para diferentes análisis que pueden realizarse mediante AFM como se muestra en la Figura 3.12.

En este trabajo, se empleó el modo contacto para la caracterización topográfica y mecánica, utilizando sondas específicas para cada estudio.

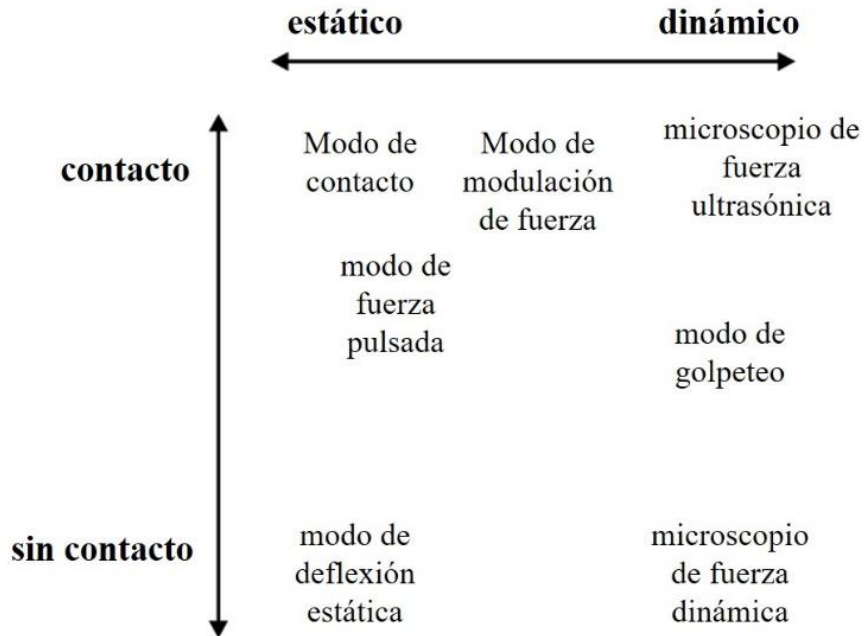


Figura 3.12 Modos de operación de AFM con respecto al tipo de contacto y dinamismo del estudio a realizar (tomado y modificado de ‘Meyer 2021’. [66])

3.6.10 Conductividad eléctrica - Van der Pauw - efecto Hall

El método de Van der Pauw para la medición de conductividad eléctrica se fundamenta en la determinación del voltaje generado por una corriente eléctrica aplicada, tanto en presencia como en ausencia de un campo magnético, permitiendo la determinación de la resistividad. Esta técnica, desarrollada en 1958, permite mediciones precisas en muestras de geometría arbitraria con precisiones del orden de 1%. [68], [69] Para la aplicación de este método es necesario saber el grosor de la muestra a medir, además de que es necesario que ésta tenga un grosor uniforme. La implementación del método de Van der Pauw requiere consideraciones geométricas específicas: los contactos deben estar separados por una distancia al menos tres veces superior al espesor de la muestra, [69] y distribuidos de manera que minimicen errores sistemáticos (equidistantes). La resistencia de contacto debe ser menor que 1% de la resistencia total medida, [68] garantizando contactos óhmicos entre la película y las puntas de medición. [69] En esta metodología se basa en el principio descrito por Van der Pauw [68] donde la muestra a medir se conecta a un sistema como el que se ilustra en la Figura 3.13, en este procedimiento se suministra una corriente eléctrica constante en los puntos I_{DA} mientras se mide el voltaje en los puntos V_{BC} para poder determinar la resistencia eléctrica $R_{BC,DA}$ (R_1) posteriormente se cambia el switch de posición “1” a “2” para poder determinar $R_{AB,CD}$ (R_2), lo anterior con el motivo de determinar la resistividad de la muestra al resolver la ecuación (3.13):

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right) f \left(\frac{R_2}{R_1} \right) \quad (3.13)$$

Para hacer correctamente una medición por método Van der Pauw es de suma relevancia saber de antemano el grosor d de la muestra que se medirá tal como se describe en (3.13)

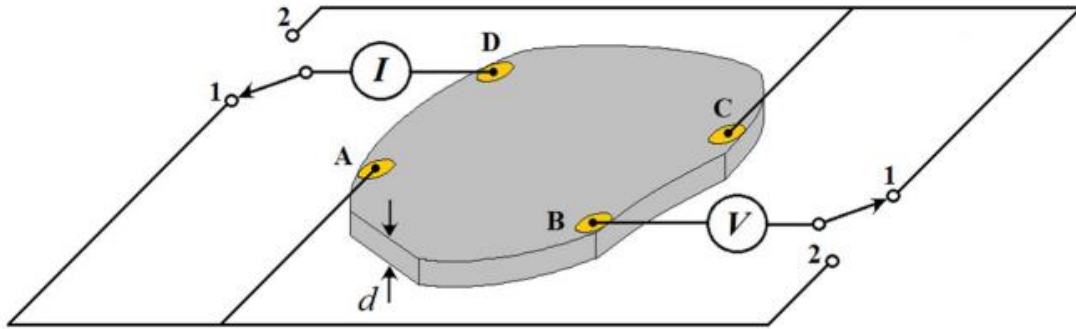


Figura 3.13 Esquema de medición de Van der Pauw de una muestra de grosor d con contactos metálicos previamente preparados.[73]

La función $f(R_2/R_1)$ está descrita en el trabajo original de Van der Pauw aunque actualmente muchos equipos de medición que determinan la resistividad eléctrica de una muestra en película delgada por este método usan la relación $\rho = R_s d$ donde ρ representa la resistividad, R_s es la resistencia de película delgada y d el espesor de la película.[69] Para determinar R_s se utiliza la ecuación desarrollada por Van der Pauw modificada(3.14) que relaciona este parámetro con las resistencias medidas:[68], [69]

$$e^{-\pi R_1/R_s} + e^{-\pi R_2/R_s} = 1 \quad (3.14)$$

La ecuación (3.14) no tiene solución analítica y se resuelve por métodos numéricos mediante calculo semi-analítico que comúnmente solucionan mediante software los equipos actuales. Existen equipos para determinar otras propiedades eléctricas de un material como lo son: movilidad de portadores o concentración de portadores incorporan campo magnético para determinar estos parámetros mediante efecto Hall.

Este fenómeno ocurre cuando un conductor o semiconductor al que se le aplica una corriente eléctrica constante es expuesto a un campo magnético perpendicular constante a la dirección de dicha corriente es aquí que los portadores de carga experimentan una desviación de su trayectoria debido la fuerza de Lorentz ($f_L = -q[v \times B]$) generada por el campo magnético, esta desviación genera una acumulación de carga en los extremos del conductor generando un campo eléctrico transversal E_H que da lugar a un potencial que puede ser medido. Este campo eléctrico transversal E_H equilibrada la fuerza magnética hasta alcanzar un estado estacionario. El potencial de Hall V_H esta descrito en la ecuación (3.15) y en conjunto con R_H (3.16) pueden utilizarse para determinar la movilidad y densidad de portadores: [70]

$$V_H = \frac{IB}{nqd} \quad (3.15)$$

Donde I es la corriente aplicada, B es el campo magnético aplicado, n es la densidad de portadores, q es la carga del portador y d es el espesor de la muestra. Mientras que para determinar R_H que se conoce como coeficiente de Hall se utiliza:

$$R_H = \frac{V_H d}{IB} \quad (3.16)$$

El signo del coeficiente Hall proporciona información crucial sobre el tipo de portadores mayoritarios en el material: un valor negativo indica conducción predominante por electrones (tipo n), mientras que un valor positivo señala conducción por huecos (tipo p). A partir del coeficiente Hall y la resistividad (ρ) del material, se pueden determinar la densidad de portadores (n) y la movilidad Hall (μ_H) mediante las siguientes relaciones:

$$n = \frac{1}{|R_H|q} \quad (3.17)$$

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (3.18)$$

Estas propiedades son fundamentales para comprender el comportamiento eléctrico y las posibles aplicaciones de los materiales semiconductores en dispositivos electrónicos.

Actualmente muchos equipos determinan estos parámetros de manera automatizada, en el caso de este trabajo la caracterización eléctrica de las muestras se realizó mediante dos sistemas complementarios. El primero, un sistema de medición de efecto Hall Ecopia modelo HSM-5000, se empleó para evaluar las propiedades de transporte y conductividad eléctrica. Las mediciones se efectuaron sobre películas de dimensiones 1×1 cm, aplicando una corriente constante de 1 mA bajo un campo magnético de 0.5 T. Para garantizar la reproducibilidad, cada medición se replicó al menos dos veces.

Adicionalmente, se utilizó un sistema Linseis modelo LSR-1, que permite la determinación simultánea de la conductividad eléctrica y el coeficiente Seebeck en función de la temperatura, operando en ausencia de campo magnético. Este sistema complementario facilitó la caracterización de las propiedades termoeléctricas de las películas delgadas.

3.6.11 Medición del coeficiente Seebeck

La determinación del coeficiente Seebeck requiere de instrumentos especializados que implementan un método dinámico que integre la medición simultánea del gradiente de temperatura y el voltaje termoeléctrico mientras genera un gradiente de temperatura en la muestra (ver Figura 3.14) siguiendo, en principio la definición de coeficiente Seebeck

(ecuación 2.2). En la actualidad los equipos para determinar este coeficiente están basado en los principios establecidos por Cusack y Kendall (1958) [32] donde determinaron el coeficiente de Seebeck en un amplio rango de temperatura de diversos materiales para usarlos como patrón en la determinación del coeficiente Seebeck, esto permitió extender la escala de medición de coeficiente Seebeck hasta los 2000 K.[71]

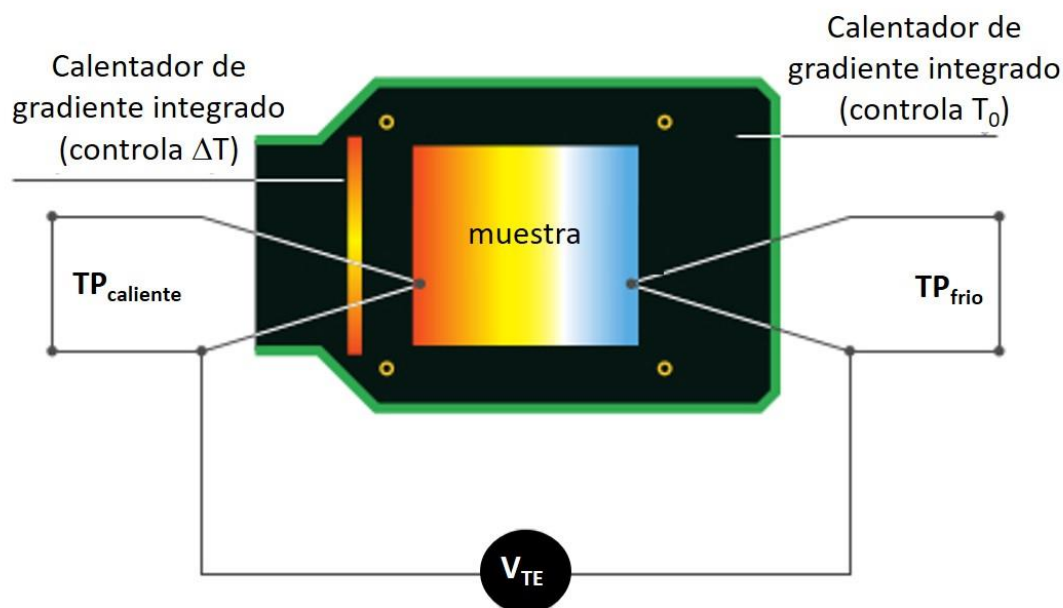


Figura 3.14 Esquema simplificado de medición de temperatura y voltaje de una muestra al cual se le aplica un gradiente de temperatura.[76]

El coeficiente Seebeck en este trabajo fue determinado utilizando el equipo de la marca Linseiss modelo LSR-1. Para determinar la temperatura y potencial en la muestra se emplea un arreglo de termopares duales (Alumel/Chromel) posicionados ortogonalmente al gradiente térmico permitiendo mediciones directas sobre la superficie de la muestra y minimizando los errores asociados a la transferencia térmica como se muestra en la Figura 3.15.[72], [73] Además, el portamuestras genera gradientes de temperatura de hasta 10 K por medición y alcanza temperaturas de hasta 200 °C. También incorpora un sensor PT2000 para el control preciso de temperatura. Este equipo incorpora un sistema de medición de cuatro puntas que permite mediciones simultáneas de resistividad eléctrica a diferentes temperaturas. La configuración permite establecer contactos eléctricos mediante un sistema de resortes acoplada a unas pistas conductoras de cobre. El proceso de medición se realiza en intervalos de 90 segundos (depende del criterio del usuario), con una frecuencia de muestreo de 1 Hz y una precisión digital de 65 μV , permitiendo la compensación automática de offsets térmicos mediante regresión lineal. El sistema implementa un protocolo de calibración robusto que permite la determinación tanto de coeficientes Seebeck relativos como absolutos. El software integrado incorpora una base de datos de coeficientes absolutos,

facilitando la conversión automática de las mediciones y su referenciación a estándares establecidos en la literatura.[71], [72], [73]

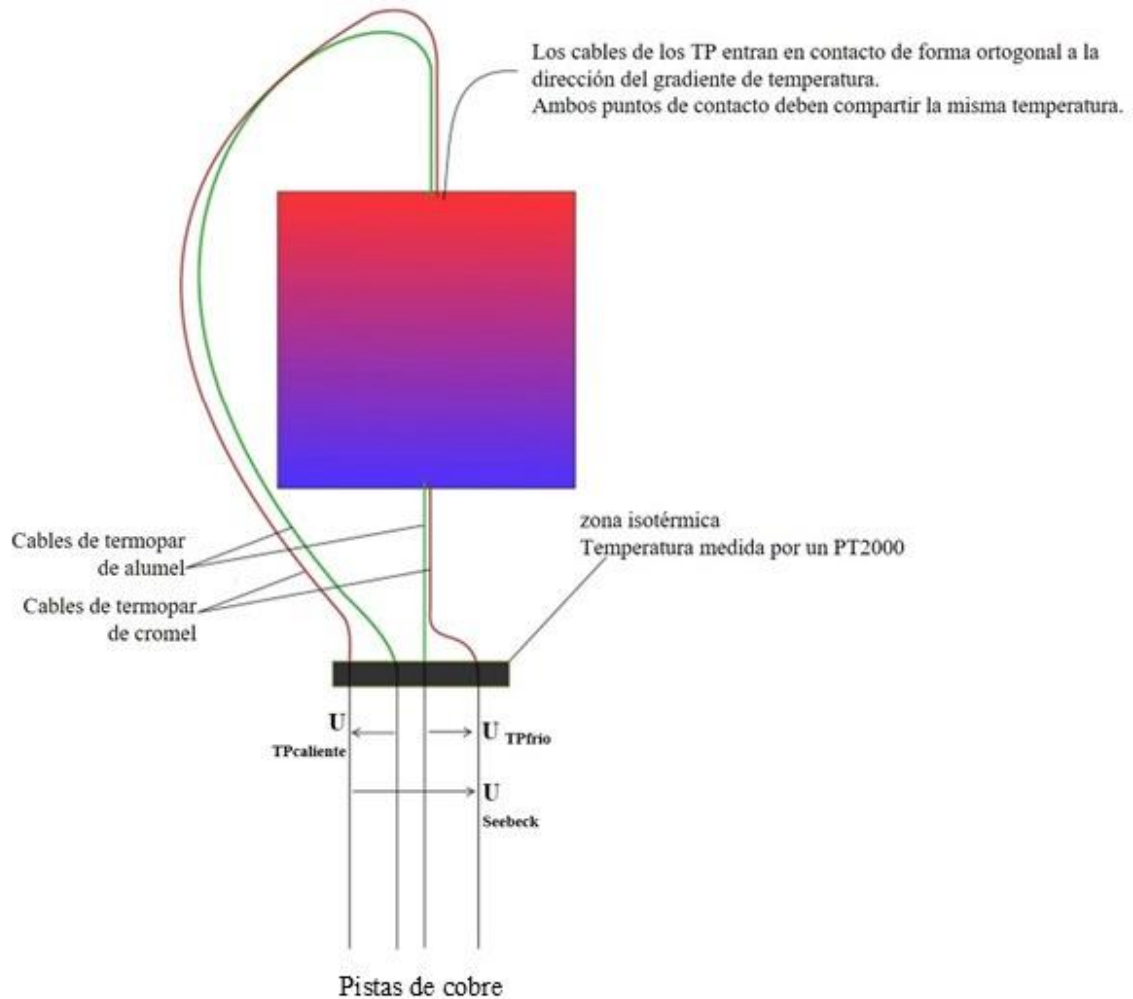


Figura 3.15 Esquema del funcionamiento del portamuestras del sistema LSR-1. En el esquema se muestra la medición de gradiente de temperatura y voltaje a la par que se genera un gradiente de temperatura en la muestra.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presenta un análisis sistemático de la síntesis, caracterización y evaluación de propiedades termoeléctricas de películas delgadas de Ag_2Se , Ag y compositos de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$, obtenidos mediante depósito electroquímico bajo condiciones optimizadas. El estudio voltamperométrico revela la versatilidad de una disolución electrolítica única que permite la síntesis selectiva de diversos materiales en película delgada mediante el control preciso del potencial de depósito, incluyendo Ag_2Se , Ag , $\text{Ag}_{2+x}\text{Se}_{1-x}$ y compositos $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$. La metodología desarrollada en este trabajo de tesis ha sido protegida mediante una solicitud de la patente de invención “Síntesis ultrarrápida de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ y compositos basados en $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ ” ante el IMPI a través de la DITCo-BUAP (en trámite 2023). Es decir, el mérito fue el desarrollo de una metodología para la síntesis de películas delgadas de Ag_2Se en tiempos de depósito inferiores a 5 minutos y compositos del tipo $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ en tiempos menores a 15 minutos

La caracterización electroquímica y fisicoquímica incluye estudios sistemáticos de voltametría cíclica para determinar los potenciales de reducción de cada material en película delgada, análisis de difracción de rayos X para la determinación de fases cristalinas, estudios ópticos que han permitido la primera determinación experimental del valor de banda de energía prohibida a temperatura ambiente de películas delgadas de Ag_2Se , y el análisis de sección transversal mediante microscopía electrónica de barrido con un haz de iones focalizados (SEM-FIB). Cabe resaltar que esta primera determinación experimental del valor de banda de energía prohibida establece un precedente significativo sobre el valor real de este parámetro, contrastando con investigaciones previas que reportan valores superiores a 1 eV. [11], [12] Además, se presenta la evaluación de las propiedades termoeléctricas de las películas delgadas de Ag_2Se y compositos que incluye mediciones de la conductividad eléctrica, densidad de portadores de carga y el coeficiente de Seebeck, parámetros fundamentales para el cálculo del factor de potencia (PF). Los resultados demuestran que los compositos $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ exhiben un incremento superior al 50% en el factor de potencia respecto a las películas monofásicas de Ag_2Se .

Como se describió en el Capítulo 3, la síntesis electroquímica se realizó sobre sustratos de vidrio de soda-lima recubiertos con una película delgada de $\text{SnO}_2:\text{F}$. La selección y optimización de estos sustratos se fundamentó en criterios específicos de depósito, buscando

garantizar la eficiencia y uniformidad en la incorporación de especies electroactivas desde la disolución electrolítica. Los parámetros de síntesis fueron optimizados para asegurar una adherencia óptima entre el material depositado y el sustrato, factor crítico para la integridad mecánica y estabilidad de las películas resultantes.

4.1 Estudio de la disolución electrolítica mediante voltametría cíclica

La síntesis electroquímica de películas delgadas de Ag_2Se y de composites de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ requiere un análisis sistemático de las disoluciones electrolíticas. Esta investigación adquiere particular relevancia considerando la ausencia en la literatura de metodologías electroquímicas que lleven a la formación de películas delgadas de Ag_2Se con las características esperadas para aplicaciones termoeléctricas. Si bien existen reportes previos, [11], [74] las propiedades optoelectrónicas reportadas, específicamente el valor de banda de energía prohibida ($E_g \approx 1.1 - 1.71 \text{ eV}$ a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), difieren de las características propias del Ag_2Se como semiconductor de banda de energía prohibida estrecha ($E_g \approx 0.1 - 0.26 \text{ eV}$ a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)[2], propiedad de suma importancia que determina su comportamiento termoeléctrico (véase sección 2.1 Antecedentes). La ausencia de estudios sobre propiedades termoeléctricas en películas delgadas sintetizadas por esta vía, sumada a la discrepancia en las propiedades optoelectrónicas reportadas, justifica el desarrollo de nuevas metodologías de síntesis electroquímica.

El desarrollo de la metodología se inició con la formulación de una disolución electrolítica optimizada para la síntesis de Ag_2Se , fundamentada en estudios voltamperométricos sistemáticos. La composición propuesta comprende una relación estequiométrica 2:1 de AgNO_3 (2.0 mM, Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$) y H_2SeO_3 (1.0 mM, Sigma-Aldrich, 98%), reflejando la estequiometría esperada del Ag_2Se . El valor de pH se ajustó a 1.20 mediante la adición de $\sim 0.7 \text{ ml}$ de H_2SO_4 (J. T. Baker, 97.8%) para prevenir la formación de hidróxidos metálicos por reacción de iones Ag^+ con iones OH^- como se mencionó previamente en el Capítulo 3. La caracterización voltamperométrica, detallada en la sección 3.5.2, permitió identificar los potenciales óptimos de depósito para el sistema Ag-Se. Complementariamente, se caracterizó una disolución electrolítica para la síntesis de plata policristalina, empleando una composición convencional de AgNO_3 (10 mM, Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$) y NaNO_3 (100 mM, CTR 99.90%). El pH se ajustó al mismo valor que la disolución de Ag_2Se para garantizar la compatibilidad en procesos de síntesis secuencial.

La caracterización electroquímica se realizó en una celda de tres electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo, detalles en la sección 3.1) inmersos en las disoluciones electrolíticas distintas (sistema Ag-Se y sistema Ag).

El estudio inicial abarcó un intervalo de potencial de +1.0 a -1.0 V vs. Ag/AgCl , con una velocidad de barrido de 10 mV/s. Posteriormente, basado en los resultados preliminares,

el rango de barrido de potenciales se optimizó a valores entre + 0.6 a - 0.7 V vs. Ag/AgCl para el sistema Ag-Se cómo se evidencia en la Figura 4.1(a). La VC se realizó para dos ciclos. Es importante mencionar que el rango de potenciales se modificó debido a que fuera de éste se presentan de manera intensa tanto la evolución del hidrógeno como la señal de procesos de oxidación, los cuales no son de interés para el estudio, además, la reacción de evolución de hidrogeno puede ser muy pronunciada, eclipsando las señales de interés del estudio.

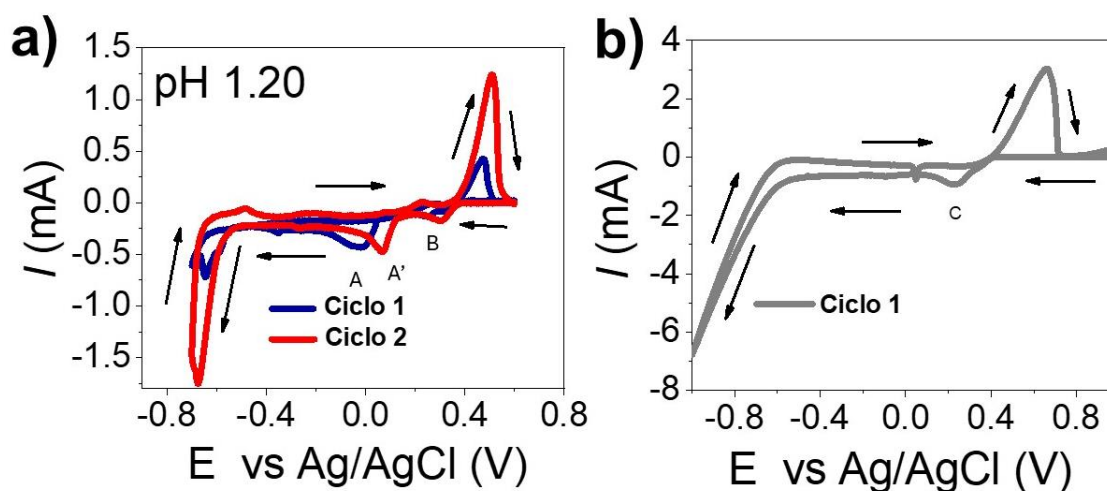


Figura 4.1 Voltamperogramas cíclicos de los sistemas electrolíticos: a) Ag-Se y b) Ag. En ambos se muestran los procesos redox característicos de cada sistema.

De acuerdo a la Figura 4.1(a), pueden observarse 2 ciclos, el ciclo 1 en azul y el ciclo 2 en rojo, las flechas indican la dirección de barrido de potenciales. En el ciclo 1 se puede observar claramente la formación de dos picos de reducción pequeños en intensidad, pero muy bien definidos en la dirección catódica, indicados por A y B, respectivamente. El pico A está localizado a un valor de potencial de -28 mV vs. Ag/AgCl, mientras que el pico de reducción B se encuentra a 232 mV vs. Ag/AgCl. Durante el ciclo 2, se observa nuevamente la formación del pico de reducción A, ahora renombrado como pico A', ya que como puede observarse se ha desplazado hacia valores de potencial más positivos, mientras que el pico B se mantiene casi en la misma posición. Por otro lado, de la Figura 4.1(b) donde se estudia el sistema electrolítico de Ag, se observa que la VC se realizó sólo para un ciclo, pero puede observarse un comportamiento similar al observado en la Figura 4.1(a) correspondiente al sistema electrolítico de Ag-Se, excepto que el electrolito de la Ag es más conductivo, y sólo se aprecia un pico de reducción, pico C. Por tal motivo, se realizó un análisis comparativo de las respuestas voltamperométricas entre ambos sistemas. Por lo que se reveló una correlación significativa: el pico catódico B (253 mV) del sistema Ag-Se está localizado a 21 mV del pico C (232 mV) del sistema Ag. Esta cercanía entre los potenciales de depósito entre el sistema Ag-Se y Ag sugiere que el depósito de Ag es posible en el sistema Ag-Se sin que los iones de selenio intervengan en la reducción de iones de plata. Esto hace posible la síntesis tanto de Ag_2Se como Ag a partir de una única disolución mediante el control preciso

del potencial aplicado. Esta selectividad, característica del depósito electroquímico, se fundamenta en la diferencia de potenciales de reducción de las especies electroactivas, permitiendo el desarrollo de una metodología versátil para el depósito controlado de películas monofásicas de Ag_2Se , depósitos de Ag , o compositos $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$, simplificando el proceso de síntesis de estos materiales.

Para validar estas observaciones voltamperométricas y explorar la viabilidad del proceso, se realizó el proceso de depósito electroquímico bajo condiciones controladas ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, un depósito por 180 segundos, área de depósito de $1\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$). Para el sistema Ag-Se , se empleó una disolución más concentrada (10 mM AgNO_3 , $5\text{ mM H}_2\text{SeO}_3$ y $\text{pH } 1.20$ en 50 mL de disolución empleando agua desionizada (DI)), aplicando potenciales de -19.0 mV y 253 mV (correspondientes al pico A y al pico B, ver Figura 4.1). Paralelamente, se mantuvieron las condiciones de concentración originales para el sistema Ag , aplicando un potencial de 232 mV correspondiente al pico C. Los resultados del depósito revelaron características morfológicas distintivas para cada condición experimental. Las películas obtenidas del sistema Ag-Se a -19.0 mV presentaron un acabado mate con tonalidad gris-azulada, caracterizadas por una adherencia deficiente y una textura similar a un polvo. La baja adherencia se evidenció mediante una prueba de contacto simple, donde el material se transfería fácilmente a un guante de nitrilo al deslizar un dedo sobre la superficie. De manera similar, el depósito a 253 mV produjo películas de coloración gris plateado mate, también con limitada adherencia al sustrato y características similares a un polvo, presentando el mismo comportamiento en la prueba de contacto. En el caso del sistema Ag (232 mV), se obtuvieron películas delgadas de color gris-plata semitranslúcidas. El análisis morfológico mediante FESEM (véase sección 4.5.2) reveló la formación de estructuras semidendríticas con espaciamiento interdendrítico superiores a $1\text{ }\mu\text{m}$, morfología que compromete la calidad y uniformidad del depósito. Esta característica estructural sugiere que el depósito directo de plata bajo estas condiciones no es óptimo para la obtención de películas uniformes.

Considerando estos resultados preliminares y las limitaciones observadas en la calidad de los depósitos, se propone un estudio sistemático del efecto del pH en el sistema electrolítico Ag-Se , específicamente en un intervalo de ± 0.1 unidades alrededor del pH actual, con el objetivo de optimizar las condiciones de depósito para obtener películas delgadas con adherencia mejorada.

4.1.1 Efecto del pH en las películas delgadas del sistema Ag-Se

Fundamentados en los resultados preliminares de la sección anterior, se diseñó un estudio sistemático de la disolución electrolítica previamente analizada ($\text{pH } 1.20$), explorando variaciones de pH en un intervalo de ± 0.1 unidades respecto al valor de referencia. La caracterización electroquímica comprendió dos análisis voltamperométricos complementarios: inicialmente, voltametrías cíclicas de dos ciclos para determinar los potenciales de depósito de las especies electroactivas en cada condición de pH , seguido de

un estudio de estabilidad mediante voltimetría cíclica extendida a diez ciclos para evaluar la integridad de la disolución electrolítica y descartar procesos de degradación.[2]

El estudio abarcó cuatro valores específicos de pH: 1.10, 1.15, 1.20 y 1.30. La Figura 4.2 presenta los voltamperogramas correspondientes a los ciclos 1 y 2 para el sistema Ag-Se a cada valor de pH estudiado.

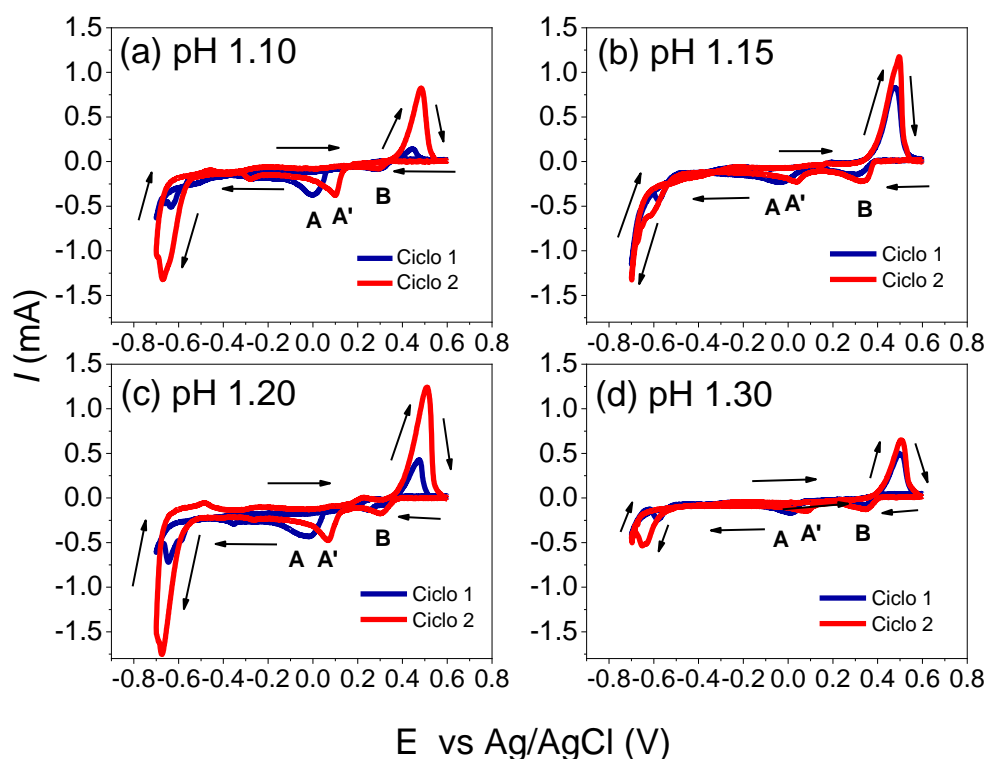


Figura 4.2 Voltamperogramas cíclicos del sistema Ag-Se. Los picos A, A' y B indican los procesos de reducción característicos para pH: (a) 1.10, (b) 1.15, (c) 1.20 y (d) 1.30. [2]

Los voltamperogramas de la Figura 4.2 muestran dos procesos de reducción principales, identificados como picos A y B, correspondientes a la formación electroquímica de los materiales A (β -Ag₂Se) y B (α -Ag), respectivamente. El pico designado como A' representa el desplazamiento del proceso de reducción A observado tras el primer ciclo voltamperométrico, permitiendo evaluar la evolución del potencial de depósito del material A.[2] La Figura 4.2 revela características distintivas en función del pH. Los voltamperogramas correspondientes a pH 1.15 y 1.20 (Figura 4.2(b) y 4.2(c)) exhiben picos mejor definidos y mayor reversibilidad del sistema, evidenciada por la presencia de picos intensos y bien definidos durante el barrido anódico. En contraste, a pH 1.10 y 1.30 (Figura 4.2(a) y 4.2(d)), los procesos redox muestran menor definición y menores intensidades de corriente, sugiriendo condiciones menos favorables para las reacciones electroquímicas. Los potenciales de reducción correspondientes al pico A y B, característicos de la formación del material A y B, fueron establecidos como parámetros de control para la siguiente fase experimental: el depósito sistemático de películas delgadas. Este estudio permitirá

correlacionar el efecto de la variación del pH con las propiedades físicas y químicas de los materiales con potenciales de reducción en A y B obtenidos mediante síntesis electroquímica. La Tabla 4.1 engloba los potenciales de reducción correspondientes a los picos A y B, determinados a partir del estudio voltamperométrico de dos ciclos presentado en la Figura 4.2 [2]

Tabla 4.1 . Potenciales de reducción de los picos A y B para el sistema Ag-Se a diferentes valores de pH. [2]

pH	Potencial del Pico A (mV vs Ag/AgCl)	Potencial del Pico B (mV vs Ag/AgCl)
1.10	1.0	289.0
1.15	-30.0	275.0
1.20	-19.0	255.0
1.30	6.0	340.0

El análisis de los desplazamientos de los picos de reducción muestra la influencia del pH sobre los potenciales de reducción característicos del sistema Ag-Se, particularmente en el comportamiento del pico A. Durante el segundo ciclo voltamperométrico, este pico experimenta un desplazamiento hacia potenciales más positivos (ahora renombrado A') para todos los valores de pH estudiados, fenómeno atribuible al crecimiento de una película de Ag_xSe_y durante el primer ciclo de barrido.[2]

Los valores cuantitativos del desplazamiento del pico A hacia A' se muestran en la Tabla 4.2. Cabe destacar que el pico B mantiene una estabilidad en su posición a través de los ciclos voltamperométricos.[2]

Tabla 4.2 Variación del potencial de reducción entre los picos A y A' observada durante los dos primeros ciclos VC en función del pH.[2]

pH	Potencial del Pico A (mV vs Ag/AgCl)	Potencial del Pico A' (mV vs Ag/AgCl)
1.10	1.0	99.0
1.15	-30.0	38.0
1.20	-19.0	68.0
1.30	6.0	83.0

La evaluación de estabilidad de las disoluciones electrolíticas a diferentes valores de pH, se presenta en la Figura 4.3. El estudio, se realizó mediante voltametría cíclica extendida a diez ciclos consecutivos. El análisis revela que el pico A, renombrado como A' a partir del segundo ciclo, experimenta desplazamientos característicos en función del pH. Tras completar diez ciclos, se observaron desplazamientos hacia potenciales más positivos: 100 mV, 46 mV y 86 mV para pH 1.10, 1.15 y 1.20, respectivamente. En contraste, a pH 1.30 que registró un desplazamiento hacia potenciales negativos (de 83 a 73 mV). [2] .Estas variaciones se atribuyen a múltiples factores: el pH del medio electrolítico, las características fisicoquímicas de la película formada y la evolución del espesor durante los ciclos sucesivos, factores que modifican la conductividad del electrodo de trabajo con respecto a la conductividad del sustrato inicial. No obstante, la naturaleza de las soluciones electrolíticas de preservar tanto la forma como del número de picos de reducción evidencia una estabilidad electrolítica suficiente para realizar múltiples procesos de depósito empleando la misma disolución. [2]

A partir de estos dos estudios voltamperométricos, se establecieron los potenciales óptimos para el depósito de películas delgadas de Ag-Se en función del pH: 1.0 mV (pH 1.10), -30.0 mV (pH 1.15), -19.0 mV (pH 1.20) y 6.0 mV (pH 1.30), todos referenciados contra el electrodo Ag/AgCl. [2]

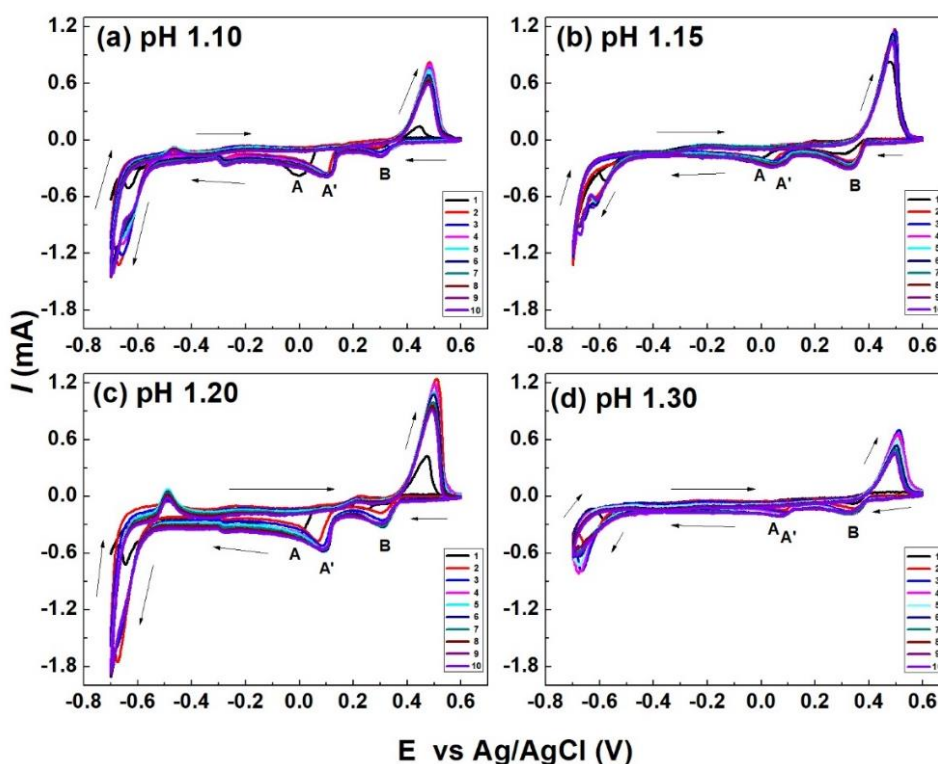


Figura 4.3 Análisis de estabilidad del sistema Ag-Se mediante voltametría cíclica extendida (10 ciclos) a pH: (a) 1.10, (b) 1.15, (c) 1.20 y (d) 1.30. [2]

4.1.2 Electrodeposición de películas delgadas de Ag_2Se y Ag

El proceso de depósito se realizó empleando el sistema electroquímico utilizado en los estudios voltamperométricos, utilizando para ello la técnica de cronocoulometría. La configuración experimental para el electrodeposición de las películas delgadas de Ag-Se y Ag se ilustra esquemáticamente en la Figura 4.4. Las condiciones experimentales para el electrodeposición se mantuvieron controladas: a $25\text{ }^\circ\text{C}$, la superficie sumergida fue de $1 \times 1.5\text{ cm}$ (sustratos de $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$), y una disolución electrolítica de 50 mL compuesta por 10 mM AgNO_3 y $5\text{ mM H}_2\text{SeO}_3$, el pH se ajusta mediante la adición de 60 a 80 gotas ($0.84 \sim 1.12\text{ mL}$) de H_2SO_4 concentrado para cada condición experimental.[2]

Los depósitos se realizaron durante 3 minutos para cada potencial característico (A y B), y las propiedades de las películas resultantes se resumen en la Tabla 4.3. El análisis comparativo reveló que la condición óptima de acidez del electrolito corresponde a un valor de $\text{pH} = 1.15$, donde se obtuvieron películas con excelente adherencia al sustrato, verificada mediante pruebas de contacto que no evidenciaron transferencia de material al guante.



Figura 4.4 Diagrama esquemático de la celda electroquímica utilizada para estudios voltamperométricos y depósito de películas delgadas de Ag_2Se . El diagrama ilustra el mecanismo de formación durante el proceso de depósito electroquímico. El inserto superior muestra una imagen representativa de la película depositada. [2]

La inspección visual concluyó que las películas depositadas a -30 mV exhibieron una coloración gris-azulada con acabado cuasi-especular, mientras que aquellas obtenidas a 275 mV presentaron una coloración plateada uniforme y no traslúcida, más aún la inspección mediante microscopía óptica a amplificación 1 kX reveló películas delgadas uniformes con aspecto compacto como se ve en la Figura 4.5. Estas características superiores justificaron la selección de estas condiciones para la subsecuente caracterización cristalográfica. Más adelante, se demostrará que de acuerdo a los resultados de caracterización fisicoquímica que las películas obtenidas a los potenciales indicados por el pico A corresponde al Ag_2Se , mientras que el material obtenido a los potenciales indicados por el pico B corresponde a películas metálicas de Ag. [2]

Tabla 4.3 Evaluación comparativa de las características superficiales y adherencia de películas delgadas obtenidas mediante depósito electroquímico a diferentes pH.[2]

pH	Características de PD obtenidas del pico A	Características de PD obtenidas del pico B
1.10	No presenta adherencia	No presenta adherencia
1.15	Presenta Adherencia; Acabado Espejo/metálico	Presenta Adherencia Coloración plateada Uniforme
1.20	Acabado mate; Polvosa No tiene Buena adherencia	Coloración plateada Uniforme Polvosa No tiene Buena adhesión
1.30	Acabado Espejo/metálico Presenta grandes poros	Formación de películas con formaciones dendríticas observables en microscopio óptico

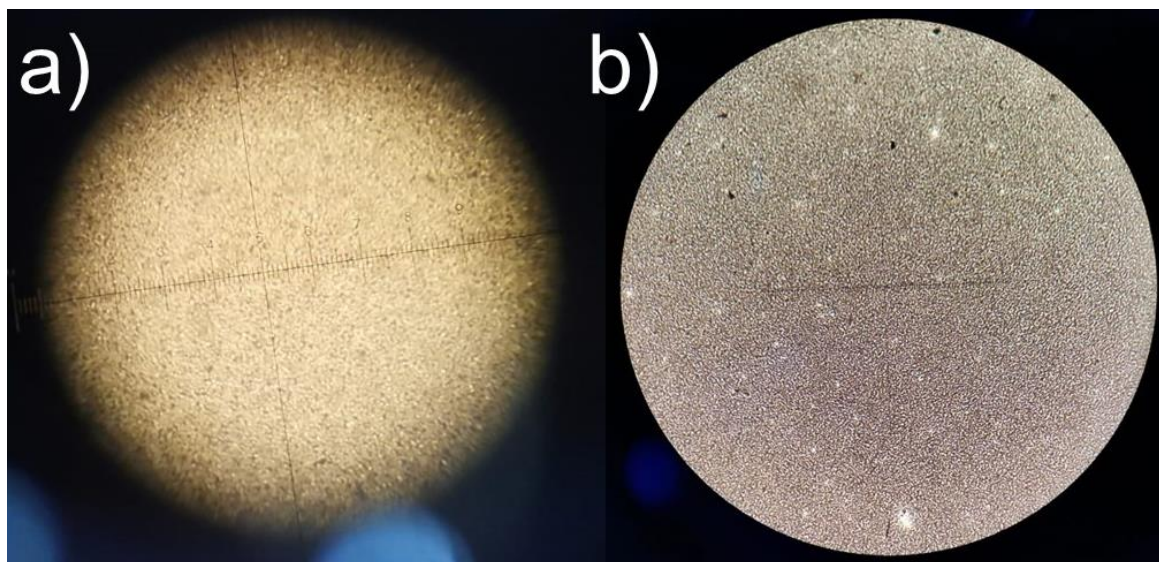
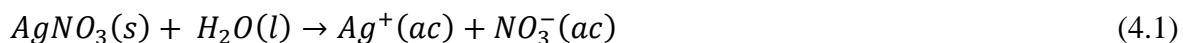


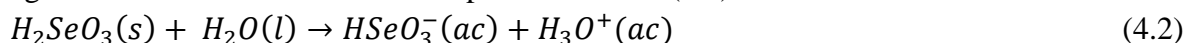
Figura 4.5 Imágenes obtenidas mediante microscopio óptico con amplificación 1000x de películas delgadas electrodepositadas a pH 1.15: (a) Ag_2Se (b) Ag. Ambas películas delgadas exhiben un depósito uniforme y compacto.

4.1.3 Mecanismo de depósito

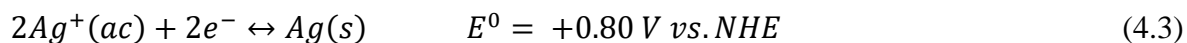
A continuación, se presenta una descripción detallada del mecanismo de reacción para este sistema electroquímico. [2] La primera etapa comprende la disociación completa del $AgNO_3$ en medio acuoso, proceso que se describe mediante la ecuación (4.1)



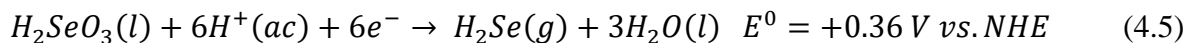
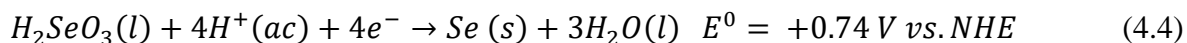
Mientras que el H_2SeO_3 al ser un ácido débil se disocia de manera parcial al disolverlo en agua desionizada como se describe por la ecuación (4.2):



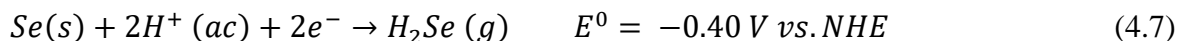
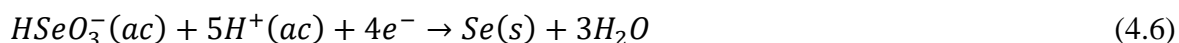
Basado en la ecuación (4.1) y (4.2) y en los resultados obtenidos del análisis de VC, y la reacción de reducción para $AgNO_3$ dado por la ecuación 4.3:



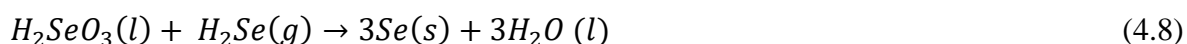
Mientras que para H_2SeO_3 se considera una reacción de cuatro a seis electrones que se ilustra en la ecuación (4.4) y (4.5): [75]



Partiendo de la ecuación (4.2) que describe la primera desprotonación, se describe el mecanismo de obtención de selenio sólido en la ecuación (4.6) y la obtención de ácido selenhídrico H_2Se

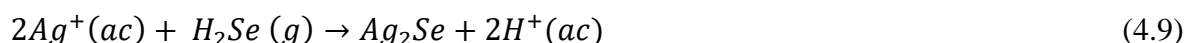


Considerando que el $Se(s)$ sólido de las ecuaciones (4.4) y (4.6) aún se pueden reducir para formar más $H_2Se(g)$ como expresa la ecuación (4.7) ya que este es parcialmente soluble en agua, la velocidad de reacción electroquímica mejora, lo que conduce a la reacción química entre H_2SeO_3 molecular (l) y el $H_2Se(g)$ como se propone en la ecuación (4.8): [75]

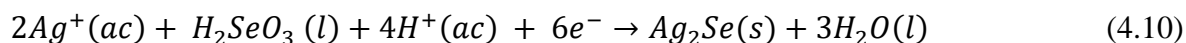


Además, al aplicar el potencial a -30 mV vs $Ag/AgCl$ se lleva a la formación y crecimiento de Ag_2Se como se ilustra en la Figura 4.2(b). Aunque al ser los valores de pH tan bajos (pH

= 1.15) también es posible que los iones de Ag^+ reaccionen con el H_2Se gaseoso, generando la precipitación de Ag_2Se en el sustrato, expresada en la ecuación (4.9):



Alternativamente, la formación y crecimiento de películas delgadas de Ag_2Se puede ocurrir mediante un proceso de reducción en una sola etapa como se ejemplifica en la ecuación (4.10): [76]



4.2 Caracterización de películas delgadas de β - Ag_2Se y Ag

4.2.1 Resultados de cronoamperometría y cronocoulometría para películas delgadas de Ag_2Se

La caracterización sistemática de la disolución electrolítica ha proporcionado información fundamental sobre el comportamiento de ésta sobre los sustratos involucrados en el proceso de electrodeposición y la identificación precisa de la ventana electroquímica de potenciales donde se presentan las reacciones de reducción sobre el electrodo de trabajo. Como se mencionó previamente, las técnicas de cronoamperometría y cronocoulometría permiten evaluar la dinámica de crecimiento a través del registro simultáneo de la corriente eléctrica y la carga en función del tiempo durante el proceso de electrodeposición como se ilustra en la Figura 4.6. La figura 4.6 (a) muestra la gráfica característica del proceso de electrodeposición de la película delgada de Ag_2Se . Inicialmente, durante los primeros 5s se observó un rápido descenso en la corriente, seguido de un incremento hasta alcanzar un máximo local de aproximadamente -1.6 mA a los 30 segundos. Este comportamiento corresponde a la fase de nucleación, donde se forman los primeros núcleos cristalinos sobre el electrodo. Posteriormente, la corriente disminuye gradualmente hasta alcanzar -3.3 mA a los 300 segundos, indicando una fase de crecimiento controlada por la difusión de las especies electroactivas desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo. Aquí toma relevancia trabajar con una disolución quiescente, gracias a esto pueden obtenerse depósitos regulares, evitando variaciones abruptas en la corriente eléctrica. La evolución de la carga contra tiempo (Figura 4.6(b)) revela una pendiente creciente (sin evidencia de saturación), característica del proceso de electrodeposición, casi lineal en función del tiempo de depósito, durante todo el proceso de depósito, equivalente a la cantidad de material depositado en el sustrato. Este comportamiento es consistente con un mecanismo controlado por difusión, según predice el modelo de Cottrell para procesos electroquímicos.

La información proporcionada por ambas respuestas electroquímicas sugiere un mecanismo de electrodeposición donde en la etapa inicial se presentan procesos de nucleación, seguida por una fase de crecimiento controlada por el transporte de masa de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo.

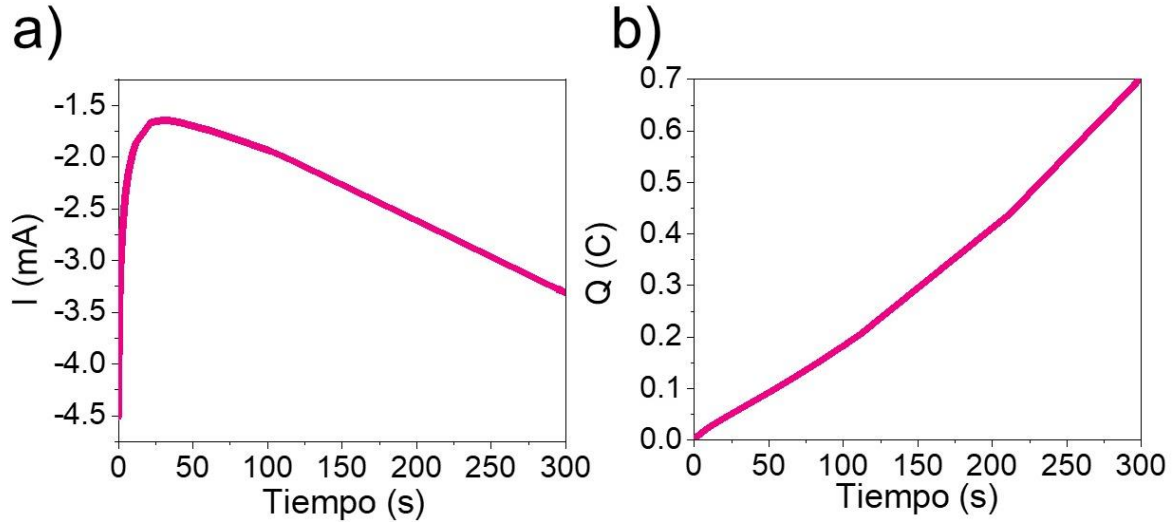


Figura 4.6 (a) Cronoamperometría y (b) cronocoulometría en función del tiempo de depósito para películas delgadas de Ag_2Se obtenidas por electrodeposición

4.2.2 Efecto del tiempo de depósito en los espesores de las películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$

Uno de los parámetros importantes en la obtención de las películas delgadas de Ag_2Se es el espesor, relacionado precisamente con la cantidad de material (carga) depositado en el sustrato con respecto al tiempo de depósito. En la técnica de electrodeposición, el espesor se puede controlar con el tiempo de depósito o con el número de coulomb, teniendo que, a mayor tiempo, mayor espesor de las películas. Para este estudio se realizó el electrodeposición de películas delgadas a diferentes tiempos de depósito siendo: 150, 170, 190, 220, 260 s los tiempos establecidos.

El comportamiento cuasi-lineal respecto al tiempo de depósito se muestra en la Figura 4.7, indicando que es posible controlar el espesor de la película. El espesor de las películas delgadas también se corroboró posteriormente a partir de mediciones de la sección transversal mediante FESEM como se muestran en la Figura 4.8. Los resultados de la medición de sección transversal (representados por los puntos de la gráfica de la Figura 4.8) mostraron que el espesor de las películas analizadas es: (a) 500, (b) 570, (c) 640, (d) 740, y (e) 880 nm, respectivamente. Para determinar la reproducibilidad de los espesores se electrodepositaron dos conjuntos de películas de Ag_2Se bajo las mismas condiciones experimentales. Estos conjuntos de películas fueron depositados durante 150, 170, 190, 220 y 260 s, los mismos tiempos de depósito mostrados en la Figura 4.7 y sus espesores fueron determinados mediante mediciones de Perfilometría (véase sección 3.6.3). Los espesores promedio de las películas se obtuvieron utilizando el área central de la película delgada entre 4 y 6 mm.

Estos resultados sobre el espesor fueron confirmados posteriormente con los espesores obtenidos mediante sección transversal FESEM para completar conjuntos de $n = 3$ muestras por tiempo de depósito, y $\text{Alpha} = 0.05$ para determinar el error utilizando el

intervalo de confianza. El intervalo de confianza representa un rango de valores dentro del cual, con una probabilidad específica (en este caso del 95%, dado que $\alpha=0.05$), se encuentra el verdadero valor del espesor. Esta medida estadística es particularmente importante para validar la reproducibilidad del proceso de electrodeposición, ya que un intervalo estrecho indica mayor precisión y control en el crecimiento de las películas delgadas, aspecto crucial para garantizar la reproducibilidad de las películas delgadas que estamos estudiando. Los datos correspondientes se muestran en la Tabla 4.4. La estimación del intervalo de confianza se realizó sobre tres muestras ($n = 3$), estableciendo un nivel de significancia $\alpha = 0.05$, lo que proporciona un nivel de confianza del 95%.

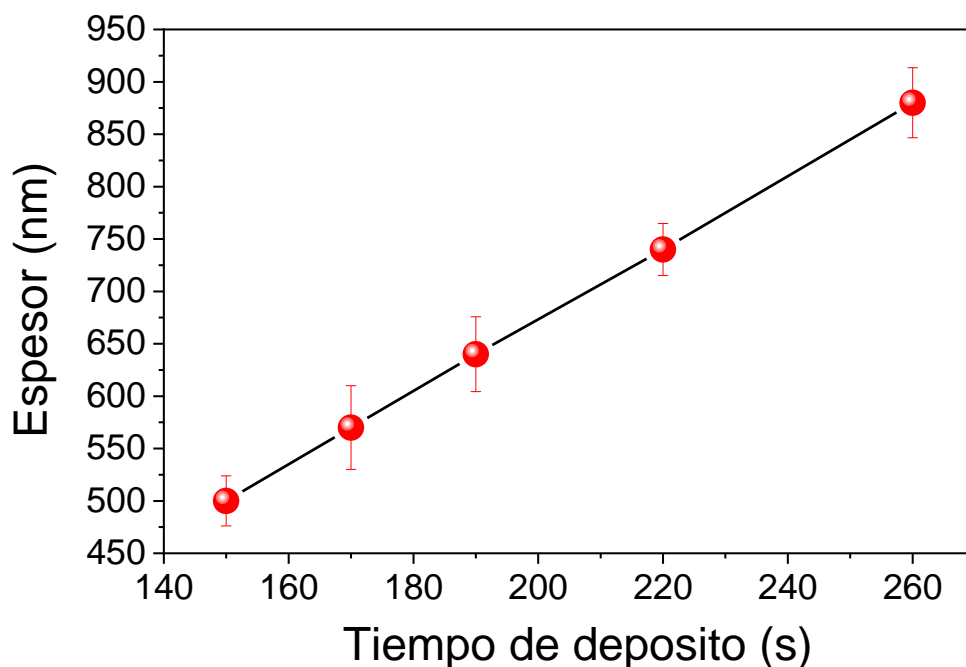


Figura 4.7 Caracterización del espesor de películas delgadas de Ag_2Se en función del tiempo de depósito. [2]

Tabla 4.4 Análisis estadístico del espesor de películas delgadas de Ag_2Se en función del tiempo de depósito.

	@500nm	@570nm	@640nm	@740nm	@880nm
Muestra 1	481	573.35	613	720	887
Muestra 2	493	544	618	729	906
Muestra 3	500	570	640	740	880
Promedio muestral (\bar{n})	491.33	562.45	623.67	729.67	891
Desviación estándar (σ)	9.61	16.07	14.36	10.02	13.45
Alpha (α)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

Intervalo de confianza	23.87	39.90	35.68	24.88	33.42
------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

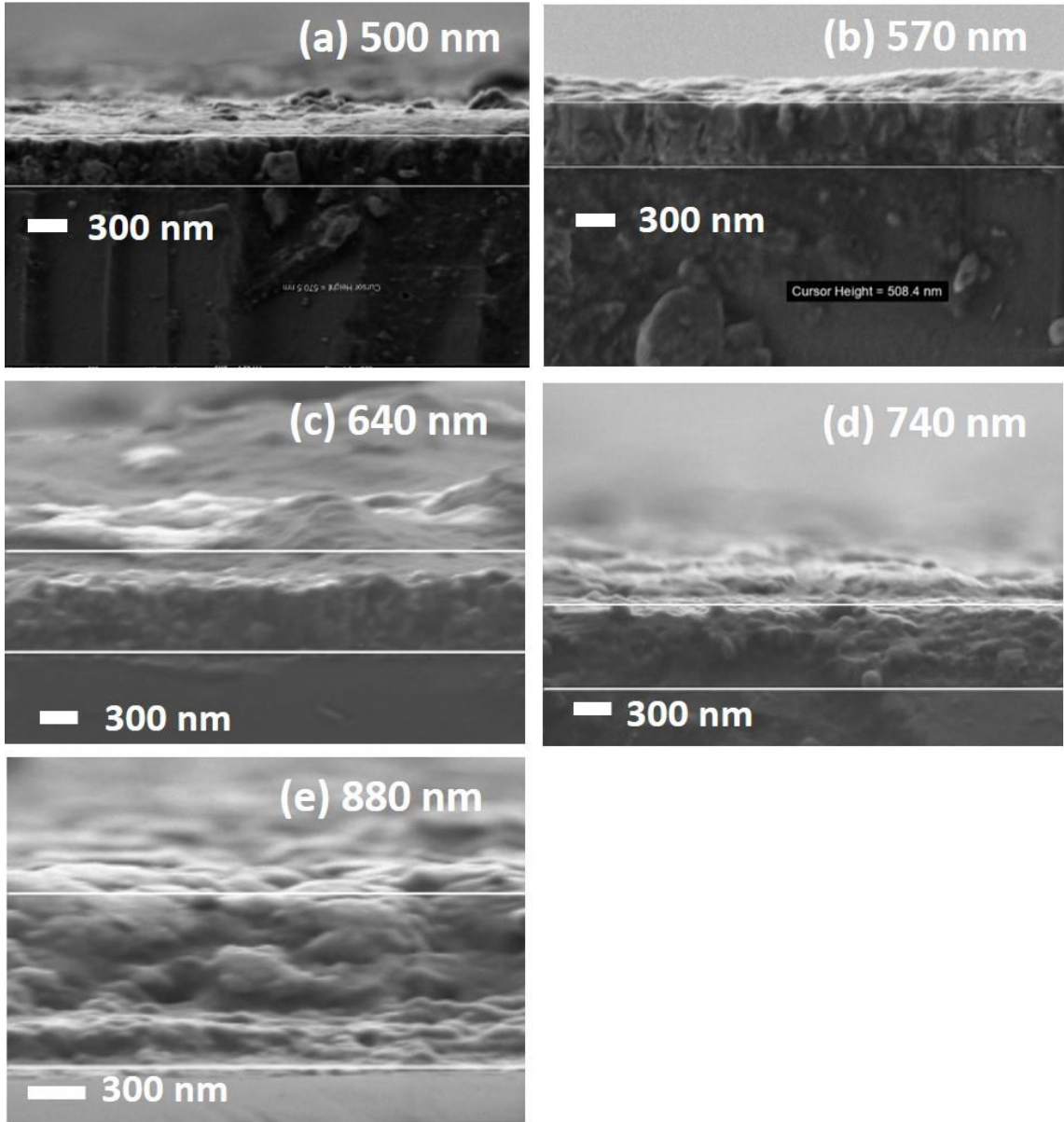


Figura 4.8 Imágenes de las secciones transversales FESEM de las películas delgadas de Ag_2Se para espesores de (a) 500, (b) 570, (c) 640, (d) 740 y (e) 880 nm. [2]

4.3 Resultados de cronoamperometría y cronocoulometría para películas delgadas de Ag

Así mismo se obtuvo la relación de la corriente eléctrica (cronoamperometría) y la carga en función del tiempo de depósito (cronocoulometría) para las películas delgadas de Ag. En la Figura 4.9(a) se puede apreciar que la corriente se mantiene constante a lo largo de los 120 s de depósito mientras que la carga (Figura 4.9(b)) aumenta casi de manera lineal en función del tiempo de depósito, es decir, no se observan señales de saturación.

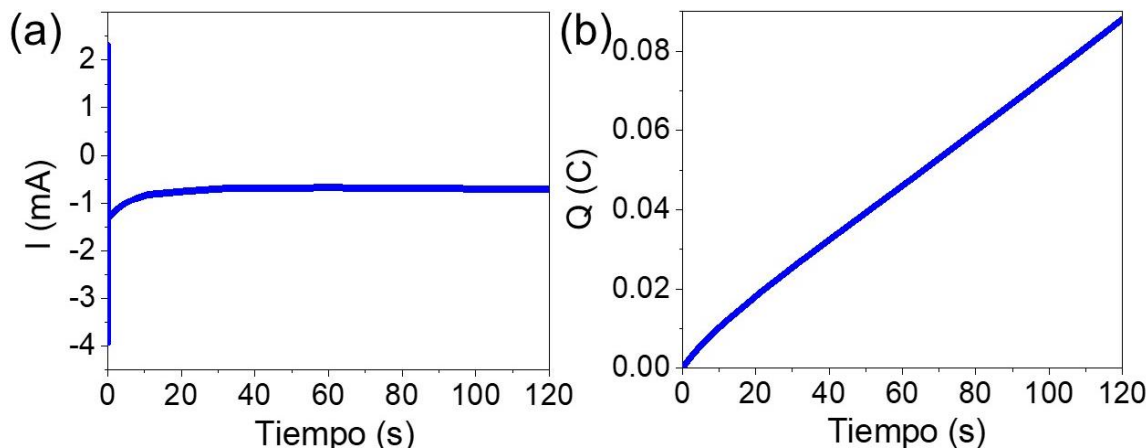


Figura 4.9 (a) Cronoamperometría y (b) cronocoulometría del proceso de electrodeposición de películas delgadas de Ag

4.3.1 Efecto del tiempo de depósito en los espesores de las películas delgadas de Ag

Se preparó una muestra de 150 s de depósito para medir el espesor de las películas de Ag mediante imágenes de sección transversal de FESEM (25,000 x, a 5 kV con distancia de trabajo = 10.7 mm) obteniendo un valor de 364 nm de espesor promedio (ver Figura 4.11)

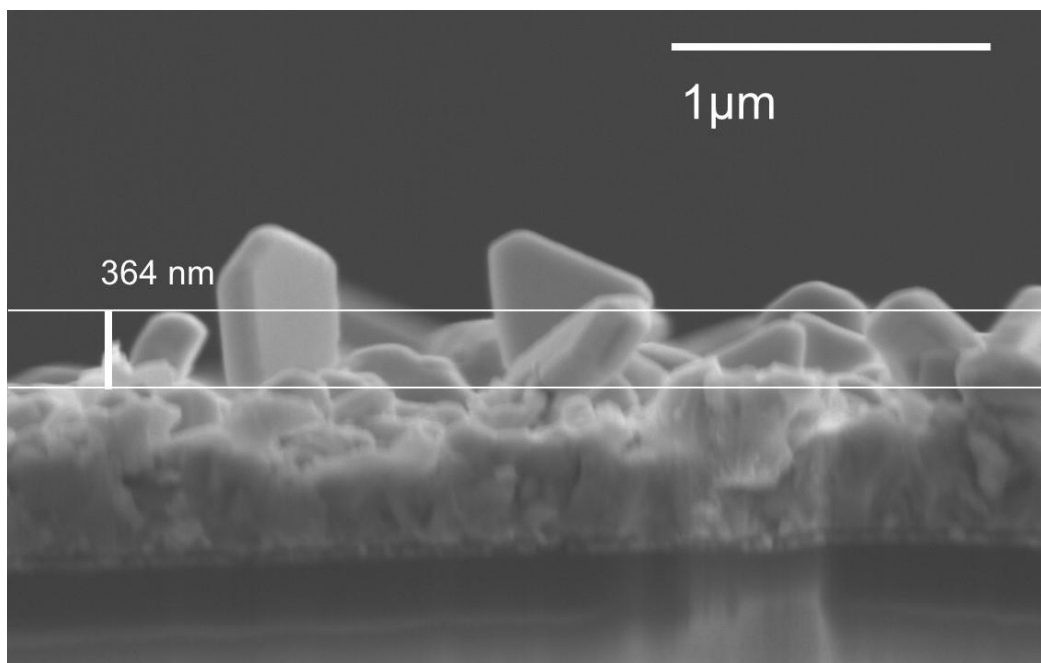


Figura 4.10 Imagen FESEM de la sección transversal de PD soportada sobre sustrato vidrio/FTO de Ag (364 nm).

4.4 Espesores de las películas delgadas del compuesto $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ en función de los ciclos de electrodeposición involucrados

Para el compuesto $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$, las mediciones de espesor se realizaron mediante micrografía FESEM (15,000× de magnificación, 1.5 kV de voltaje de aceleración y 5.7 mm de distancia de trabajo). La metodología empleada en la obtención de imágenes de sección transversal mostradas en la Figura 4.11 es descrita en la sección 3.6.3.1. Los espesores de las películas delgadas de compuesto, mostrados en la Figura 4.10, fueron: (a) 457 nm, (b) 754 nm y (c) 1054 nm, correspondientes a 15, 20 y 25 ciclos de electrodeposición respectivamente, donde cada ciclo consistió en un electrodeposición de 10 segundos de Ag seguido de 15 segundos de electrodeposición de Ag_2Se .

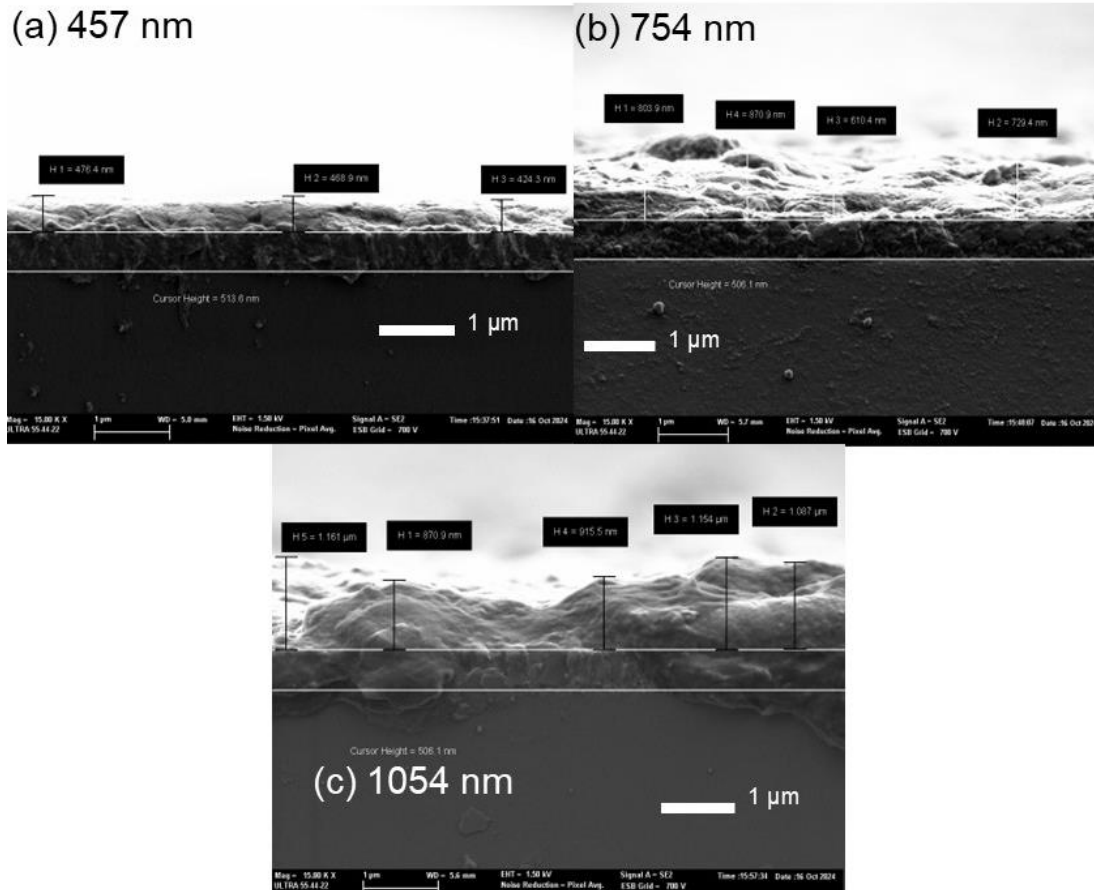


Figura 4.111 Imágenes FESEM de la sección transversal de (a-c) PD soportadas sobre sustrato vidrio/FTO de compuesto de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ con espesores de 457 (15 ciclos), 754(20 ciclos) y 1054 nm (25 ciclos), respectivamente.

4.5 Resultados Raman de películas delgadas de Ag_2Se

La caracterización estructural inicial se realizó mediante espectroscopía Raman en el intervalo de $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$, región donde se registra la aparición de picos Raman correspondientes al Ag_2Se . Estudios previos realizados por Naumov (2016) et al. mencionan que el espectro Raman de la estructura $\text{P}2_12_12_1$ (propia del $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$) debería contener los modos vibracionales $9\text{A} + 8\text{B}1 + 8\text{B}2 + 8\text{B}3$ y aunque presenta múltiples modos activos, estos exhiben señales débiles y están localizados en la región de bajas frecuencias, lo que hace muy difícil la identificación de éstos. En la literatura a pesar de que se encuentra el registro de la señal característica del enlace atómico entre Ag-Se, no se describe el modo vibracional al que este pertenece. [77], [78], [79], [80], [81], [82], [83] Resultando en una formación de picos poco definidos, manifestándose algunos como hombros espectrales, particularmente el modo vibracional correspondiente al enlace Ag-Se-Ag, que se observa como un hombro entre $100 \text{ y } 150 \text{ cm}^{-1}$. [80], [82]

La Figura 4.12 presenta el espectro Raman de una película delgada de Ag_2Se electrodepositada durante 300 s. La adquisición espectral se realizó empleando un láser He-Ne operando al 10% de su potencia máxima durante 600 s para garantizar la estabilidad del

β -Ag₂Se e impedir la descomposición de la película delgada (por descomposición térmica que podría causar sublimación de selenio elemental o la formación de óxido de SeO₂). El espectro exhibe un hombro característico entre 120 y 150 cm⁻¹ (Figura 4.11a), atribuible al modo vibracional del enlace Ag-Se, confirmando la formación de Ag₂Se. Notablemente, el espectro no presenta señales asociadas a selenio elemental (240 cm⁻¹) [84] ni modos vibracionales correspondientes a fases secundarias. Debido a limitaciones instrumentales que afectan la región cercana a 100 cm⁻¹, se implementó una corrección de línea base y normalización a cero en esta región para mejorar la definición del hombro espectral. El análisis posterior reveló un pico ancho de baja intensidad centrado en 148 cm⁻¹, consistente con reportes previos sobre el modo vibracional característico del enlace Ag-Se en β -Ag₂Se, ver Figura 4.12(b). [2], [78], [79]

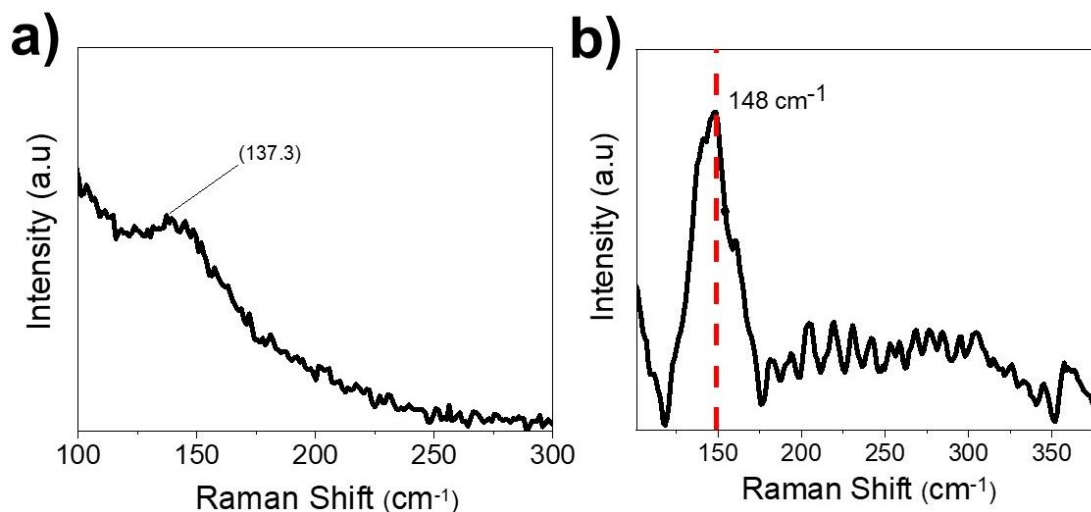


Figura 4.12 Espectro Raman de una película delgada de Ag₂Se electrodepositada durante 300 s: (a) espectro original y (b) espectro con corrección de línea base. [2]

4.6 Resultados de la caracterización de propiedades estructurales, morfológicas y de composición química de películas delgadas de Ag₂Se y Ag

Se realizó la caracterización de propiedades estructurales, morfológicas y de composición química de películas delgadas de Ag₂Se y Ag obtenidas por electrodeposición. La estructura cristalina se analizó mediante difracción de rayos X por incidencia de ángulo rasante (GIXRD, por sus siglas en inglés) esta técnica fue seleccionada para maximizar la señal de la película delgada mientras se minimiza la contribución del sustrato (SnO₂:F). [2]

4.6.1 Caracterización por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido películas delgadas de Ag₂Se

La Figura 4.13 presenta los patrones de difracción obtenidos mediante configuración GIXRD a un ángulo de incidencia de 0.5° y configuración Bragg-Brentano. Ambos espectros confirman la presencia de la fase β -Ag₂Se, exhibiendo picos característicos en posiciones angulares coincidentes, además de la señal correspondiente al sustrato vidrio/SnO₂:F (denotada con +).

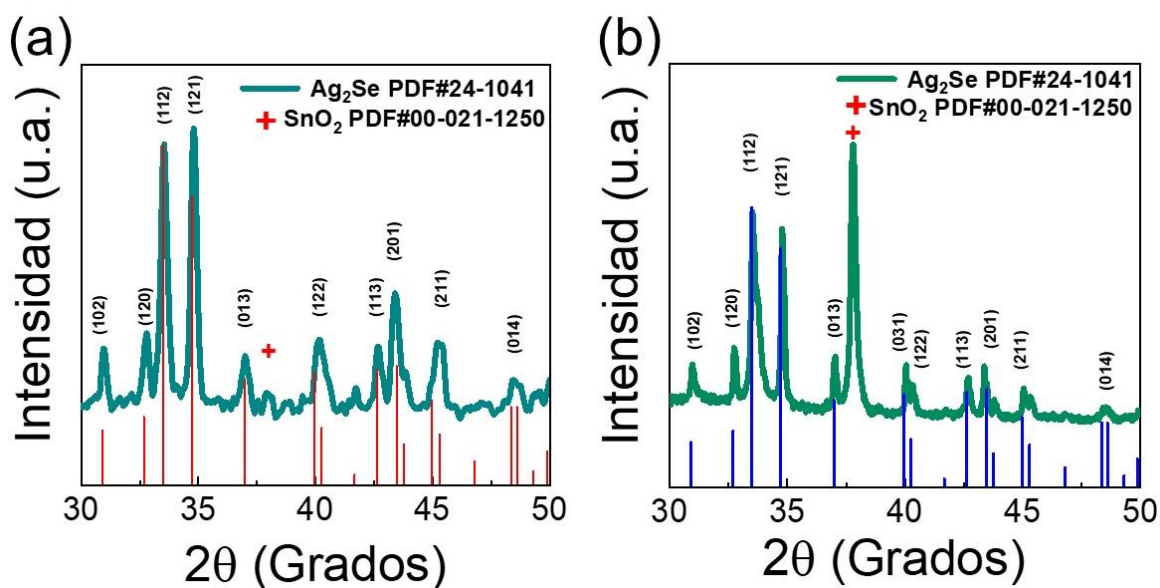


Figura 4.13 Caracterización estructural y morfológica de películas delgadas de β -Ag₂Se electrodepositadas a pH 1.15: (a) espectro GIXRD con ángulo de incidencia 0.5°, (b) espectro XRD en configuración Bragg-Brentano. [2]

El análisis del patrón GIXRD confirma la formación de la fase ortorrómbica, que corresponde a la β -Ag₂Se (PDF 00-024-1041), con parámetros de red $a = 4.333 \text{ \AA}$, $b = 7.062 \text{ \AA}$ y $c = 7.764 \text{ \AA}$. Como se muestra en la Figura 4.13(a), los picos de difracción son estrechos y bien definidos, estos se localizan en $2\theta = 30.90^\circ$, 32.69° , 33.49° , 34.72° , 36.97° , 40.26° , 42.63° , 43.47° , 45.28° y 48.59° que pueden ser indexados a los planos (102), (120), (112), (121), (013), (122), (113), (201), (211) y (014) del Ag₂Se, respectivamente. Adicionalmente en el espectro GIXRD de la Figura 4.13(a) se observan picos adicionales, estos corresponden al sustrato vidrio/SnO₂:F (PDF 00-024-1250), indicadas con una cruz roja. [2] La intensidad y definición de los picos del material son resultado de su alta cristalinidad. El análisis del factor de orientación preferencial (F) realizado sobre los picos de los planos cristalográficos del β -Ag₂Se, cuyos valores se presentan en la Tabla 4.5. El factor de orientación preferencial (F) es un parámetro cuantitativo que permite evaluar el grado de orientación cristalográfica predominante en un material policristalino, comparando las intensidades relativas de los picos de difracción experimentales con aquellas de una muestra en polvo con orientación

aleatoria. Este factor es esencial para determinar si existe un crecimiento direccional preferente de los cristales en la película delgada. Los resultados del cálculo del factor de orientación preferencial (F) para los picos del β -Ag₂Se, indican la ausencia de crecimiento preferencial, considerando que el crecimiento preferencial se manifiesta cuando $F_{(hkl)}$ alcanza valores cercanos o mayores a 0.5. [2] El tamaño de cristalito se determinó mediante la ecuación de Debye-Scherrer (sección 3.4.2), cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.6. Donde el tamaño promedio de grano es de 22.3 nm y el correspondiente a los picos más intensos (112) y (121) de 27.77 nm.

Tabla 4.5 Valores del factor de orientación preferencial $F(hkl)$ calculados para los planos cristalográficos principales de películas delgadas de β -Ag₂Se electrodepositadas a pH 1.15, demostrando ausencia de crecimiento preferencial. [2]

Factor de orientación cristalográfica										
Muestra	F₍₁₀₂₎	F₍₁₂₀₎	F₍₁₁₂₎	F₍₁₂₁₎	F₍₀₁₃₎	F₍₁₂₂₎	F₍₁₁₃₎	F₍₂₀₁₎	F₍₂₁₁₎	F₍₀₁₄₎
Ag ₂ Se $t_{\text{depósito}}=300\text{s}$	0.007	0.016	0.017	0.020	0.014	0.040	0.027	0.017	0.014	0.025

Tabla 4.6 Tamaño de cristalito calculado mediante la ecuación de Debye-Scherrer para películas delgadas de β -Ag₂Se. [2]

Tamaño de Cristalito										
Muestra	D₍₁₀₂₎ (nm)	D₍₁₂₀₎ (nm)	D₍₁₁₂₎ (nm)	D₍₁₂₁₎ (nm)	D₍₀₁₃₎ (nm)	D₍₁₂₂₎ (nm)	D₍₁₁₃₎ (nm)	D₍₂₀₁₎ (nm)	D₍₂₁₁₎ (nm)	D₍₀₁₄₎ (nm)
Ag ₂ Se $t_{\text{depósito}}=300\text{s}$	24.98	28.01	27.52	27.69	25.33	17.21	21.56	18.66	15.41	16.82

La caracterización morfológica de la superficie de la película delgada electrodepositada se realizó mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) usando el equipo ULTRA 55 de la marca Zeiss a una distancia de trabajo de 3.5 mm con un potencial de aceleración de 2 kV. Se obtuvieron imágenes FESEM con electrones secundarios con ampliaciones de 10,000X, y 100,000X (Figura 4.14(a) y 4.13(b), respectivamente), dichas micrografías revelan una película compacta y homogénea con morfología tipo coliflor. [2] En la Figura 4.14(c) y 4.13(d) se presentan imágenes de electrones retrodispersados obtenidas también a 10,000X y 100,000X, en las cuales puede observarse la homogeneidad del contraste, sugiriendo una uniformidad composicional entre Ag y Se.

El análisis de composición química por EDS se muestra en la Figura 4.15. Dicho análisis fue realizado a 7 keV, confirma la presencia exclusiva de Ag y Se, con composición promedio de 71.28% at. Ag y 28.71% at. Se, indicando una estequiometría rica en plata.[2]

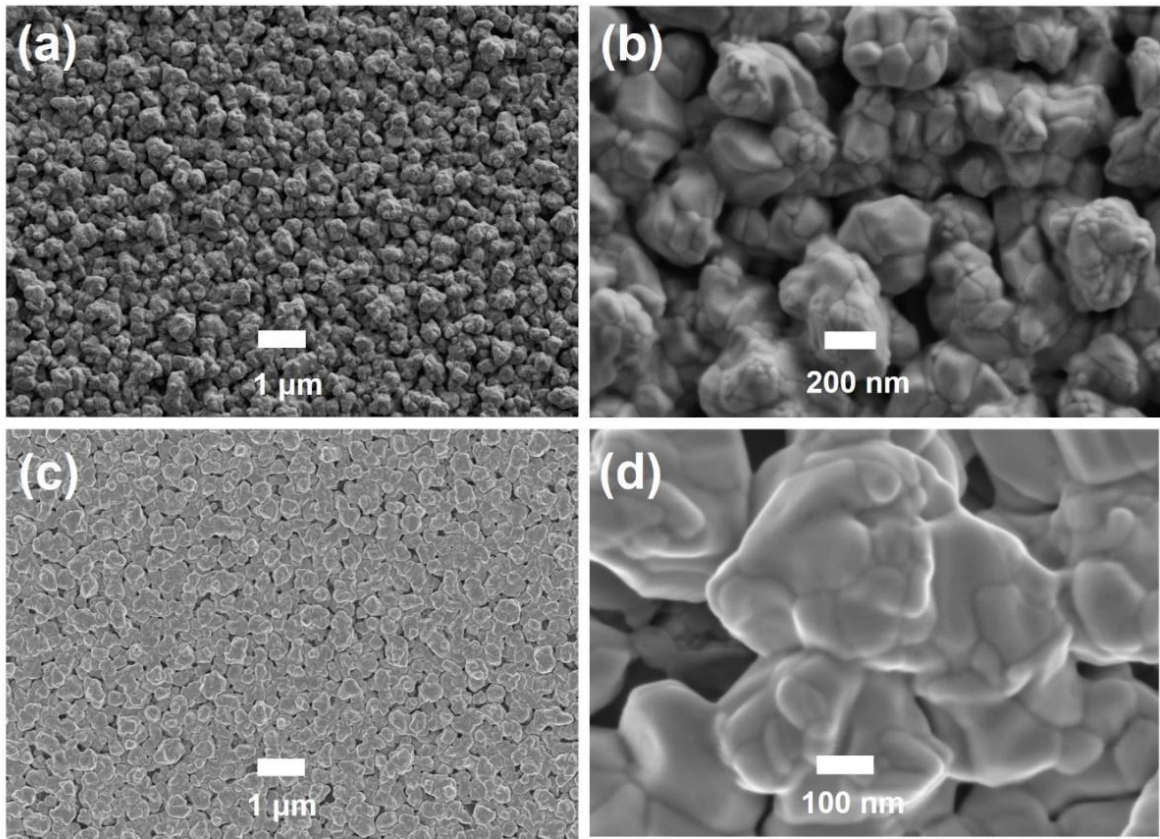


Figura 4.14 Imágenes de FESEM de películas delgadas de Ag_2Se con electrones secundarios (a) morfología tipo coliflor a una amplificación de 10,000X y (b) a 50,000X, imágenes de FESEM con electrones retrodispersados a una amplificación de (c) 10,000X y (d) 100,000X.[2]

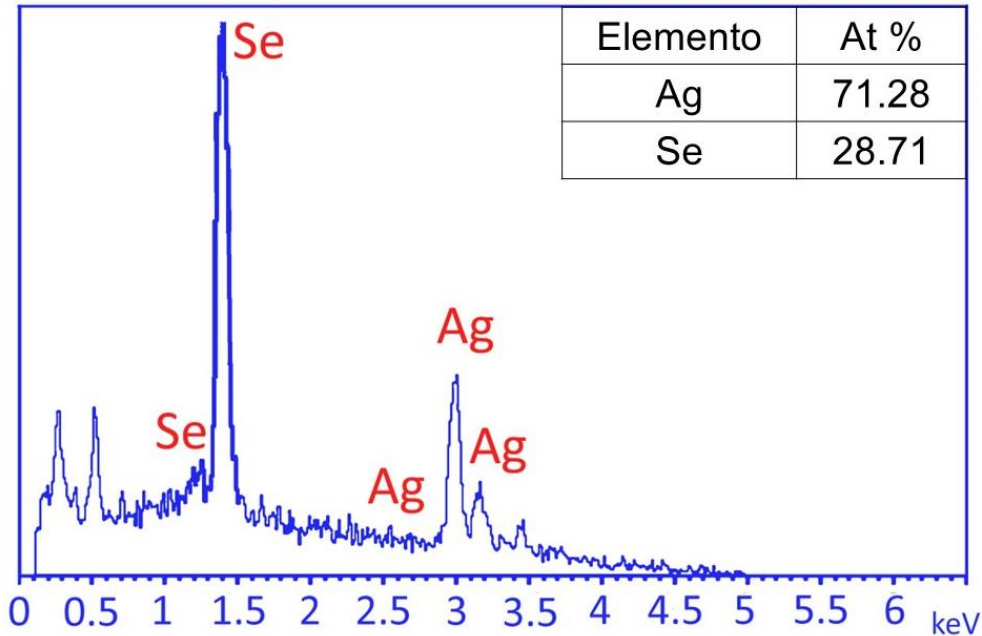


Figura 4.15 Espectro de composición química de una película delgada de $\text{Ag}_{2.14}\text{Se}_{0.86}$ obtenido por EDS medido a 7 keV. [2]

4.6.2 Ag: caracterización estructural y morfológica de películas delgadas de Ag

Los resultados de la caracterización morfológica para las películas delgadas de Ag sintetizadas a partir de la disolución de $\text{AgNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) se presentan en la Figura 4.16. Las imágenes de FESEM fueron obtenidas a 5000X de amplificación aplicando un potencial de aceleración de 5.0 kV tomadas a una distancia de trabajo 9.7 y 10.1 mm, respectivamente. De acuerdo con los resultados de FESEM, las imágenes exhiben una morfolología superficial caracterizada por partículas irregulares “rocosas” conectadas entre sí por filamentos, con protuberancias del tipo dendríticos, espaciadas entre sí por distancias superiores a $1 \mu\text{m}$, razón por la cual en la imagen se puede observar la superficie típica del sustrato de FTO al fondo y las estructuras de plata superpuestas sobre la superficie, ver Figura 4.16(a).

Por otro lado, la Figura 4.15(b), muestra una micrografía de una película delgada de Ag obtenida a partir de una disolución de $\text{AgNO}_3\text{-He}_2\text{SeO}_3$. La figura muestra una morfolología homogénea constituida por partículas tipo 'piedras' sobre el sustrato de vidrio/FTO, destacando la ausencia de las formaciones dendríticas típicamente observadas en depósitos electroquímicos de plata como los mostrados en la figura 4.15(a). Los insertos en ambas micrografías de FESEM muestran detalles morfológicos de cada tipo de crecimiento a una amplificación de 25,000X. El espectro de EDS muestra la composición química (Figura 4.16(c)), la cual confirma la presencia exclusiva de Ag (100% at) para la película mostrada en la Figura 4.16(b). Finalmente, en la Figura 4.16(d) se muestra el patrón de difracción de rayos X con incidencia a ángulo rasante (GIXRD), éste revela la presencia

de picos característicos en las posiciones angulares $2\theta = 38.15^\circ$, 44.35° , 64.5° y 77.5° , correspondientes a los planos de Miller (200), (220), (311) y (222), respectivamente, asociados a la fase cúbica de Ag (PDF 01-087-0719). La intensidad (alta) y definición de los picos (estrechos) indica una elevada cristalinidad de las películas delgadas. La determinación del tamaño de cristalito se realizó mediante la ecuación de Debye-Scherrer (sección 3.6.2.)

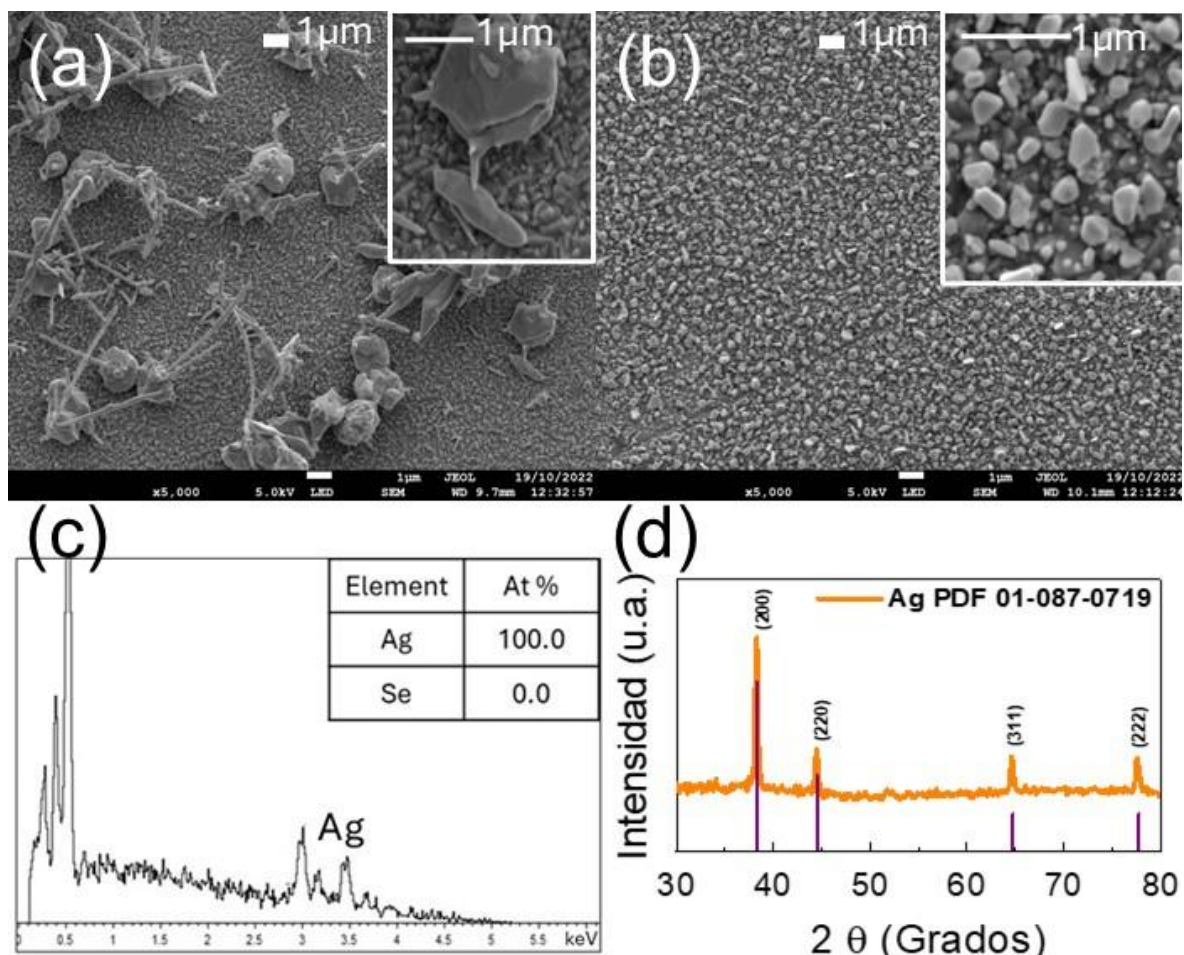


Figura 4.16 Imágenes FESEM de Ag (a) obtenida a partir de una disolución de $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$, (b) obtenida de una disolución de $\text{AgNO}_3\text{-H}_2\text{SeO}_3$ (c) espectro EDS y (d) patrón de GIXRD mostrando la fase cúbica $\alpha\text{-Ag}$. Insertos de (a) y (b) imágenes FESEM a 25,000X.

4.7 Resultados de propiedades ópticas de películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$

La caracterización de las propiedades ópticas de películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ se realizó mediante el análisis de un conjunto de dos espesores diferentes etiquetados como 300 nm y 1000 nm, nombre relacionado con el espesor real de las películas. Las mediciones de transmitancia óptica se realizaron en el rango de longitud de onda de 200 - 3300 nm, el espesor de la película se midió mediante perfilometría, y el valor de la banda de energía

prohibida para las películas delgadas de β -Ag₂Se se calculó utilizando el método de Tauc, basado en la relación que describe las transiciones ópticas de banda prohibida en semiconductores:[8]

$$(\alpha h\nu)^n = \alpha_0(h\nu - E_g) \quad (4.11)$$

donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia, y $n = 2$ para transiciones ópticas de banda de energía prohibida directa.[8]

El espectro de transmitancia y el cálculo de la banda prohibida para películas delgadas de β -Ag₂Se electrodepositadas se presenta en la Figura 4.17. La Figura 4.17(a) muestra el espectro de transmitancia de las películas delgadas de β -Ag₂Se donde se observa que la transmitancia incrementa a medida que el espesor de la película decrece dentro del rango de $600 \text{ nm} < \lambda < 1600 \text{ nm}$. Esta respuesta en la transmitancia óptica puede atribuirse a la capa intermedia (FTO/ β -Ag₂Se) formada durante las etapas iniciales del electrodepósito. Utilizando estos espectros de transmitancia se obtuvieron las gráficas de Tauc mostrada en la Figura 4.17(b) y 4.16(c), en ambas se obtuvo un valor de banda prohibida directa de $\sim 0.24 \text{ eV}$, mediante la extrapolación del eje de las ordenadas para ambas películas delgadas. Este valor obtenido está en concordancia con lo reportado por otros autores. [85], [86]

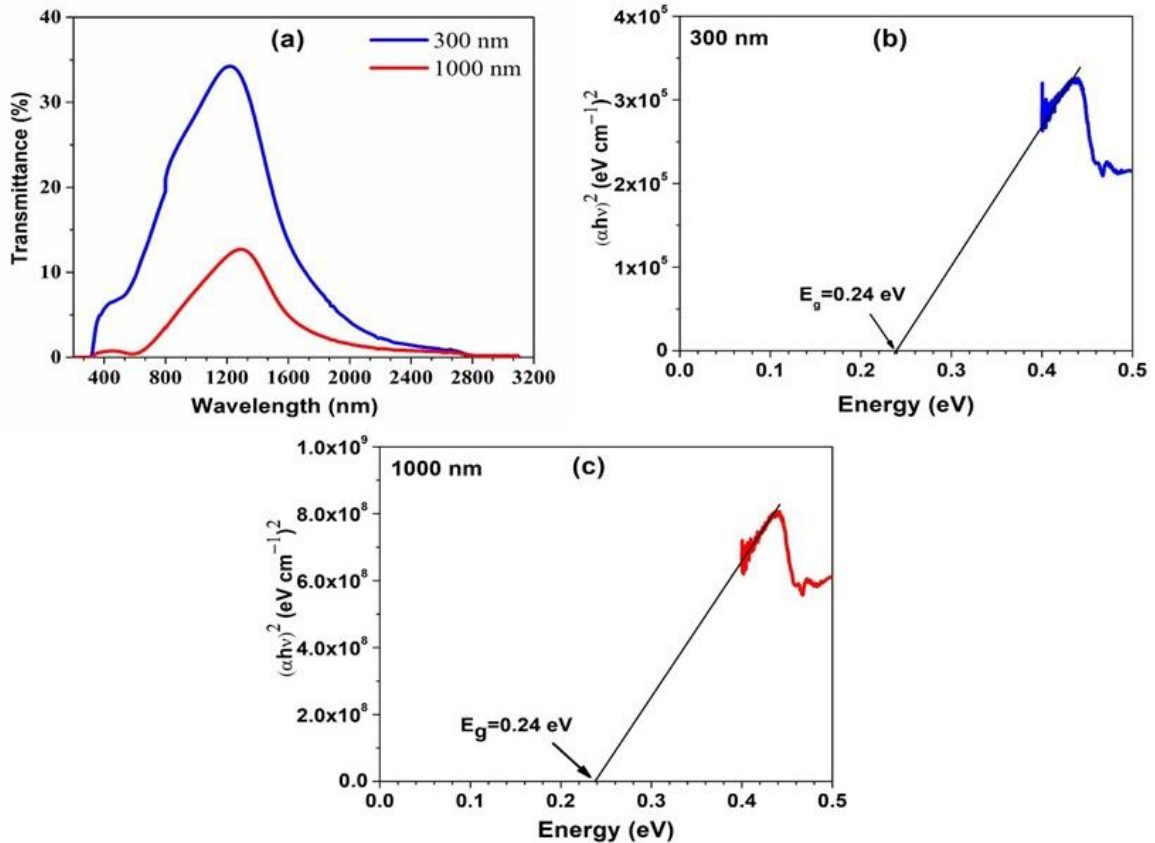


Figura 4.17 (a) Respuesta de transmitancia de películas delgadas de β -Ag₂Se de dos diferentes espesores; obtención del valor de banda de energía prohibida óptica para películas delgadas de β -Ag₂Se de espesor (b) 300 nm y (c) 1000 nm.[8]

Normalmente las gráficas de Tauc utilizada para determinar el valor de banda de energía prohibida son diferentes a las mostradas en la Figura 4.17(b) y 4.16(c), lo cierto es que, al tener un valor de banda estrecha de ~ 0.24 eV es necesario utilizar un sistema capaz de hacer mediciones de transmitancia en un rango de hasta 5200 nm por lo cual, podría decirse que la gráfica está incompleta ya que sólo se considera la medición hasta un valor de 3200 nm. Debido a esto, para sustentar el resultado obtenido previamente, el valor de la banda de energía prohibida fue determinada mediante espectroscopia elipsométrica.

4.7.1 Espectroscopia elipsométrica

La medición de las películas delgadas se realizó en ángulos elipsométricos (ψ and Δ) en el rango de 2 a 4 eV empleando un ángulo incidente de 70° (Figura 4.18). El grado de polarización que sufre la luz al interactuar con la película delgada está dado por ψ and Δ . El ajuste se realizó a los parámetros elipsométricos I_s e I_c , que son funciones de ψ y Δ donde $I_s = \sin 2\psi \sin \Delta$, $I_c = \sin 2\psi \cos \Delta$, e $I_c' = \cos 2\psi$, y la calidad del ajuste ($\chi^2 < 1$).[8] En la Figura 4.18(a) se presentan los espectros experimentales, donde los símbolos sólidos corresponden a Ψ y los símbolos huecos corresponden a Δ , mientras que el mejor ajuste

obtenido está representado por líneas negras sólidas, estos resultados fueron obtenidos del modelado de la estructura de *vidrio/FTO/FTO+β-Ag₂Se/β-Ag₂Se/rugosidad* para dos espesores diferentes (cuadrados/azul para 300 nm y triángulos/rojo para 1000 nm, respectivamente).

Tabla 4.7 “Valores obtenidos del mejor ajuste de los espectros de elipsometría para todas las muestras de películas de β-Ag₂Se. Se utilizaron tres osciladores Tauc-Lorentz para la capa de β-Ag₂Se.” [9]

parámetro	300 nm	1000 nm
$\epsilon_r(\infty)$	1.14±0.69	1.14±0.43
Espesor (nm)	310±8	1148±20
Rugosidad (nm)	1±0.6	0.89±0.43
E_{gTL} (eV)	0.24±0.21	0.24±0.19
A₁	15.22±6.09	13.60±4.51
E₁ (eV)	0.53±0.23	0.54±0.14
C₁	1.06±0.92	0.66±0.34
A₂	10.36±4.51	7.42±0.90
E₂ (eV)	6.33±0.81	9.59±0.71
C₂	3.37±1.29	4.45±1.26
A₃	12.11±2.78	6.31±0.71
E₃ (eV)	3.01±0.04	3.39±0.054
C₃	2.45±0.14	3.98±0.28
χ²	0.24	0.59

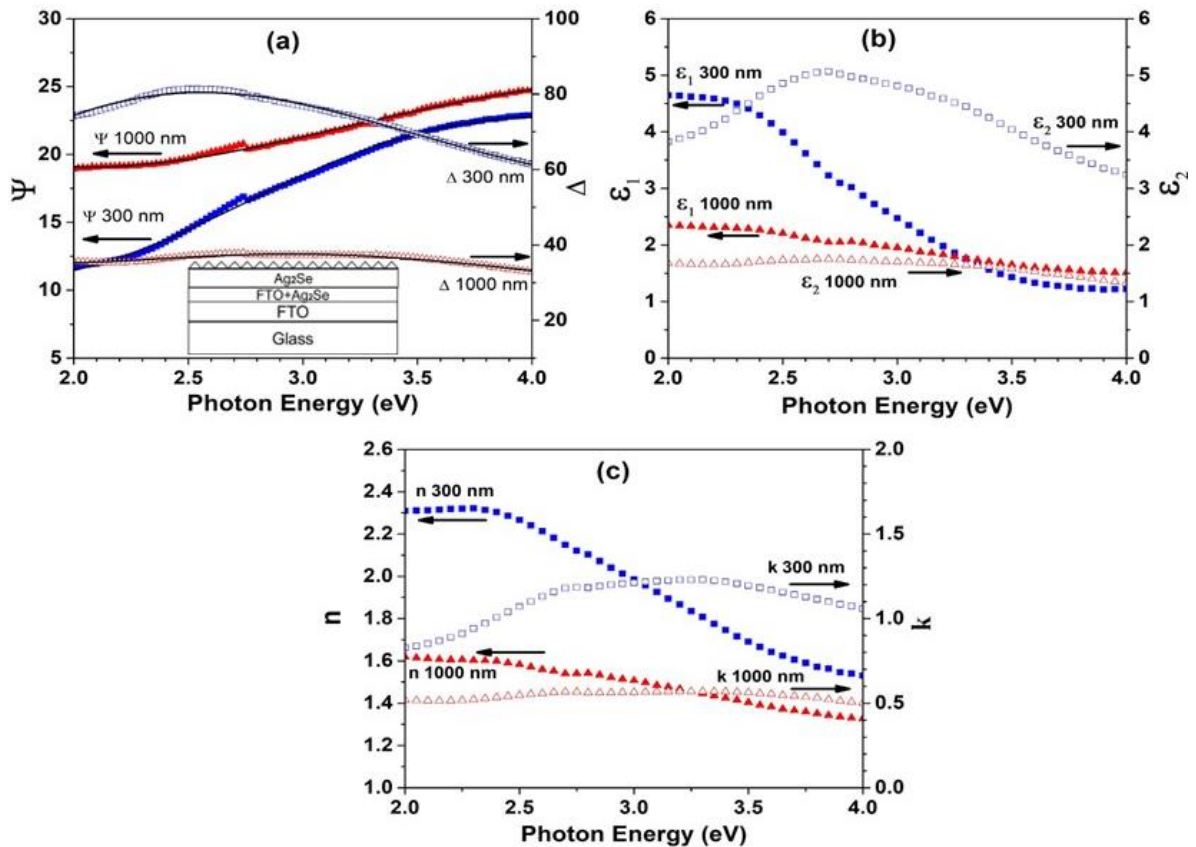


Figura 4.18 Caracterización elipsométrica de películas delgadas de β - Ag_2Se : a) Comparación entre datos experimentales (símbolos) y ajustes teóricos (líneas continuas) de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ , incluyendo en el inserto el modelo utilizado para la simulación sobre sustratos vidrio/FTO; b) Componentes real (ϵ_1) e imaginaria (ϵ_2) de la función dieléctrica compleja determinadas mediante el análisis elipsométrico; c) Parámetros ópticos: índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) derivados del análisis.[8]

4.8 Películas delgadas del compuesto β - $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$

Para desarrollar un material termoeléctrico eficiente es de vital importancia aumentar la conductividad eléctrica mientras se mantiene una baja conductividad térmica. El desarrollo de composites del tipo $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ parte del interés de formar películas delgadas termoeléctricas con una mejor conductividad eléctrica por la inclusión de plata policristalina en su estructura mientras mantienen y/o mejoran su coeficiente Seebeck, manteniendo una baja conductividad térmica.

4.8.1 Síntesis de β - Ag_2Se sobre sustratos de α - Ag

Como parte de este trabajo se planteó la hipótesis de que es posible depositar capas de β - Ag_2Se sobre capas de α - Ag y viceversa, para comprobar dicha hipótesis fue necesario hacer estudios de voltamperometría lineal correspondientes a las vecindades del pico de reducción establecidos para β - Ag_2Se y Ag respectivamente, se utilizó la técnica de

voltamperometría lineal para evitar los potenciales de oxidación que pudiesen afectar la morfología del sustrato. El estudio electroquímico se realizó sobre dos tipos de sustratos: películas de α -Ag (depositadas durante 120 s) sobre sustratos de vidrio/FTO para analizar la reducción de β -Ag₂Se en el intervalo de -200 a 200 mV, y películas de β -Ag₂Se (120 s) sobre sustratos de vidrio/FTO para estudiar la reducción de α -Ag entre 200 y 500 mV. Los voltamperogramas lineales, presentados en la Figura 4.19, revelan los picos de reducción característicos: β -Ag₂Se a aproximadamente 21 mV (Figura 4.19(a)) y α -Ag alrededor de 350 mV (Figura 4.19(b)).

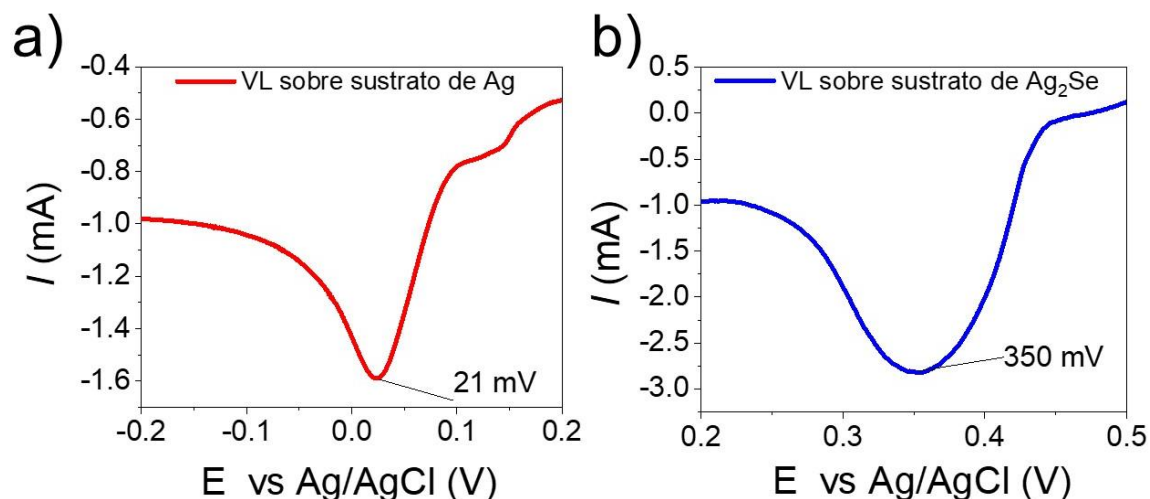


Figura 4.19 Voltamperogramas lineales para la síntesis de composites multicapa: (a) pico de reducción de β -Ag₂Se (21 mV) sobre α -Ag y (b) pico de reducción de α -Ag (350 mV) sobre β -Ag₂Se.

Los estudios de depósito de β -Ag₂Se sobre sustratos de α -Ag se realizaron inicialmente a un potencial de 20 mV, correspondiente al máximo del pico de reducción identificado mediante voltamperometría lineal.

La optimización de la síntesis del composito requirió un ajuste sistemático de los parámetros de depósito. Inicialmente, se estableció una relación temporal de depósito 1:1 entre ambas fases (120 segundos para cada capa). Sin embargo, las películas resultantes exhibieron una coloración azulada tenue, característico del β -Ag₂Se, indicando un espesor insuficiente. La modificación de la relación temporal a 1.5:1 tampoco proporcionó los resultados esperados, evidenciado por la presencia de regiones donde predominaba la coloración metálica característica de la plata subyacente. Considerando estas observaciones, se implementó una estrategia alternativa mediante la modificación del potencial, se estableció un sobrepotencial a -30 mV, valor que permanece dentro de la región activa del pico de reducción del β -Ag₂Se. Esta modificación del potencial busca aumentar la cinética de depósito manteniendo la selectividad del proceso.

En la Figura 4.20(a) se presenta el espectro XRD en configuración Bragg-Brentano revela la presencia simultánea de picos característicos correspondientes a β -Ag₂Se, α -Ag y

el SnO₂:F relativo al sustrato de vidrio/FTO, el estudio se realizó en el intervalo de $2\theta = 20 - 80^\circ$, confirmando que es posible depositar β -Ag₂Se sobre una película de α -Ag.

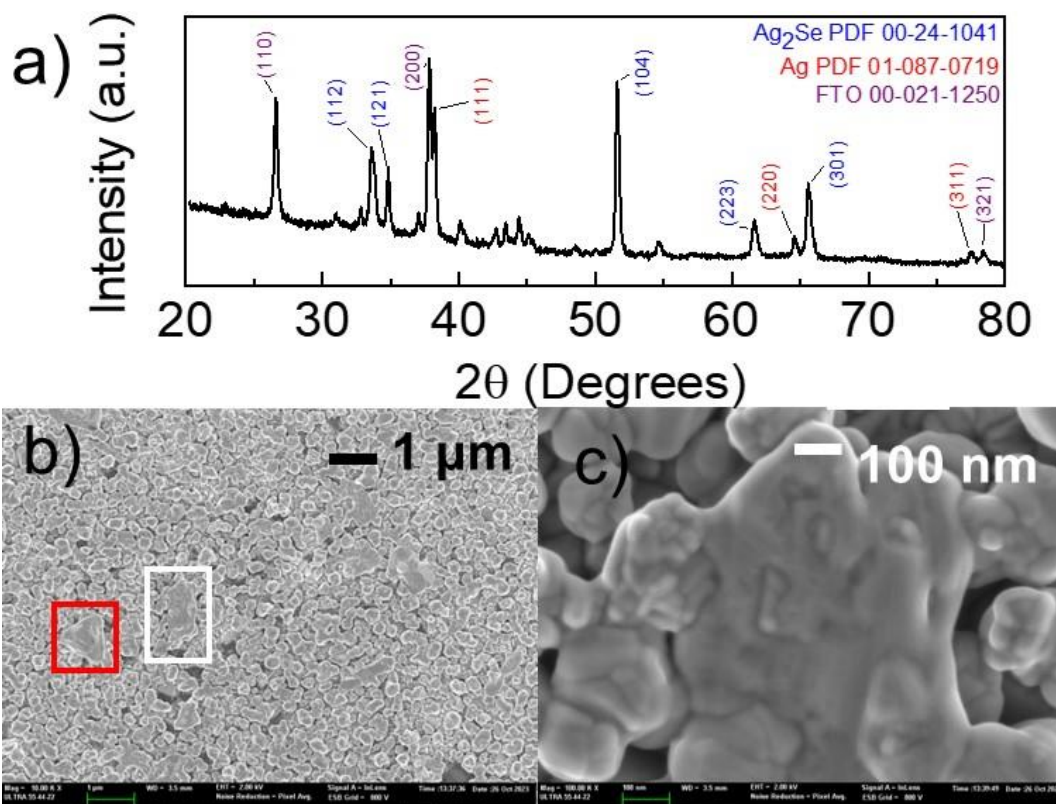


Figura 4.20 Caracterización cristalina y morfología del depósito de β -Ag₂Se sobre α -Ag: (a) difractograma en configuración Bragg-Brentano mostrando las fases presentes, (b) micrografía FESEM evidenciando tres tipos de morfología (recuadro rojo α -Ag y el recuadro blanco β -Ag₂Se), (c) micrografía FESEM a 100,000x de la estructura del recuadro blanco, crecimiento de β -Ag₂Se sobre grano de α -Ag.

En la Figura 4.20(b) y 4.20(c) se muestran micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM Ultra 55 Zeiss, operando a 2.00 kV), donde es posible distinguir tres tipos distintivos de microestructuras: la mayor parte de la película delgada está constituida por granos finos con morfología híbrida que, aunque reminiscente de β -Ag₂Se, difiere de la típica estructura tipo coliflor. Adicionalmente, se observan formaciones características de α -Ag, (destacadas en el recuadro rojo, Figura 4.20(b)), así como estructuras compuestas, señaladas en el recuadro blanco y detallada en la Figura 4.20(c), que sugieren el crecimiento epitaxial de β -Ag₂Se utilizando los granos de α -Ag como sustrato preferencial para su nucleación y desarrollo.

4.8.2 Síntesis de α -Ag sobre sustratos de β -Ag₂Se

La siguiente etapa de la investigación se centró en la síntesis de α -Ag sobre películas delgadas de β -Ag₂Se. El proceso se realizó sobre una película base de β -Ag₂Se de

aproximadamente 500 nm, depositada durante 150 s, seleccionando estas condiciones para garantizar un sustrato uniforme, compacto y homogéneo. El depósito subsecuente de α -Ag se efectuó a un potencial de 275 mV durante 300 s, el potencial fue seleccionado tomando en cuenta los resultados del depósito de β -Ag₂Se sobre α -Ag. La película delgada obtenida resultado del depósito, exhibió una coloración blanca y uniforme. Para averiguar si la hipótesis del crecimiento de α -Ag sobre el sustrato de β -Ag₂Se es correcta se realizó la caracterización sus propiedades estructurales y morfológicas, se realizó un análisis sistemático mediante técnicas complementarias.

La caracterización estructural mediante difracción de rayos X en configuración Bragg-Brentano (Figura 4.21(a)) confirma la coexistencia de picos característicos de β -Ag₂Se y α -Ag, además de los picos correspondientes al sustrato de vidrio/FTO. El análisis morfológico se realizó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo utilizando un FESEM Ultra 55 Zeiss, operando a 2.0 kV con una distancia de trabajo de 3.5 mm. Las micrografías obtenidas (Figura 4.21(b)) revelan la formación de granos de α -Ag policristalina sobre una matriz uniforme de partículas tipo coliflor características de β -Ag₂Se. Un acercamiento detallado de la estructura (Figura 4.21(c)) muestra la coexistencia de ambas morfologías: granos de α -Ag (derecha) sobre el sustrato de β -Ag₂Se con morfología tipo coliflor.

La caracterización se complementó mediante microscopía FIB-SEM empleando un microscopio FESEM Auriga Compact Zeiss, operando a 2.00 kV con una distancia de trabajo de 5.00 mm. La imagen obtenida a 54° (Figura 4.21(d)) muestra la disposición de los granos de α -Ag sobre la película de β -Ag₂Se. El corte de sección transversal, realizado mediante una trinchera de 5 μ m (Figura 4.21(e)), revela la estructura estratificada del sistema: una capa base de de vidrio/FTO (500 nm) sobre la cual se soporta la película de β -Ag₂Se con inclusiones de α -Ag que han utilizado el seleniuro como sustrato para su nucleación y crecimiento.

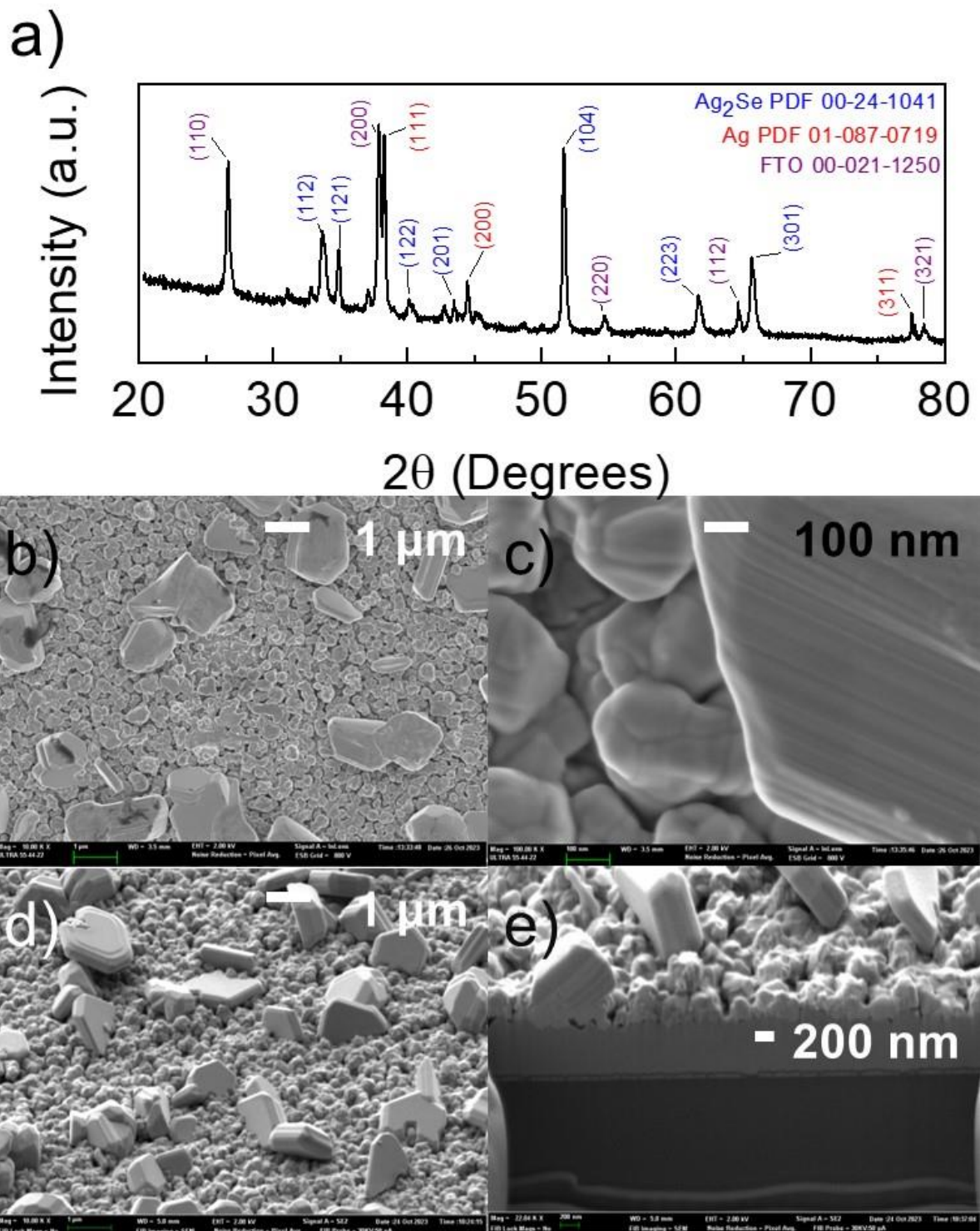


Figura 4.21 Caracterización XRD y morfología (FESEM) del depósito de α -Ag sobre β -Ag₂Se: (a) patrón XRD, (b-c) micrografías FESEM evidenciando el crecimiento de α -Ag sobre β -Ag₂Se (d) imagen FIB-SEM Auriga a 54° y (e) trinchera FIB de 5 μ m mostrando la estructura multicapa.

4.8.3 Síntesis de multicapas β -Ag₂Se/ α -Ag

Basados en los estudios previos, se implementó una estrategia de depósito secuencial multicapa, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 4.22(a). El protocolo consistió en un depósito inicial de β -Ag₂Se durante 60 segundos sobre sustrato vidrio/FTO, seguido por ciclos alternados de α -Ag (120 segundos, 275 mV) y β -Ag₂Se (30 segundos, -30 mV). Posteriormente la película delgada obtenida se caracterizó mediante estudios de difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD) que se realizaron a diferentes ángulos (5°, 10°, 15°, 20° y 30°) utilizando el difractómetro Rigaku Ultima IV y con paso angular de 0.02°. Los patrones resultantes, mostrados en la Figura 4.22(b), presentan la siguiente evolución angular: a ángulos bajos sólo son observables las reflexiones de α -Ag, mientras que al incrementar el ángulo de incidencia emergen progresivamente los picos característicos de β -Ag₂Se, indicando una estructura de multicapas.

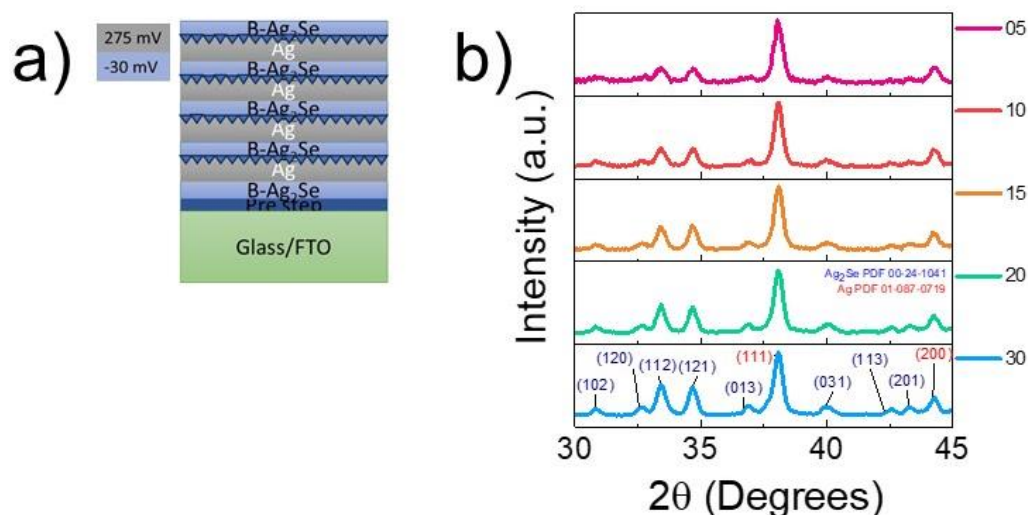


Figura 4.22 a) Diagrama esquemático de depósito secuencial de β -Ag₂Se sobre α -Ag y b) Estudio GIXRD a múltiples ángulos de incidencia.

Se procedió a realizar la caracterización morfológica mediante microscopía FESEM (Ultra 55 Zeiss, 2 kV, distancia de trabajo 3.6 mm) la cual se presenta en la Figura 4.23 con ampliificaciones de 10,000X, 50,000X y 100,000X, respectivamente. La Figura 4.23(a) muestra una superficie compacta con granos tipo roca y textura rugosa similar a β -Ag₂Se. La Figura 4.23(b) ilustra crecimientos granulares con dimensiones inferiores a 200 nm sobre la estructura principal de grano. La Figura 4.23(c) presenta en detalle la superficie de un grano donde se observa el crecimiento característico de β -Ag₂Se sobre un sustrato que, basados en el análisis GIXRD y su morfología característica, corresponde a α -Ag. La caracterización se complementó mediante análisis FIB-SEM (Auriga COMPACT, 2 kV, distancia de trabajo 5 mm). La Figura 4.23(d) muestra una micrografía de una trinchera de 5 μ m por lado a una

amplificación de 17,000X, mientras que la Figura 4.23(e) muestra la misma imagen a 35,000X, la cual exhibe la estructura de multicapas del sistema, observándose desde la base hacia la superficie: el sustrato de vidrio (región oscura), la capa de FTO y el depósito secuencial. La Figura 4.23(f) muestra la misma sección transversal analizada mediante un mapa de colores basado en intensidad de contraste, donde las regiones azules corresponden a zonas menos conductoras y más profundas, las verdes a zonas de transición, y las rojas a regiones superficiales. Esta visualización permite identificar en la región verde estructuras con morfología característica de α -Ag, lo que sugiere el encapsulamiento de granos de α -Ag en la matriz de β -Ag₂Se.

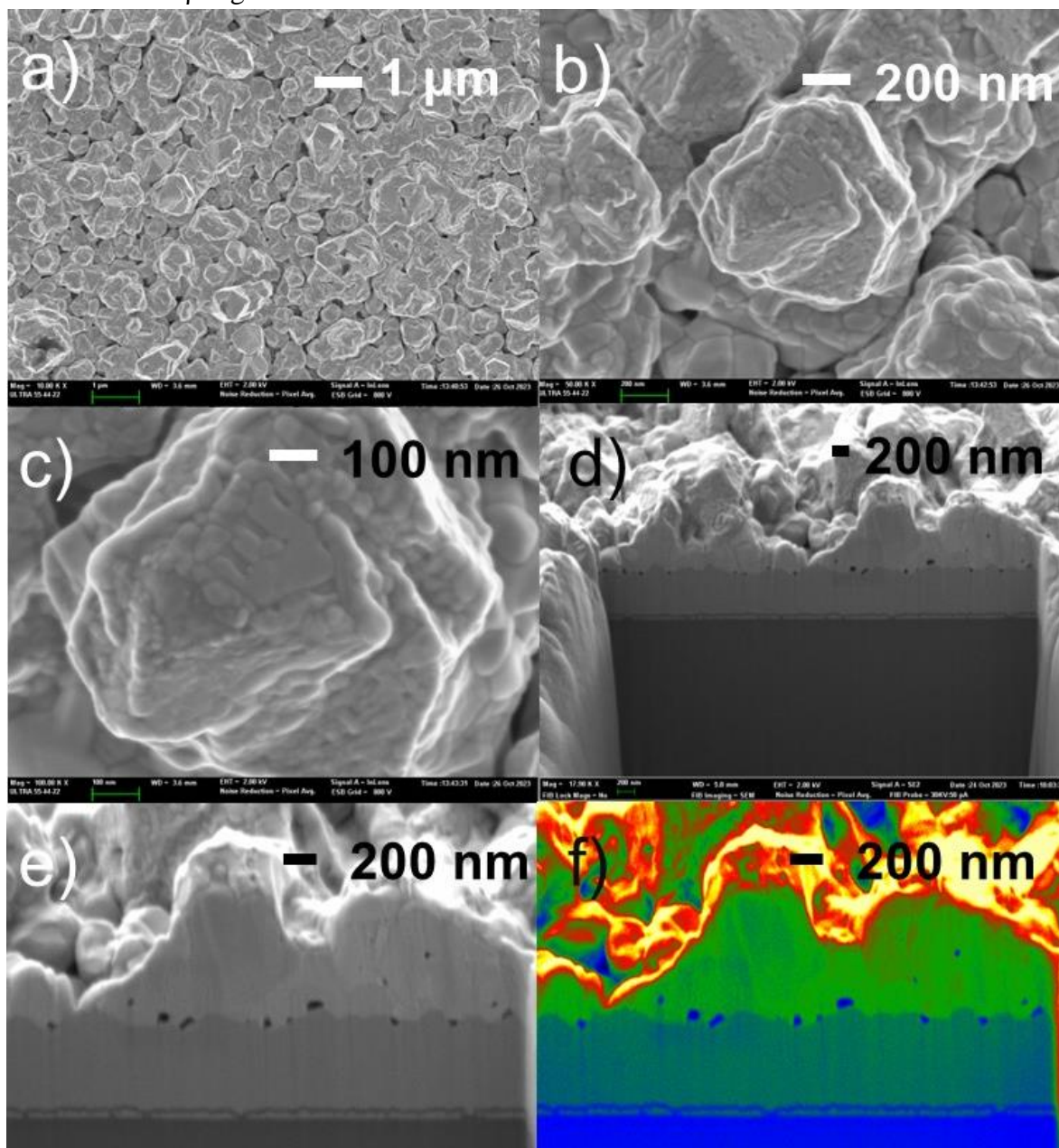


Figura 4.23 Caracterización morfología del depósito secuencial de β -Ag₂Se sobre α -Ag micrográficas FESEM: a) 10,000X, b) 50,000X y c) 100,000X. Micrográficas FIB-SEM: d) trinchera de 5 μ m, e)

acercamiento a 35,000X donde se muestra la estratificación f) estratificación segmentada por mapa de colores basado en intensidad de contraste.

4.8.4 Composito β -Ag₂Se/ α -Ag

Con el objetivo de mejorar las propiedades morfológicas y estructurales del material, se modificó la estrategia de depósito secuencial. Esta modificación se fundamentó en dos aspectos principales: la necesidad de obtener una morfología más compacta y homogénea con mayor regularidad superficial. La nueva estrategia consistió en ajustar la relación temporal de los depósitos secuenciales. A diferencia del protocolo anterior, donde se empleaba una relación 3:1 favoreciendo el depósito de α -Ag, se implementó una relación 1:1.5, basada en los resultados obtenidos en el depósito descrito en la sección 4.8.1. El proceso inició con un depósito inicial de β -Ag₂Se durante 15 segundos, seguido por ciclos dobles con tiempos de depósito de 10 segundos para α -Ag (275 mV) y 15 segundos para β -Ag₂Se (-30 mV). El tiempo total de depósito se mantuvo en aproximadamente 11 minutos, similar al empleado en la sección 4.7.1.

La implementación del protocolo de depósito se realizó mediante la herramienta GAMRY Framework llamado GAMRY sequence Wizard que cuenta con la opción de programar en alto nivel secuencias de depósito. La secuencia programada consistió en dos etapas principales: un depósito inicial por cronocoulometría de β -Ag₂Se durante 15 segundos sobre el sustrato de vidrio/FTO, seguido por un bucle de 20 ciclos dobles. Cada ciclo doble comprendía un depósito de α -Ag (10 segundos, 275 mV) seguido de un depósito de β -Ag₂Se (15 segundos, -30 mV), como se ilustra en la Figura 4.24.

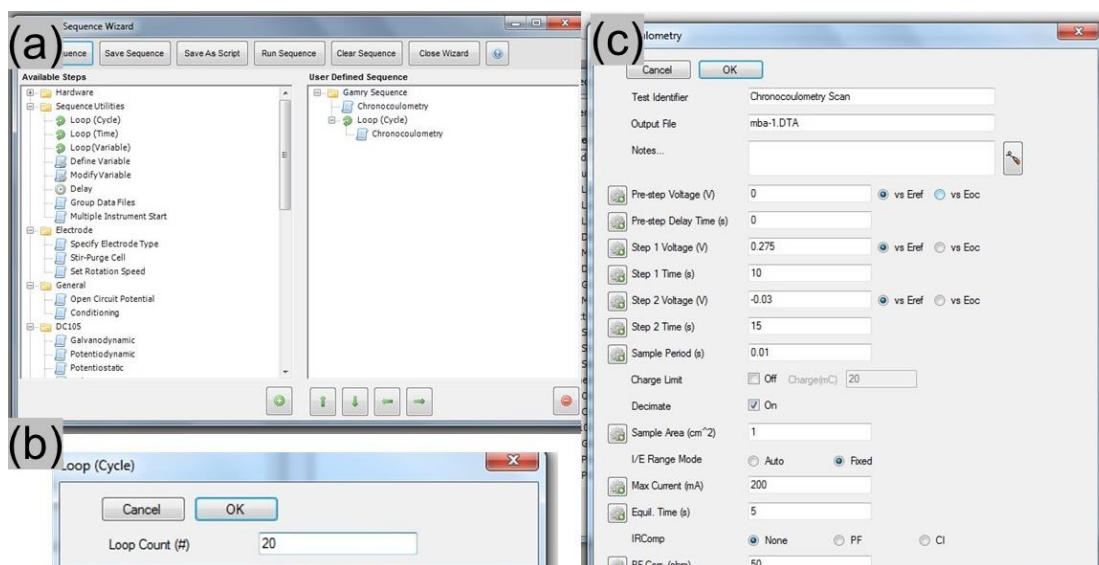


Figura 4.24 Implementación del protocolo de depósito secuencial en GAMRY Framework: (a) Ventana principal del Sequence Wizard mostrando la programación del proceso, (b) Configuración del bucle iterativo para 20 ciclos y (c) Definición de los parámetros electroquímicos para la secuencia α -Ag/ β -Ag₂Se.

Las películas resultantes de este procedimiento presentan una coloración azul uniforme homogénea y especular hoy además para tener conocimiento de cómo se llevaba a cabo el depósito del α -Ag se realizó un depósito, pero el último ciclo solamente se depositó plata y se obtuvieron películas delgadas de color plateadas muy similares a la plata metálica. Se decidió proceder con la caracterización experimental de las películas resultantes de esta metodología. Se prepararon dos películas delgadas variando el número de ciclos de depósito: de 20 y 25 ciclos. La caracterización estructural del compuesto β -Ag₂Se/ α -Ag mediante GIXRD se presenta en la Figura 4.25. Los patrones de difracción a ángulos de incidencia de 5° y 15° se muestran en la Figura 4.25(a) para el compuesto β -Ag₂Se/ α -Ag de 20 ciclos y en Figura 4.25(b) para el compuesto β -Ag₂Se/ α -Ag de 25 ciclos, respectivamente. Los resultados revelan una correlación directa entre el número de ciclos de depósito y la intensidad de los picos característicos de β -Ag₂Se, observándose un incremento progresivo en la intensidad de estas reflexiones conforme aumenta el número de ciclos.

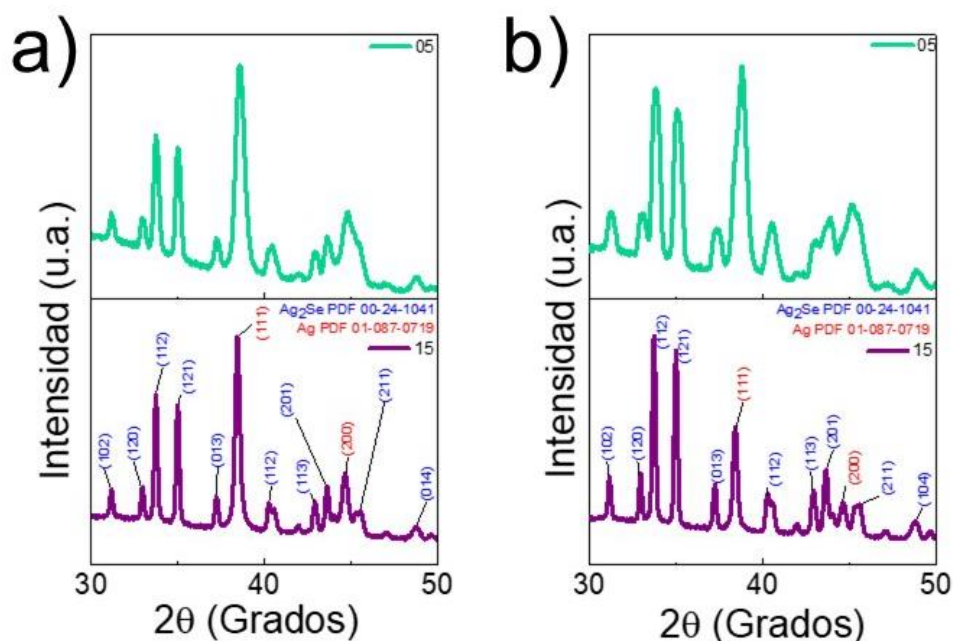


Figura 4.25 Caracterización estructural del compuesto β -Ag₂Se/ α -Ag mediante GIXRD de películas delgadas depositadas con: (a) 20 ciclos y (b) 25 ciclos, medidas a ángulos de incidencia de 5° y 15°.

Para el compuesto β -Ag₂Se/ α -Ag de 20 ciclos de depósito también se realizó un análisis de composición química por EDS y microscopía FESEM. El estudio de composición química por EDS se realizó sobre un área superior a 60 μm^2 , mostrando un depósito uniforme, con excepción de algunas cavidades atribuibles a defectos en el sustrato vidrio/FTO, ver Figura 4.26(a). Como puede observarse en esta figura, el compuesto β -Ag₂Se/ α -Ag presenta una morfología compacta y homogénea, con regiones de contraste variable (oscuras) que podrían indicar zonas con mayor concentración atómica de selenio. El análisis EDS determinó una composición promedio de 69.41% at. Ag y 30.49% at. Se, cuyo espectro característico se muestra en el inserto de la Figura 4.26(a), exhibiendo las señales características de Ag y Se. Las micrografías FESEM del compuesto β -Ag₂Se/ α -Ag fueron obtenidas mediante el

microscopio JSM-7800F, (5 kV; $d_t= 11.6$ mm). La Figura 4.26(b) (5000x) revela una morfología compacta y uniforme con formaciones tipo coliflor similares a las características de la película delgada de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ electrodepositada. La micrografía de la Figura 4.26(c) tomada a una amplificación de 25,000x, muestra que estas formaciones presentan caras planas, a diferencia de los bordes redondeados observados en las películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ electrodepositado y reportado en la sección 4.4. Esta morfología sugiere que el $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ utilizó los granos de $\alpha\text{-Ag}$ como sustrato de crecimiento. Adicionalmente, la ausencia de huecos entre fronteras de grano indica que estos composites de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}/\alpha\text{-Ag}$ poseen una estructura más compacta que las películas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ electrodepositadas convencionalmente.

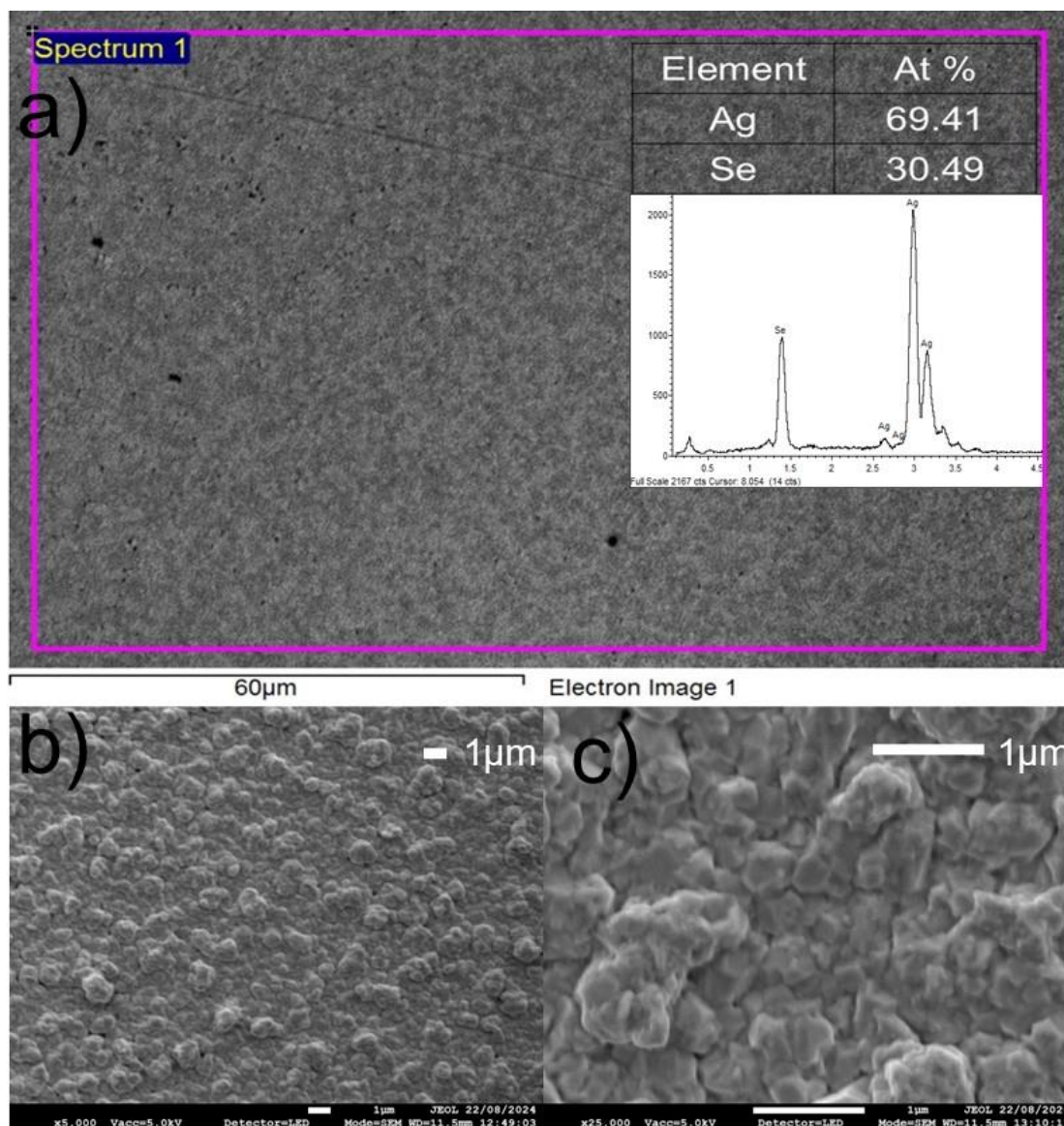


Figura 4.26 Caracterización composicional y morfológica de la película delgada de 20 ciclos: (a) Análisis EDS mostrando el mapeo elemental y espectro característico (inserto), (b) Micrografía FESEM a 5,000X mostrando la morfología superficial y (c) Micrografía FESEM a 25,000X revelando el detalle de las estructuras tipo coliflor con caras planas.

4.8.5 Composito β -Ag₂Se/ α -Ag tipo sándwich

El diseño de este composito se fundamentó en la estrategia de generar β -Ag₂Se rico en selenio, el cual, según la evidencia experimental, presenta un coeficiente Seebeck superior al β -Ag_{2-x}Se_{1+x} convencional y al Ag₂Se rico en plata. El objetivo fue desarrollar una película delgada con incrustaciones de plata en forma de nodos que mejoraran la conductividad eléctrica mientras el β -Ag_{2-x}Se_{1+x} limitaba la conductividad térmica, concepto que se había intentado implementar previamente con la solución electrolítica utilizada anteriormente sin éxito.

Para alcanzar estos objetivos, se modificó la relación de concentración molar entre las sales de selenio y plata, estableciendo una proporción 1:1.333 mediante el uso de 10 mM de AgNO₃ y 7.5 mM de H₂SeO₃. La Figura 4.27 muestra los picos resultantes de una voltametría lineal, indicando los potenciales de reducción característicos. Tras validar la presencia de estos picos, se realizó un estudio sistemático de barrido de potenciales para evaluar la calidad de los compositos de β -Ag₂Se/ α -Ag tipo sándwich obtenidos a diferentes potenciales dentro de la ventana electroquímica de depósito, es decir, entre el pico de reducción de β -Ag₂Se y α -Ag. Este estudio abarcó los potenciales de -30, 100, 150, 200 y 275 mV. Los compositos resultantes mostraron características distintivas: aquellos depositados a potenciales más negativos presentaron un color azul más claro que sus contrapartes ricas en plata, con un acabado espejo superior, mientras que a 275 mV vs. Ag/AgCl se obtuvo un característico color gris plata acabado especular. La caracterización morfológica y composicional se realizó mediante microscopía FESEM y EDS a 1,000X ampliificaciones.

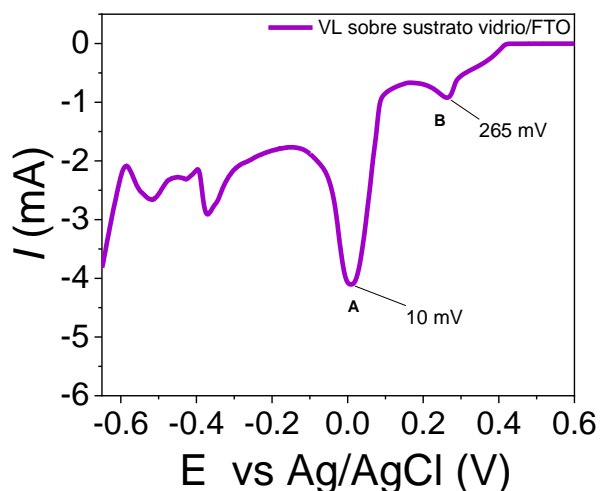


Figura 4.27 Caracterización electroquímica mediante voltametría lineal de la solución enriquecida en selenio para la síntesis del compósito β -Ag₂Se/ α -Ag tipo sándwich.

En la Figura 4.28(a) se puede apreciar la morfología de una película delgada depositada a -30 mV con una ampliificación de 10,000X, donde se observa una morfología con granos característicos tipo coliflor, pero con un acabado en cara plana normal a la superficie, con

una estequiometría de $\text{Ag}_{1.87}\text{Se}_{1.13}$. En la Figura 4.28(b) se observa la morfología correspondiente de una película depositada a 100 mV vs. Ag/AgCl, que presenta granos más grandes y tienen una formación de coliflor más marcada, pero con terminación de caras planas al igual que su contraparte de -30 mV vs. Ag/AgCl, esta película delgada presenta una estequiometría de $\text{Ag}_{1.9}\text{Se}_{1.1}$. En la Figura 4.28(c), correspondiente a una película depositada a 150 mV vs. Ag/AgCl, se muestran formaciones híbridas compactas entre tipo roca y tipo coliflor que presenta una estequiometría de $\text{Ag}_{1.94}\text{Se}_{1.06}$. En la Figura 4.28(d), se muestra la imagen de FESEM correspondiente al depósito de una película a 200 mV vs. Ag/AgCl, la cual muestra una morfología muy similar a la micrografía de la Figura 4.28(c), solamente que presenta un contraste más brillante en la imagen debido a su composición química, ya que presenta una estequiometría rica en plata de $\text{Ag}_{2.62}\text{Se}_{0.38}$. En la Figura 4.28(e) se muestra una micrografía de una película depositada a 275 mV vs Ag/AgCl, en esta imagen se observan granos de α -Ag con morfología de roca con una distribución homogénea y con un tamaño de grano muy similar entre ellos; los estudios EDS revelan una composición química del 100% de plata.

Se realizó una prueba de depósito de α -Ag durante 60 minutos sobre un sustrato de β - $\text{Ag}_{1.87}\text{Se}_{1.13}$, como se muestra en la Figura 4.29(a), donde se observa que los crecimientos de plata ocurren de manera nodal formando círculos distribuidos uniformemente a lo largo de la superficie, evidenciando un crecimiento ideal para el tipo de compuesto propuesto. Este tiempo prolongado de depósito se estableció para comprender el mecanismo de nucleación y crecimiento de α -Ag sobre la superficie enriquecida en selenio, permitiendo visualizar claramente la distribución espacial de los nodos de plata y su evolución morfológica. Se observó también que la tasa de crecimiento de α -Ag sobre β - Ag_2Se enriquecido en selenio era más lenta que sobre el sustrato FTO.

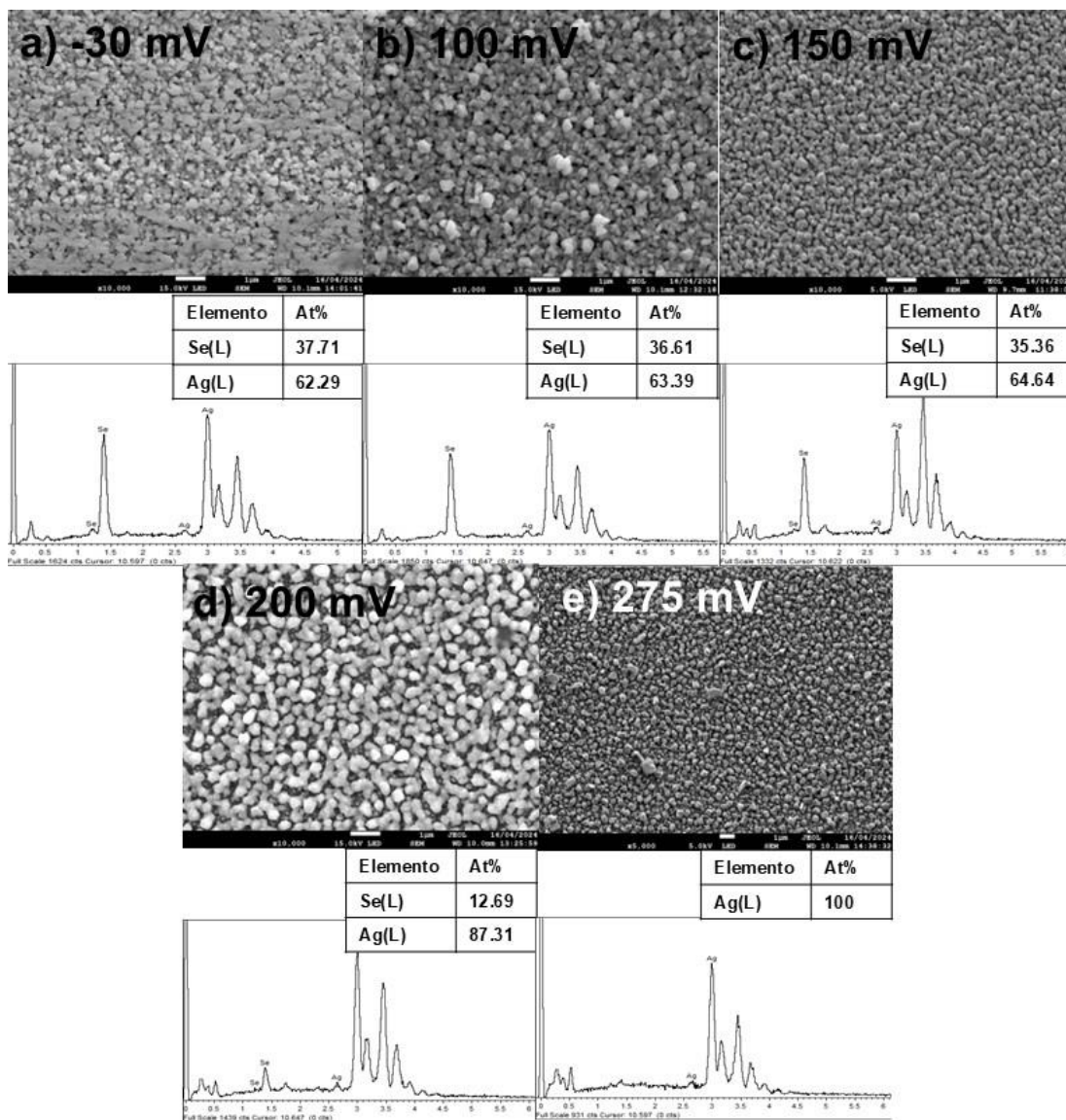


Figura 4.28 Evolución morfológica y composicional de las películas delgadas del estudio de barrido de potenciales en la ventana de electrodeposición de la solución enriquecida en sales de Se: Micrográficas FESEM a diferentes potenciales (a) -30 mV ($\text{Ag}_{1.87}\text{Se}_{1.13}$), (b) 100 mV ($\text{Ag}_{1.9}\text{Se}_{1.1}$), (c) 150 mV ($\text{Ag}_{1.94}\text{Se}_{1.06}$), (d) 200 mV ($\text{Ag}_{2.62}\text{Se}_{0.38}$) y (e) 275 mV ($\alpha\text{-Ag}$).

Basándose en estas observaciones, y considerando que un tiempo menor de depósito produciría nodos de plata más pequeños y mejor distribuidos, se diseñó un protocolo de depósito consistente en tres etapas: un depósito inicial de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ enriquecido en selenio durante 180 segundos a -30 mV, seguido por un depósito de $\alpha\text{-Ag}$ durante 300 segundos a 275 mV, y finalmente un recubrimiento de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ durante 180 segundos a -30 mV, todos los potenciales aplicados son vs. Ag/AgCl. Este proceso resultó en una película compacta con un espesor de 550 nanómetros, como se muestra en la Figura 4.29(b). Esta estructura tipo sándwich, con nodos de plata controlados y capas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ enriquecido en selenio,

representa la culminación del diseño propuesto inicialmente para obtener un compuesto con propiedades termoeléctricas mejoradas.

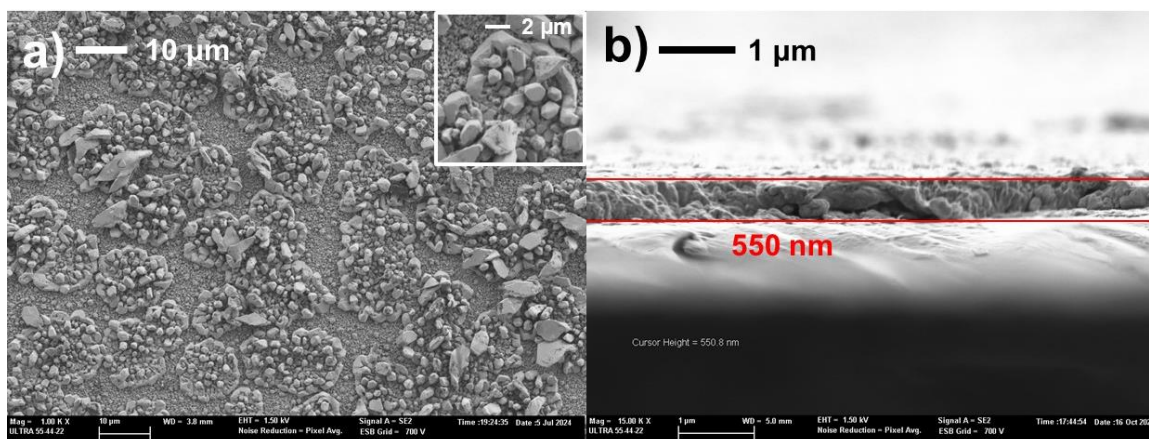


Figura 4.29 Caracterización morfológica del crecimiento de α -Ag sobre $\text{Ag}_{1.87}\text{Se}_{1.13}$: (a) Micrografía FESEM superficial a 1,000X mostrando la distribución nodal de α -Ag (inserto: amplificación a 4,000 \times) y (b) Sección transversal a 15,000X de la estructura tipo sándwich resultante.

4.9 Transferencia de sustrato

Como parte de los estudios de las películas delgadas de β - Ag_2Se y del compuesto de β - $\text{Ag}_2\text{Se}/\alpha$ -Ag, se desarrolló un procedimiento de transferencia de película. Este proceso se realizó posterior al depósito de las películas delgadas para su caracterización termoeléctrica. La metodología consistió en asegurar la muestra mediante cinta adhesiva, seguido por la aplicación de una capa uniforme de adhesivo de Etil Cianoacrilato (Resistol 911 Líquido) sobre la superficie del material depositado. La estructura se completó colocando un portaobjetos de vidrio en la parte superior, generando una estructura tipo sándwich. El protocolo de adhesión requirió una presión manual inicial de 20 segundos, seguida de una carga estática de 10 kg durante 3 minutos. Finalizado este periodo, se procedió a la remoción mecánica de la película del sustrato conductor vidrio/FTO, logrando así su transferencia exitosa a un sustrato dieléctrico, como se ilustra en la Figura 4.30. Las imágenes fotográficas de la Figura 4.30 muestran la película de β - Ag_2Se electrodepositada sobre el sustrato vidrio/FTO, el proceso de desprendimiento y su transferencia exitosa al portaobjetos de vidrio, evidenciando que las películas transferidas mantienen una alta uniformidad comparable a las películas electrodepositadas. Es importante mencionar que, debido a la naturaleza mecánica del proceso de transferencia, ocasionalmente pueden generarse algunos vacíos en la película. Sin embargo, mediante una cuidadosa aplicación de la presión mecánica y el proceso de desprendimiento, se logró obtener películas uniformes sobre el sustrato de vidrio. Las películas que presentaron fracturas, defectos o transferencia no uniforme fueron descartadas y no se continuó con su caracterización. Cabe destacar que este proceso de transferencia, además de ser relativamente simple, representa un método de bajo costo (<\$40 MXN por 2 g de adhesivo) y versátil, permitiendo la transferencia a diversos sustratos no conductores como vidrio o poliamida

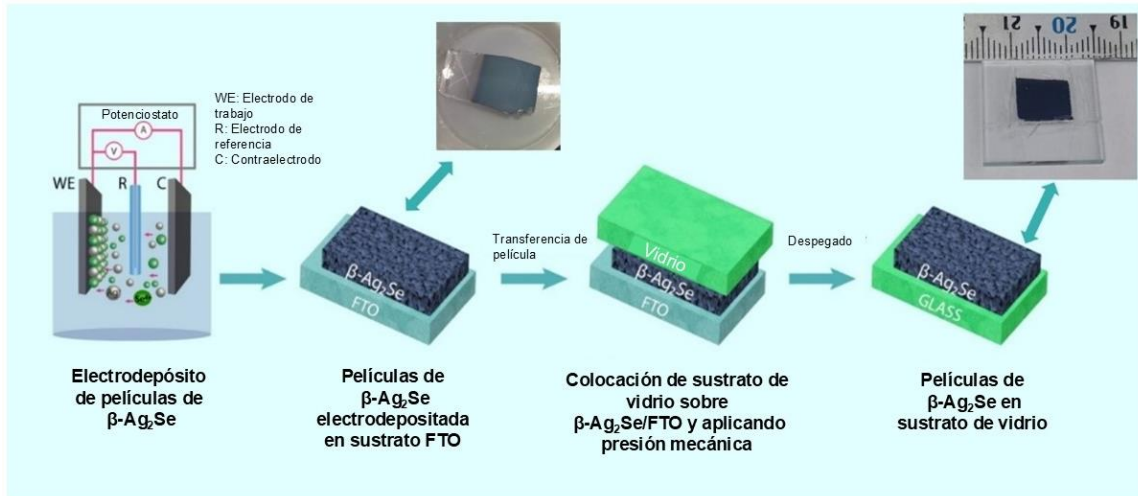


Figura 4.30 Metodología de transferencia de películas delgadas: Representación esquemática del proceso y evidencia fotográfica de las etapas de transferencia desde el sustrato conductor hasta el sustrato dieléctrico.

Se realizó un análisis morfológico mediante microscopía FESEM de las películas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ transferidas, seleccionando específicamente la película de 880 nm de espesor debido a su relevancia en una publicación previa derivada de este trabajo [69]. Las imágenes FESEM, obtenidas a ampliificaciones de 15,000X y 40,000X, mostradas en las Figura 4.31(a) y 4.31(b) respectivamente, revelaron una morfología superficial con textura rugosa, compuesta por partículas pequeñas e irregulares en la película delgada de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ recién electrodepositada. Los insertos correspondientes a cada figura muestran la morfología característica del sustrato FTO para comparación.

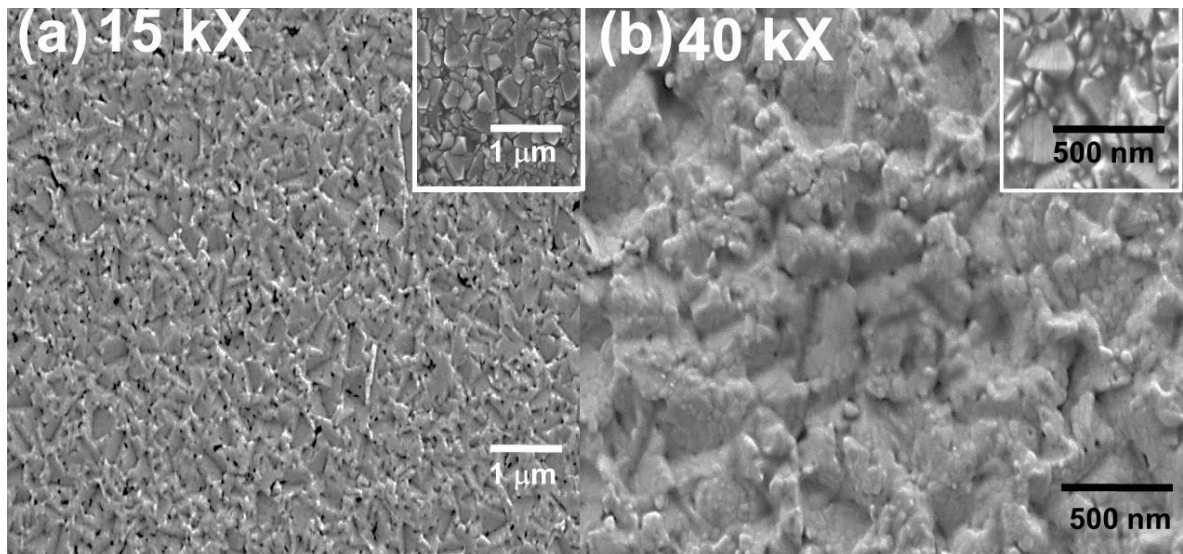


Figura 4.31 Micrografías FESEM de películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ transferidas: (a) 15,000X y (b) 40,000X. Insertos: morfología característica del sustrato FTO.

Se realizaron mediciones EDS para verificar una posible inclusión residual del FTO en las películas delgadas después del proceso de transferencia y un mapeo elemental, ver Figura 4.32. En la Figura 4.32(a) se presenta el espectro EDS, donde se incluyó intencionalmente el estaño en el análisis elemental, confirmando la ausencia de este elemento y, por ende, la transferencia limpia de la película sin residuos del recubrimiento conductor de FTO. La Figura 4.32(b) muestra el porcentaje atómico promedio de Ag y Se, obtenido de un área analizada a 1,000X de amplificación, junto con su espectro EDS correspondiente. Adicionalmente, en la Figura 4.32(c) se presenta el mapeo elemental de Ag y Se, mostrando la distribución espacial de estos elementos en la película delgada.

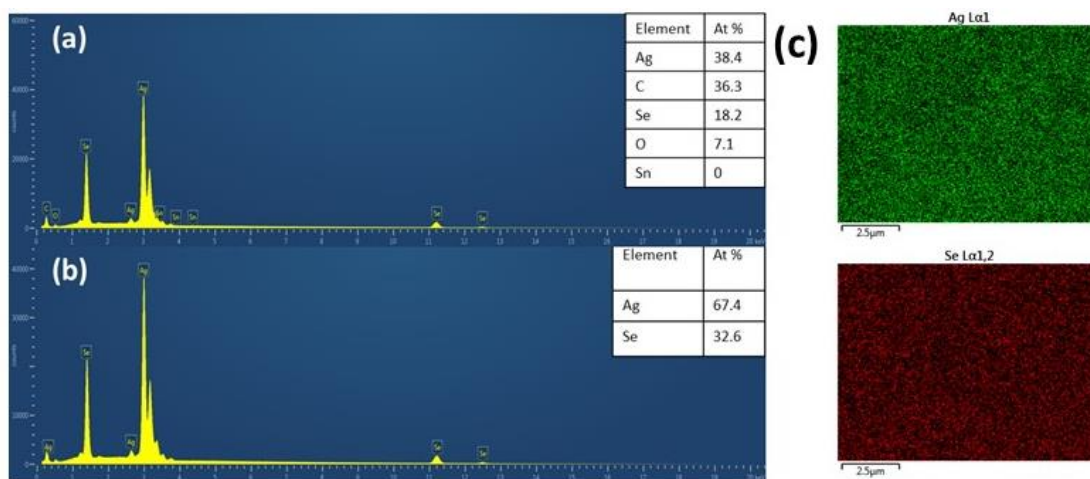


Figura 4.32 Análisis EDS de la película delgada de β -Ag₂Se post-transferencia tomado a 1000X: (a) Espectro EDS mostrando la ausencia de Sn del sustrato FTO, (b) Espectro EDS y composición química de la película de β -Ag₂Se y (c) Mapeo elemental de Ag y Se.

4.9.1 Análisis Rietveld

La caracterización estructural mediante refinamiento Rietveld se implementó para evaluar las películas delgadas de β -Ag₂Se en dos estados: directamente electrodepositadas sobre el sustrato de vidrio/FTO y posterior a su transferencia al sustrato de vidrio. Empleando la configuración Bragg-Brentano en las mediciones XRD, se investigó la posible inducción de estrés/tensión durante el proceso de transferencia, así como la potencial formación de fases secundarias.

El análisis cristalográfico demostró la conservación de la estructura original, sin detectar la presencia de fases secundarias ni modificaciones apreciables en los patrones de difracción. La evaluación cuantitativa mediante el software MAUD, cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.7, indica que las sutiles variaciones observadas en los parámetros cristalográficos son atribuibles a la interacción con el sustrato FTO.

Tabla 4.7 Parámetros estructurales obtenidos mediante refinamiento Rietveld utilizando el software MAUD

Parámetros	FTO/Ag ₂ Se	Vidrio/Ag ₂ Se	SnO ₂
a (Å)	4.46	4.39	4.84
b (Å)	7.18	7.11	4.85
c (Å)	7.73	7.81	3.28
α	89.91	90.13	89.67
β	90.92	90.06	90.48
γ	90.32	89.98	90.89
Tamaño de cristalito (Å)	2175.01	1783.81	1094.83
Microdeformación	6.07E-5	1.32E-4	8.07E-7
Rexp (%)	3.71	3.15	
Rwp (%)	11.16	5.64	
Factor de Calidad (Σ)	3.01	1.79	

El análisis muestra que la microdeformación en las películas de β-Ag₂Se depositadas sobre vidrio/FTO se encuentra en el orden de 10⁻⁵, mientras que al ser transferidas al sustrato de vidrio alcanza valores del orden de 10⁻⁴. Los gráficos correspondientes al ajuste Rietveld para ambas condiciones se presentan en las Figura 4.33 y Figura 4.34.

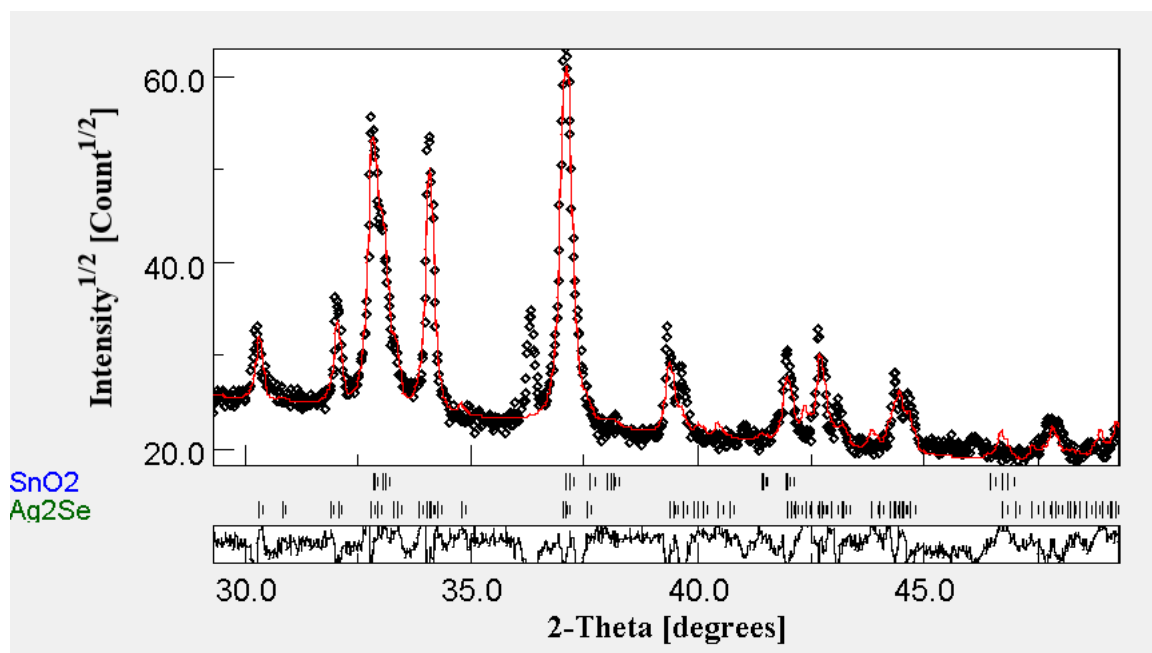


Figura 4.33 Refinamiento Rietveld de la película delgada sobre sustrato de vidrio/FTO/β-Ag₂Se

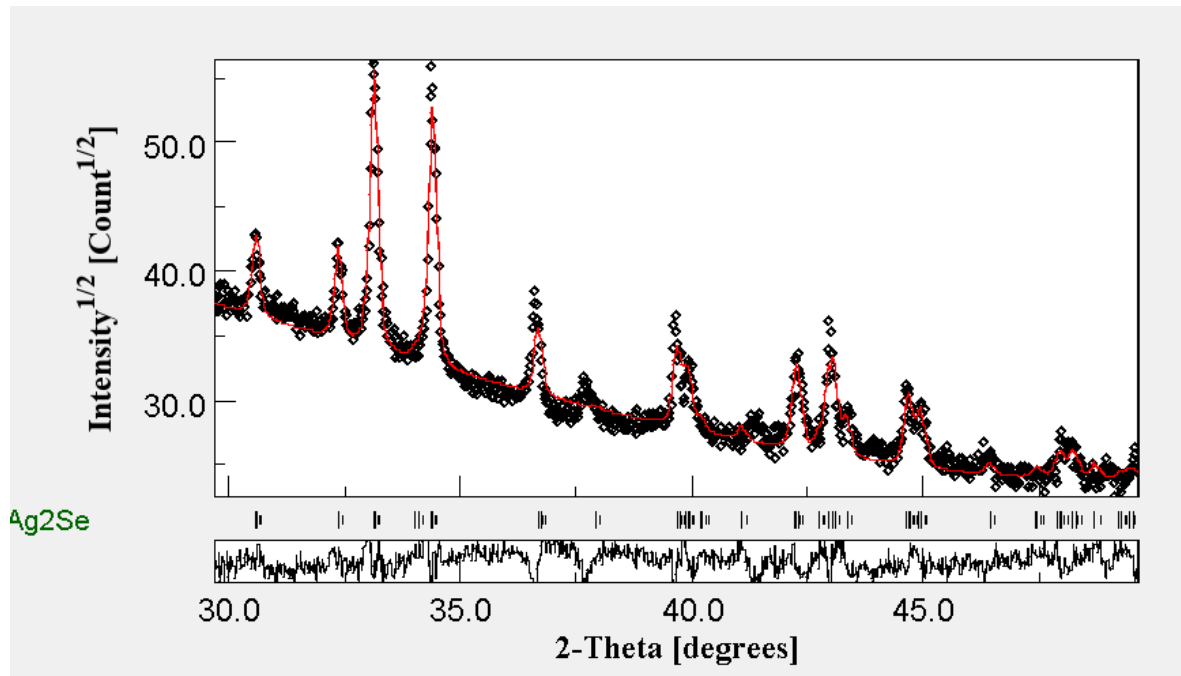


Figura 4.34 Ajuste Rietveld de la película de β -Ag₂Se transferida al sustrato de vidrio no conductor (vidrio/ β -Ag₂Se).

4.10 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La evaluación del estrés en la película de β -Ag₂Se, antes y después de la transferencia, se realizó indirectamente mediante la medición del módulo elástico, considerando que la morfología superficial de la película delgada de β -Ag₂Se podría variar entre el sustrato original y el sustrato de transferencia. Las mediciones del módulo elástico se efectuaron mediante la técnica de curva de fuerza en microscopía de fuerza atómica (AFM), operando en régimen elástico.

El módulo elástico se determinó mediante el ajuste de la curva de aproximación a un modelo de Hertz linealizado [44], utilizando una sonda BudgetSensors Multi75DLC con constante elástica de 3 N/m. La calibración del sistema se realizó empleando una mezcla de poliestireno depositada por spin-casting (fundición por centrifugación) sobre silicio (Bruker PS-LDPE-12M, módulo elástico \sim 2 GPa) y la sensibilidad se verificó mediante curvas de fuerza contra una muestra de zafiro. Para cada muestra se obtuvieron al menos 16 curvas de fuerza.

Los resultados del módulo elástico para la película delgada de β -Ag₂Se se presentan en la Figura 4.35, donde se comparan las mediciones sobre el sustrato de vidrio/FTO y después de la transferencia al sustrato de vidrio no conductor, incluyendo una muestra de poliestireno (PS) como referencia. Las mediciones revelaron que el módulo elástico disminuye de \sim 1.93 GPa (sobre vidrio/FTO) a \sim 1.25 GPa (después de la transferencia),

sugiriendo que el sustrato vidrio/FTO imponía restricciones mecánicas sobre la película. Los insertos de la Figura 4.35 muestran imágenes de la morfología superficial obtenidas en un área de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, tanto para las películas depositadas sobre sustratos de vidrio/FTO como para las transferidas. Se observó una reducción en la rugosidad superficial de $\sim 57\text{ nm}$ a $\sim 22\text{ nm}$ después de la transferencia. Estos resultados, en conjunto con el análisis Rietveld previamente discutido, confirman que el proceso de transferencia no induce tensiones adicionales en la película; por el contrario, permite la relajación de la estructura al eliminar las restricciones mecánicas impuestas por el sustrato de vidrio/FTO.

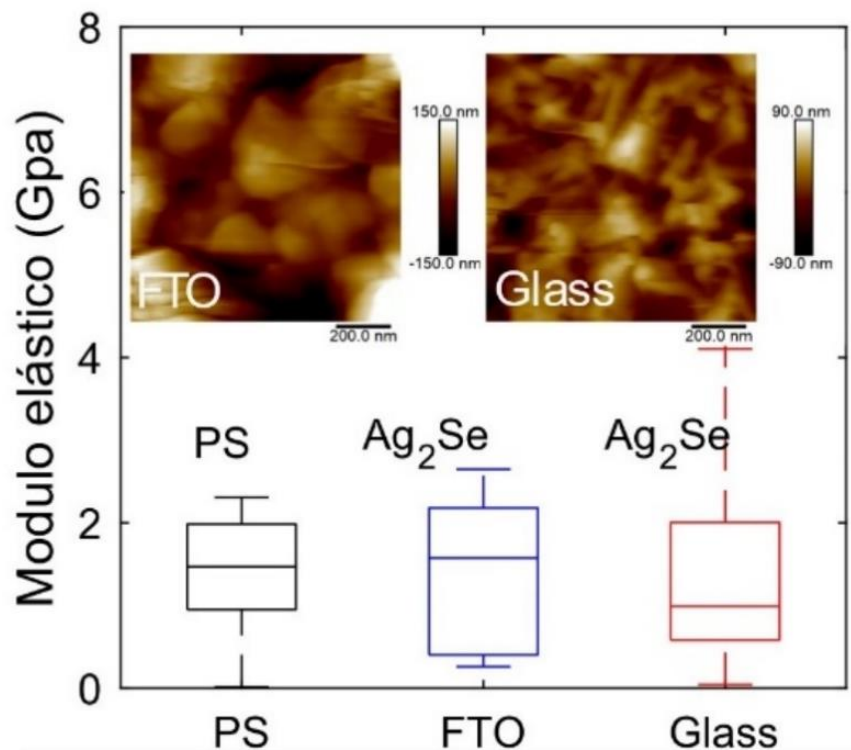


Figura 4.35 Diagramas de caja para el módulo elástico de películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$: comparación entre muestras electrodepositadas sobre sustrato vidrio/FTO y transferidas a sustrato de vidrio, incluyendo muestra de referencia PS. Los insertos muestran la morfología superficial de las películas sobre vidrio/FTO y transferidas.

4.11 Resultados de la caracterización de propiedades estructurales, morfológicas y de composición química de películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ tratadas térmicamente a 195 y 210 °C

4.11.1 Tratamiento térmico de películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$

Se desarrollaron dos protocolos de tratamiento térmico para optimizar las propiedades termoeléctricas de las películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$. Basándose en los estudios previos de Jindal et al. [87], se establecieron temperaturas de recocido de 195 °C y 210 °C, con una duración de 1.5 horas en atmósfera de aire. La selección de 195 °C representa un incremento

de 10 °C respecto a un tratamiento térmico reportado en la literatura que mejoró la cristalinidad de las películas de β -Ag₂Se, mientras que la temperatura de 210 °C, que demostró resultados óptimos en estudios previos, se mantuvo sin modificaciones. [2]

El proceso de recocido se realizó en un horno mufla Nabertherm (rango de operación: 30-1200 °C, precisión: ± 5 °C), empleando un perfil de calentamiento controlado (Figura 4.36). El protocolo incluyó una rampa de calentamiento específica hasta alcanzar la temperatura objetivo, manteniéndola estable durante el período establecido, seguido de un enfriamiento natural hasta temperatura ambiente dentro de la mufla. Este procedimiento aseguró condiciones estables y reproducibles durante el tratamiento térmico.[2]

La elección de realizar el recocido en atmósfera de aire utilizando un horno mufla responde a consideraciones prácticas y económicas. Este enfoque evita la necesidad de técnicas de depósito basadas en vacío y tratamientos térmicos posteriores en atmósferas controladas, como los reportados por Jindal et al. [87], que incrementarían significativamente los costos de producción al escalar el proceso. La combinación de electrodeposición a temperatura ambiente y recocido en mufla representa una alternativa eficiente y económicamente viable para el procesamiento de películas delgadas de β -Ag₂Se.[2]

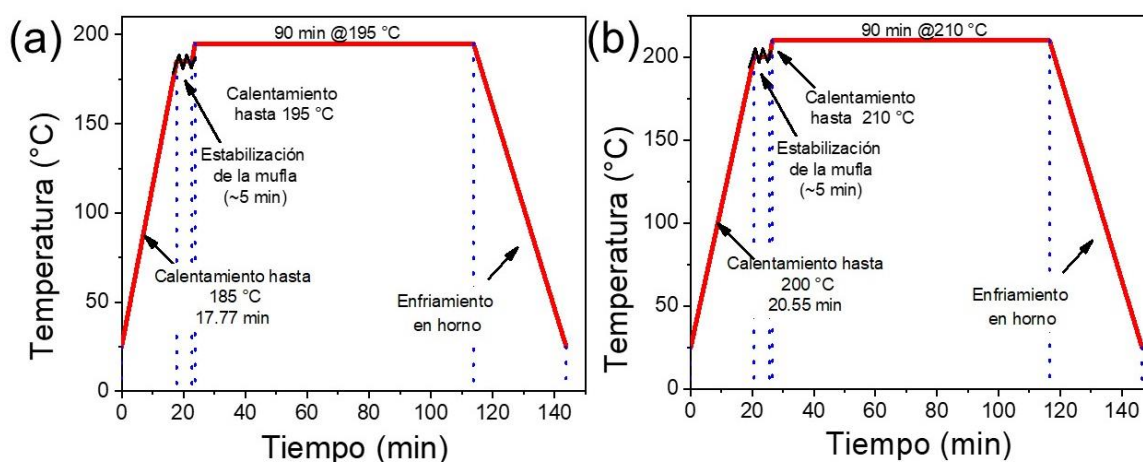


Figura 4.36 Perfil de temperatura de calentamiento para (a) 195 °C y (b) 210 °C, considerando una rampa de calentamiento de 9 °C/min.[2]

4.11.2 Caracterización por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido películas delgadas de Ag₂Se transferidas al sustrato de vidrio

La Figura 4.37 presenta los patrones de difracción el patrón GIXRD tomados a 0.5° de las películas de β -Ag₂Se de 880 nm de espesor electrodepositada (sección 4.5) y recocidas a 195 °C y 210 °C, respectivamente, después de ser transferidas al sustrato de vidrio. En la sección 4.5 se concluyó que las películas delgadas de β -Ag₂Se electrodepositadas son policristalinas y que las posiciones de los picos y sus intensidades relativas coinciden con el archivo de difracción de polvo (PDF No. 24-1041)[76]. Sin embargo, después del tratamiento

térmico a 195 °C y 210 °C en aire, las muestras de β -Ag₂Se exhiben orientación de crecimiento preferencial. Las películas delgadas de β -Ag₂Se recocidas a 195 °C exhiben tres picos bien definidos y estrechos a $2\theta = 34.72, 43.47$ y 45.28 grados, correspondientes a los planos (121), (201) y (211), respectivamente. Como puede verse en la Figura 4.37 todos los demás picos de difracción observados en la película delgada de β -Ag₂Se sin recocer ya no están presentes, indicando que la película de β -Ag₂Se presentó una orientación cristalina preferencial en la dirección [121] después del recocido a 195°C (véase la Tabla 4.10). El tamaño de grano también se determinó tomando el promedio de todos los picos de difracción, revelando un tamaño de cristalito mayor de aproximadamente 33 nm en comparación con la muestra de β -Ag₂Se recién electrodepositada (27 nm). El aumento en el tamaño de cristalito después del proceso de recocido podría atribuirse al fenómeno de interacción de Coulomb, vibración de la red y dirección de crecimiento del grano, como sugieren Kemell et al.[88][2]

Tabla 4.8 Valores del factor de orientación preferencial $F(hkl)$ calculados para los planos cristalográficos principales de películas delgadas de β -Ag₂Se recocido a 195 °C demostrando el crecimiento preferencial. [2]

Muestra	$F_{(121)}$	$F_{(201)}$	$F_{(211)}$
β -Ag ₂ Se recocido a 195 °C $t_{\text{deposición}}=260\text{s}$	0.467	0.139	0.159

En la Figura 4.37 del patrón de GIXRD de las películas delgadas de β -Ag₂Se recocidas a 210°C, se observan cuatro picos distintos y estrechos ubicados a $2\theta = 33.49, 34.72, 43.47$ y 45.28 grados, que pueden indexarse a los planos (112), (121), (201) y (211), respectivamente. El difractograma GIXRD indica que los planos (112) y (121) aún están presentes, pero su intensidad ha disminuido. [2]

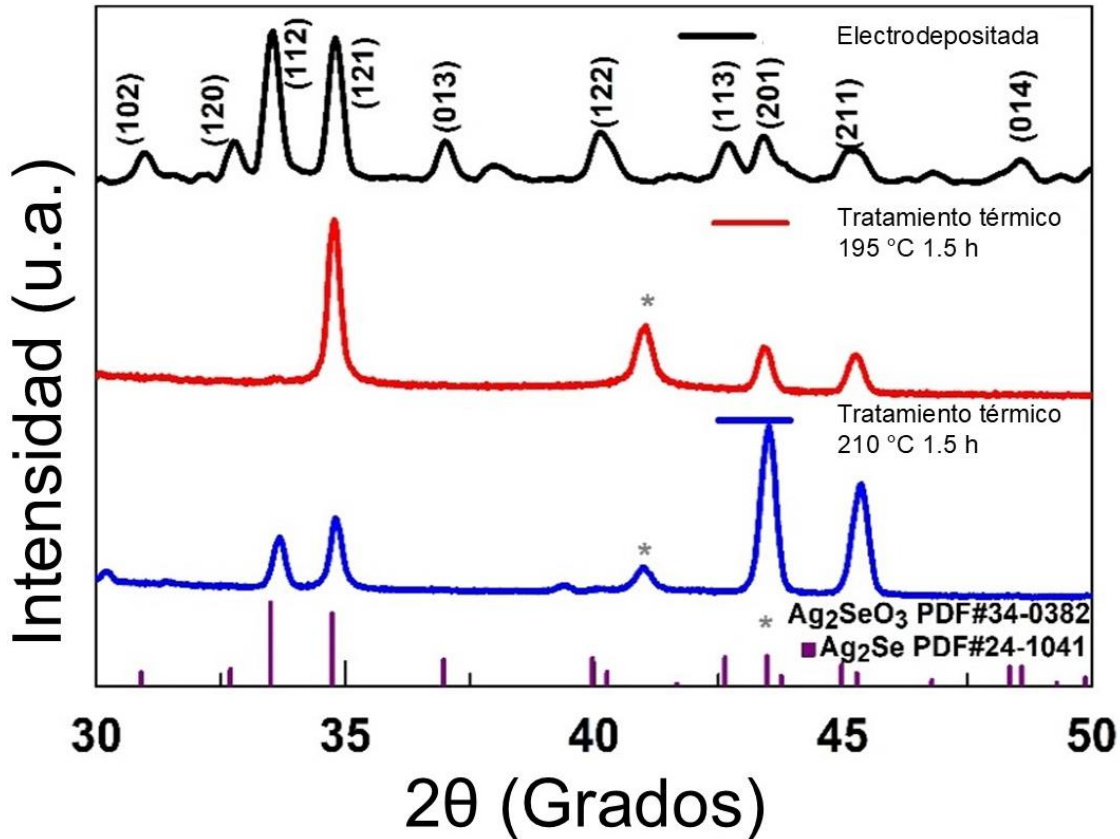


Figura 4.37 Espectro GIXRD obtenido a 0.5° de película delgada de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$: electrodepositada, recocida 195°C y recocida 210°C , respectivamente.

Por el contrario, la intensidad de los picos a 43.47° y 45.28° grados, correspondientes a los planos (201) y (211), ha aumentado en comparación con la película de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ recién electrodepositada y la película recocida a 195°C . Estos cambios sugieren que, al incrementar la temperatura de recocido a 210°C , la orientación del grano se modificó. Además, los cálculos del coeficiente de textura revelaron que estas películas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ recocidas a 210°C tienen una orientación preferencial en la dirección [201] (Véase Tabla 4.11), lo cual concuerda con el reporte previo de Jian Fu et al. [89][2]

El tamaño de grano se calculó para el plano Miller (201), siendo aproximadamente 27 nm para la película recocida a 210°C . Estos resultados indican que, durante el recocido a 195°C , el tamaño cristalino aumenta, posiblemente debido a un efecto de sinterización, pero luego disminuye al incrementar más la temperatura de recocido debido a la formación de vacíos tridimensionales (véase Figura 4.38(f)).[2]

Además, se observó la aparición de un pequeño pico adicional a $2\theta = 43^\circ$ (señalado por un * en la Figura 4.37), correspondiente a la formación de Ag_2SeO_3 (PDF 00-034-0384), promovida por la oxidación parcial de la superficie de la película delgada de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ cuando éstas son recocidas en aire. [2]

Tabla 4.9 Valores del factor de orientación preferencial $F(hkl)$ calculados para los planos cristalográficos principales de películas delgadas de β - Ag_2Se recocido a $210\text{ }^\circ\text{C}$ demostrando el crecimiento preferencial. [2]

Muestra	$F_{(112)}$	$F_{(121)}$	$F_{(201)}$	$F_{(211)}$
β - Ag_2Se recocido a $210\text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{deposición}}=260\text{s}$	0.145	0.037	0.315	0.233

La caracterización morfológica mediante FESEM de películas delgadas de β - Ag_2Se de 880 nm se presenta en la Figura 4.38, mostrando la evolución superficial de la cara posterior tras diferentes tratamientos térmicos. Las micrografías fueron obtenidas a ampliificaciones de $15,000\times$ (Figura 4.38 (a), (c), (e)) y $40,000\times$ (Figura 4.38 (b), (d), (f)), permitiendo observar en detalle los cambios microestructurales de la superficie.[2]

Las películas electrodepositadas (Figura 4.38 (a), (b)) exhiben una morfología superficial de textura rugosa, compuesta por partículas pequeñas e irregulares. Los insertos en estas figuras evidencian la influencia del sustrato vidrio/FTO en la morfología superficial. Tras el recocido a $195\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.38 (c), (d)), la morfología superficial se modifica significativamente, mostrando un efecto de sinterización que preserva parcialmente las características del sustrato vidrio/FTO, resultando en una superficie más compacta y uniforme. El tratamiento térmico a $210\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.38 (e), (f)) induce cambios morfológicos adicionales, caracterizados por un marcado efecto de sinterización y la formación de vacíos/poros tridimensionales.

Este cambio morfológico se acompaña de una modificación en la composición química, evolucionando desde una estequiometría inicial de β - Ag_2Se hacia una composición rica en Ag, como se confirma mediante análisis EDS (Figura 4.39)[2] Estos defectos estructurales, atribuidos a la pérdida de Se elemental en fase gaseosa, resultan en una película aún más rica en Ag, según evidencian los espectros EDS (Figura 4.39). [2]

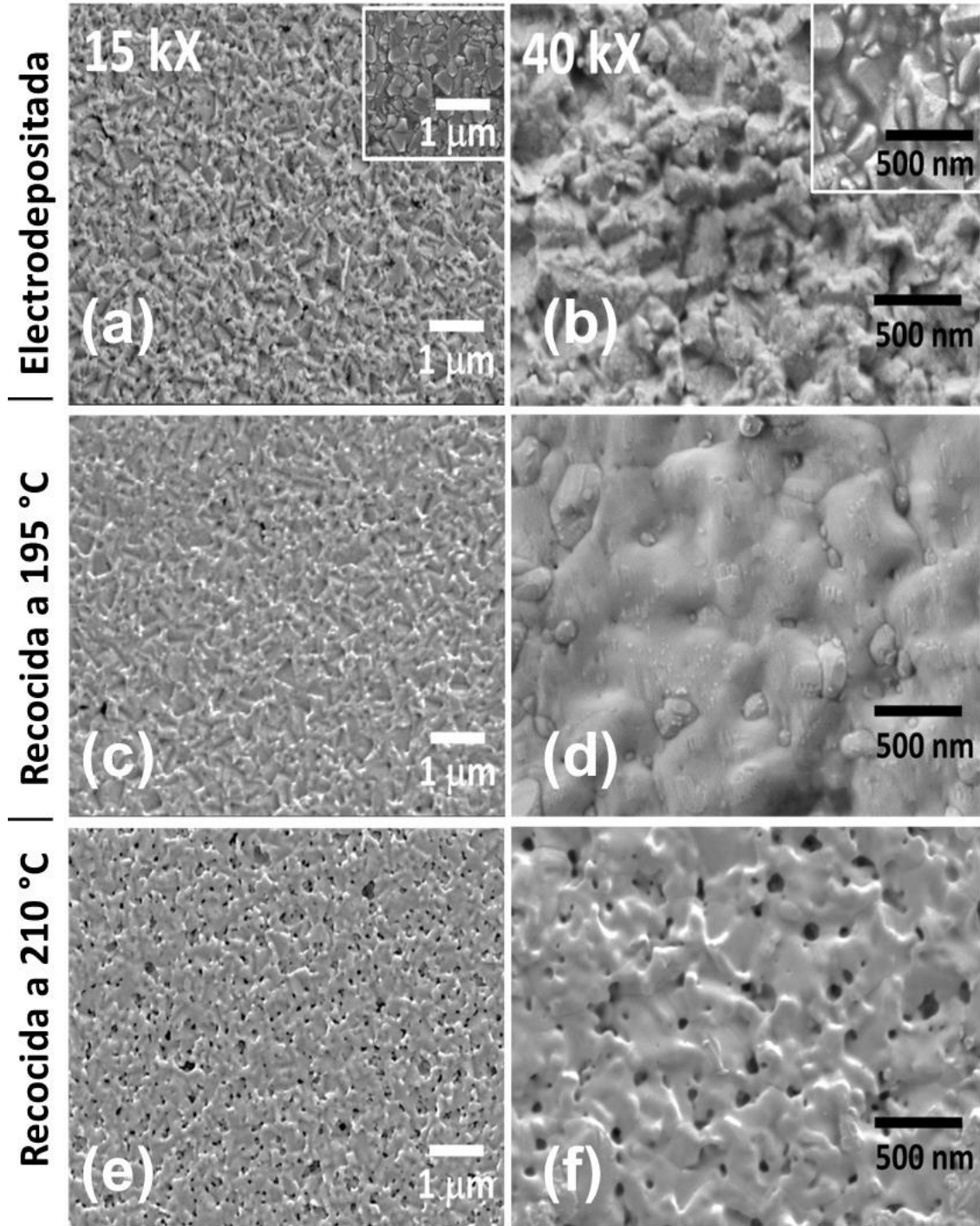


Figura 4.38 Micrografías FESEM de películas delgadas de β - Ag_2Se transferidas a sustrato de vidrio sod-lima: efecto del tratamiento térmico en la morfología superficial a diferentes magnificaciones. (a,b) Sin tratamiento, (c,d) 195 °C y (e,f) 210 °C.[2]

La formación de estos vacíos/poros es particularmente relevante para las propiedades termoeléctricas del material, ya que contribuyen a la reducción de la conductividad térmica mediante la dispersión de fonones en las fronteras de grano, lo cual es beneficioso para materiales termoeléctricos.[90] Como se demostrará posteriormente en la sección 4.12.4,

después del recocido a temperaturas más altas, los efectos combinados mencionados se vuelven significativos en los resultados del factor de potencia para esta película delgada de β -Ag₂Se rica en Ag.

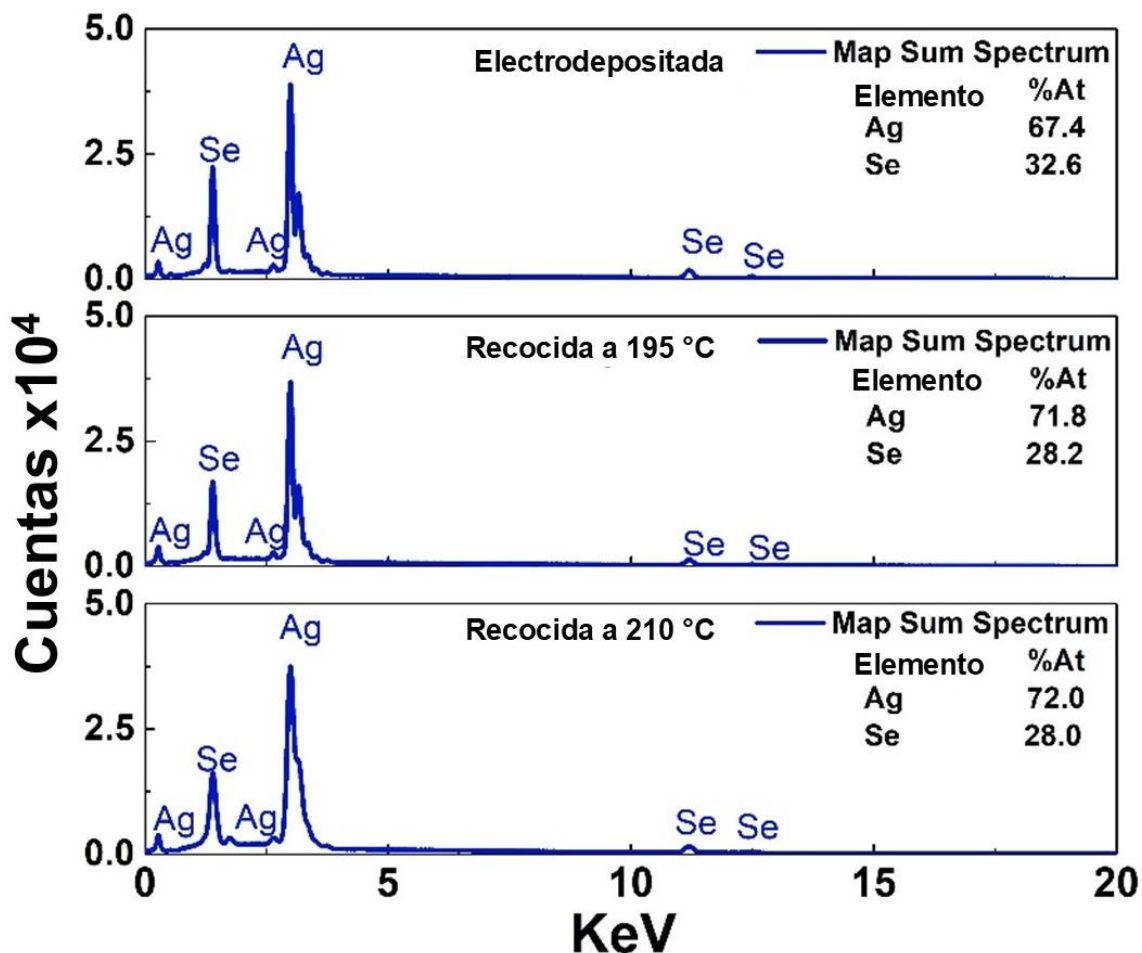


Figura 4.39 Espectro EDS de películas delgadas de 880 nm de β -Ag₂Se: electrodepositada sin tratamiento térmico, recocida a 195°C, recocida a 210°C por 1.5 h, respectivamente. [2]

El análisis de mapeo elemental (Figura 4.40) confirma que, a pesar de estos cambios estructurales, se mantiene una distribución homogénea de plata y selenio en las películas. Sin embargo, tomando en cuenta la existencia de una fracción de Ag₂SeO₃ presente en los espectros GIXRD se realizaron mediciones EDS tomando en cuenta el oxígeno, carbono y estaño. Estos se muestran en la Figura 4.41 donde el porcentaje atómico de oxígeno detectado por mediciones EDS es mayor para las películas delgadas de β -Ag₂Se recién electrodepositadas (7 % at), Figura 4.41(a), en comparación con el contenido de oxígeno en las películas recocidas a 195 °C (3% at), Figura 4.41(b) y 210 °C (5 % at), Figura 4.41(c), respectivamente, lo cual puede explicarse observando las imágenes FESEM de la Figura 4.38 tomadas a una amplificación de 40,000X. [2]

Película delgada de 880 nm de β -Ag₂Se

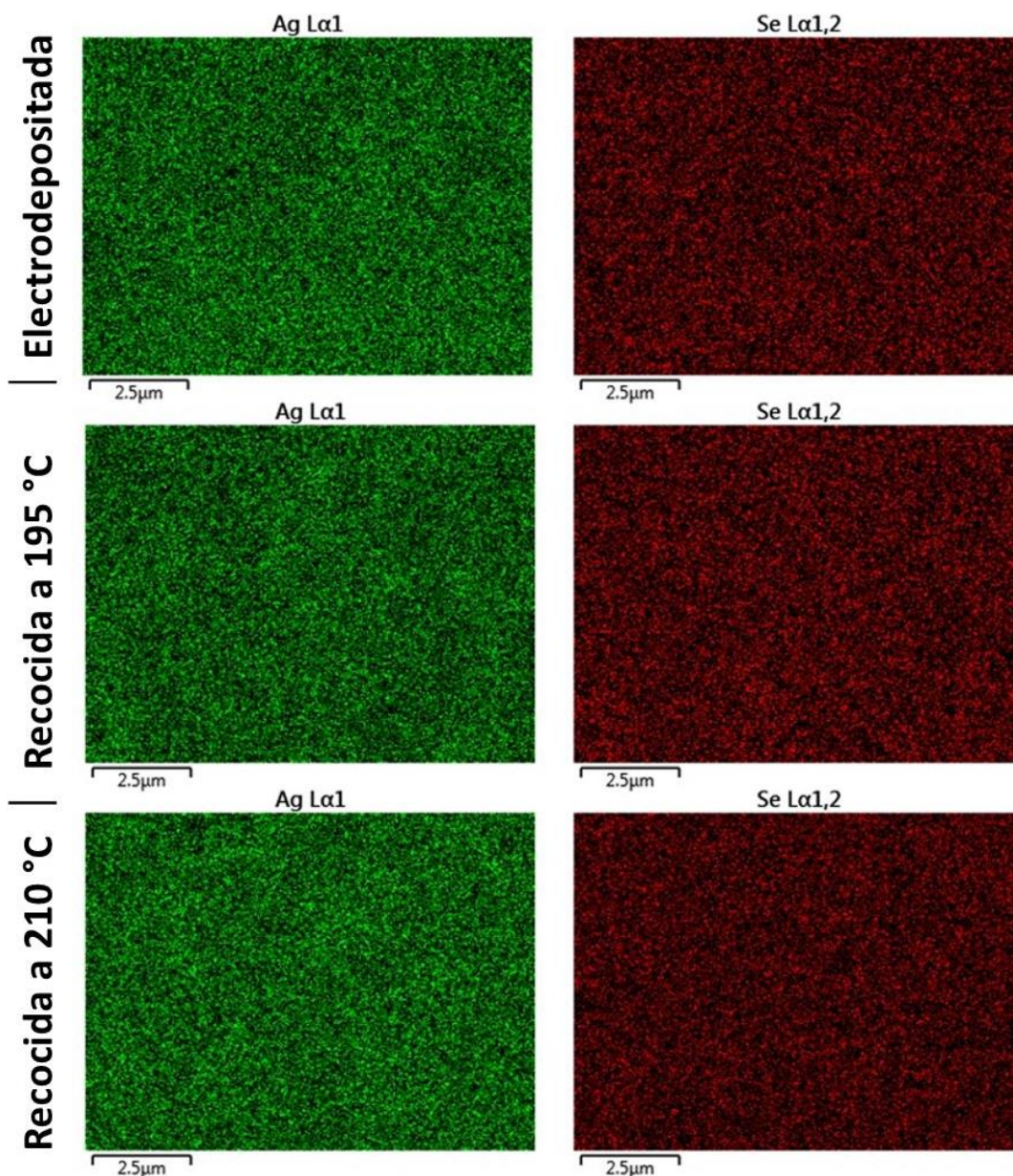


Figura 4.40 Mapeo elemental mediante EDS de películas delgadas de β -Ag₂Se: Distribución elemental de Ag y Se en muestras (a) electrodepositada, (b) recocida a 195 °C y (c) recocida a 210 °C. [2]

La película de β -Ag₂Se recién electrodepositada tiene una microestructura rugosa, por lo que sería fácil que el oxígeno se adsorbiera en la superficie de la película. La morfología superficial de la película recocida a 195 °C es más compacta con partículas lisas más grandes, haciendo menos probable que el oxígeno sea adsorbido y cuantificado. Sin embargo, la película recocida a 210 °C promueve la evaporación de Se, formando vacíos tridimensionales, por lo que el área superficial aumenta y eventualmente podría adsorberse

más oxígeno. Debido a la presencia de estos grandes vacíos, el detector EDS añadiría la cuantificación de oxígeno del sustrato de vidrio soda-lima. Esto explicaría el aumento en el porcentaje atómico de oxígeno, además de silicio y aluminio, en la cuantificación debido a la mayor energía de excitación utilizada para la medición EDS (ver Figura 4.41). Estas observaciones concuerdan con los cambios en la intensidad del pico correspondiente a Ag_2SeO_3 : después del recocido de las películas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ a $195\text{ }^\circ\text{C}$, la intensidad del pico aumentó, pero disminuyó a $210\text{ }^\circ\text{C}$. Mientras que para las películas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ recién electrodepositadas, el Ag_2SeO_3 no se observa a pesar del mayor contenido de oxígeno. Por lo tanto, parece que la oxidación del $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ no afecta al factor de potencia, como se demostrará posteriormente en la sección 4.12.4. [2]

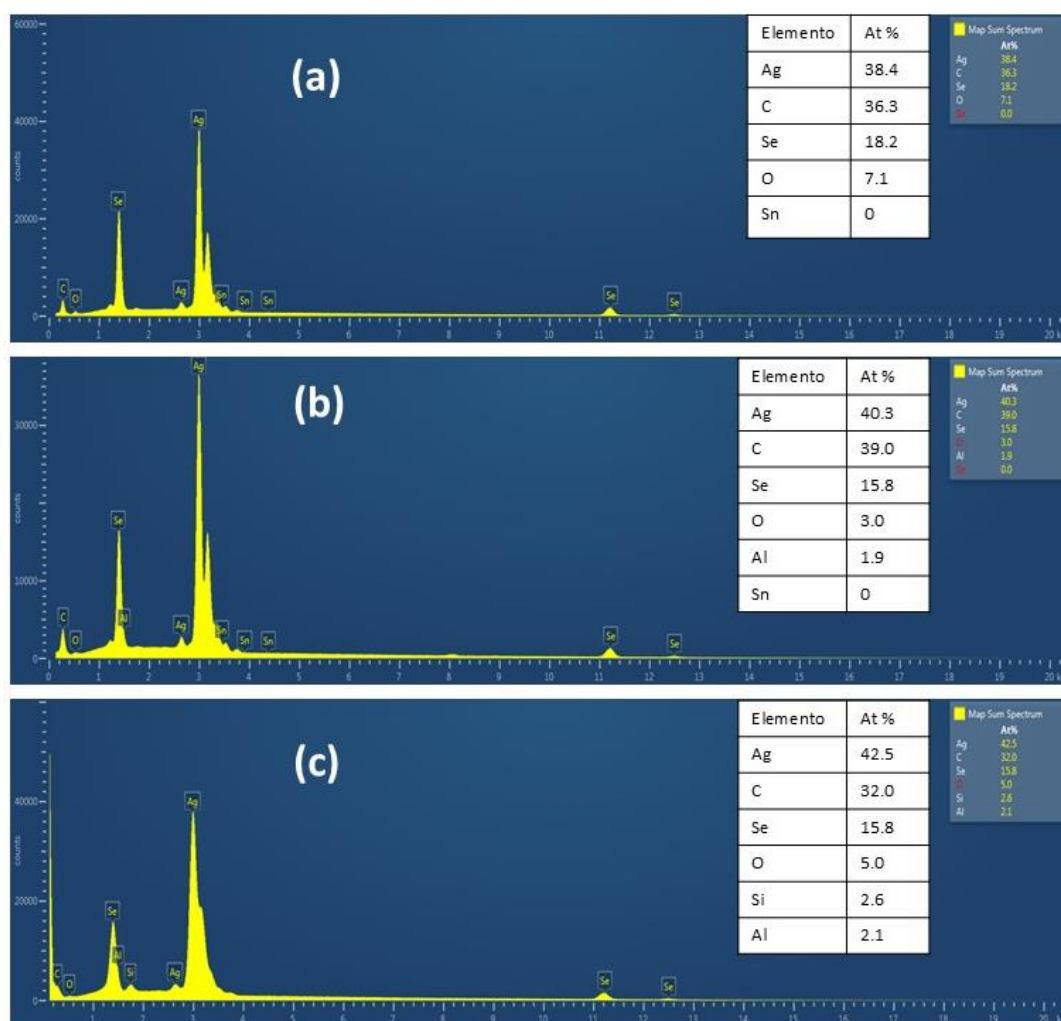


Figura 4.41 Espectros EDS y cuantificación elemental completa de películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ mostrando la evolución del contenido de oxígeno y elementos del sustrato bajo diferentes condiciones de tratamiento térmico. [2]

4.12 Caracterización termoeléctrica

La caracterización termoeléctrica de las películas delgadas de β -Ag₂Se se realizó mediante un análisis sistemático de sus propiedades de transporte eléctrico y térmico. Este estudio se dividió en dos etapas principales: la caracterización de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente y el análisis de las propiedades termoeléctricas en función de la temperatura. En el caso del estudio de los composites, sólo se realizó la caracterización y análisis de las propiedades termoeléctricas en función de la temperatura.

4.12.1 Concentración de portadores y movilidad eléctrica de películas de β -Ag₂Se

Se realizaron estudios de conductividad para caracterizar las películas delgadas semiconductoras de beta β -Ag₂Se mediante estudios de sonda de cuatro puntas utilizando el sistema de medición de efecto Hall HMS-5300 (ECOPIA) en configuración Van der Pauw obteniendo así la conductividad eléctrica (σ), movilidad de portadores de carga (μ) y concentración de portadores (n) de las películas. Las mediciones Hall se llevaron a cabo aplicando 1.0 mA a 300 K con un campo magnético de 0.55 Tesla. Para las películas delgadas de β -Ag₂Se, se observaron valores de movilidad de portadores y concentración de portadores de carga en el rango de 42 a 410.74 cm²/V·s y -2.85×10^{19} a -10.74×10^{19} cm⁻³, respectivamente (véase Figura 4.42). El aumento de movilidad en estas películas puede asociarse con la dispersión superficial debido a las condiciones policristalinas y ricas en Ag. A medida que aumenta el espesor de las películas, la dispersión de electrones disminuye, conduciendo a una mayor movilidad [40].

La concentración de portadores de carga para todas las muestras de películas delgadas de β -Ag₂Se analizadas es de 10^{19} cm⁻³. Los valores de movilidad aumentaron hasta 10 veces para las muestras recién electrodepositadas. El valor negativo de la concentración de portadores de carga indica que β -Ag₂Se es un material semiconductor tipo n, hallazgo confirmado por los valores de medición del coeficiente Seebeck.

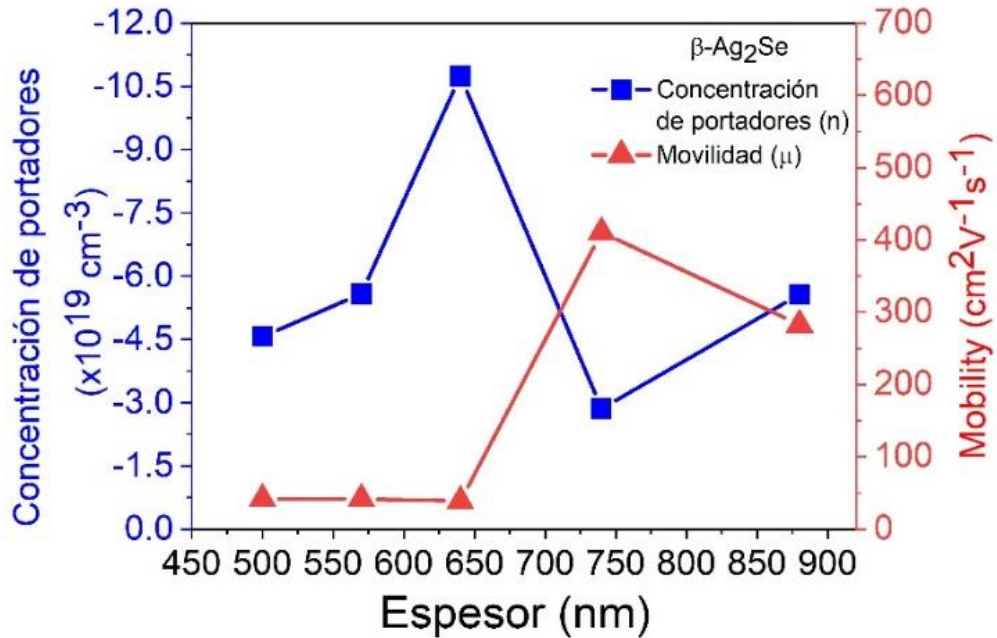


Figura 4.42 Concentración de portadores y movilidad dependiente del espesor de la película delgada.[2]

Para comprender mejor la relación entre las propiedades eléctricas y la composición, se realizó una caracterización composicional mediante EDS sobre la película delgada de 740nm de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ transferida a vidrio, analizando específicamente la superficie que estuvo en contacto con el sustrato vidrio/FTO. El análisis morfológico y su composición EDS se presenta en la Figura 4.43 y este análisis reveló que la película delgada de 770 nm presenta dos regímenes de crecimiento distintos, visibles como regiones separadas a bajas magnificaciones (43X). La película está compuesta principalmente por $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ rico en plata, con regiones circulares de composición estequiométrica distribuidas en la superficie. Esta heterogeneidad composicional explica la variación en los valores de movilidad observados y proporciona una base para comprender el comportamiento de transporte electrónico en la película que al parecer estas regiones se acrecientan al aumentar el grosor de las películas delgadas.

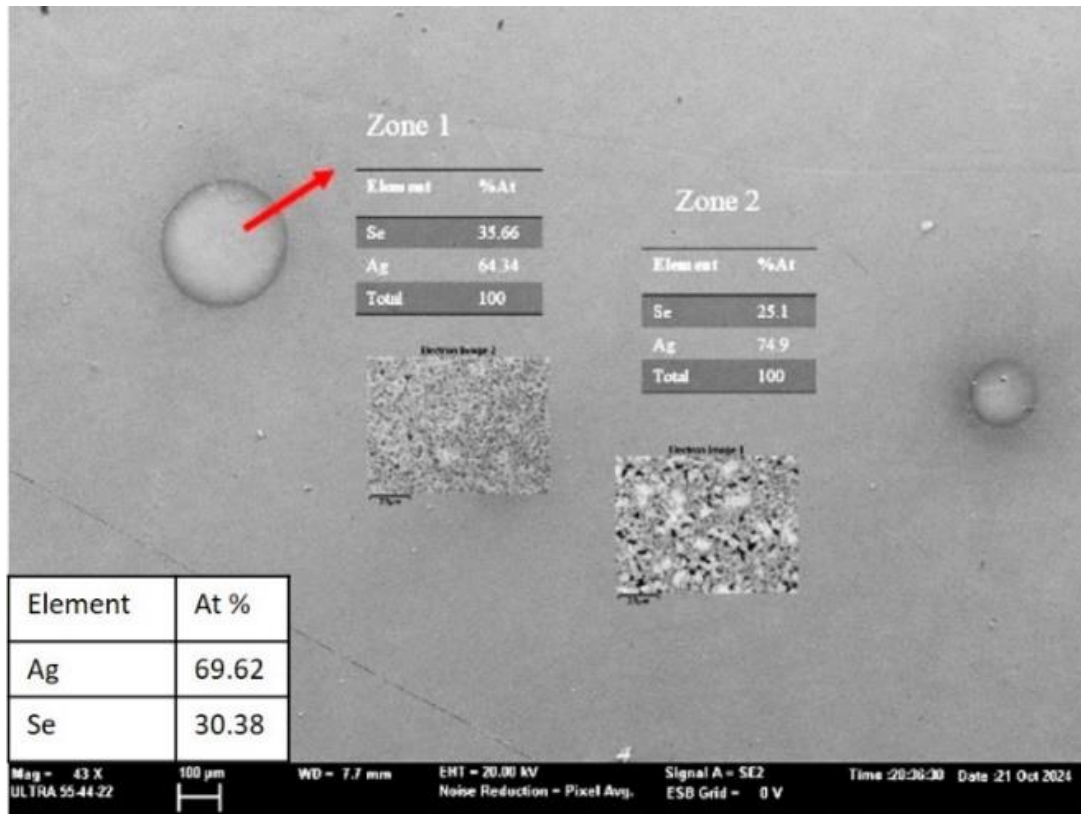


Figura 4.43 Dos regímenes de crecimiento diferentes para muestras electrodepositadas, con dos composiciones químicas diferentes. El recuadro muestra el % at promedio para la muestra de película de Ag_2Se .

4.12.2 Concentración de portadores y movilidad eléctrica de películas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ con tratamiento térmico a 195°C y 210°C .

Después del proceso de recocido a 195°C , se observó un aumento en la movilidad dentro del rango de 222.62 a $666.66\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (Figura 4.44(a)). Sin embargo, la concentración de portadores de carga disminuyó de -0.32×10^{19} a $-3.50 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$. Este comportamiento era esperado ya que una mayor movilidad produce una dispersión más débil entre portadores, llevando a una disminución en la concentración de portadores. [2] Para las muestras de películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ recocidas a 210°C , se observó que la movilidad de portadores aumentó a un rango de 213.78 a $632.49\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (Figura 4.44(b)), mientras que la concentración de portadores de carga alcanzó los valores más bajos, oscilando entre -0.28×10^{19} y $-1.5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$. El Ag_2SeO_3 disminuye conforme aumenta la temperatura, dando lugar a una mejora en la movilidad.[2]

La concentración de portadores de carga para todas las muestras de películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ analizadas es de 10^{19} cm^{-3} . Los valores de movilidad aumentaron hasta 10 veces para las muestras recién electrodepositadas, más de 3 veces para las muestras recocidas a 195°C , y más de 2 veces para el $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ recocido a 210°C , como se refleja en los valores de conductividad eléctrica. El valor negativo de la concentración de portadores de carga indica

que β -Ag₂Se es un material semiconductor tipo n, hallazgo confirmado por los valores de medición del coeficiente Seebeck.[2]

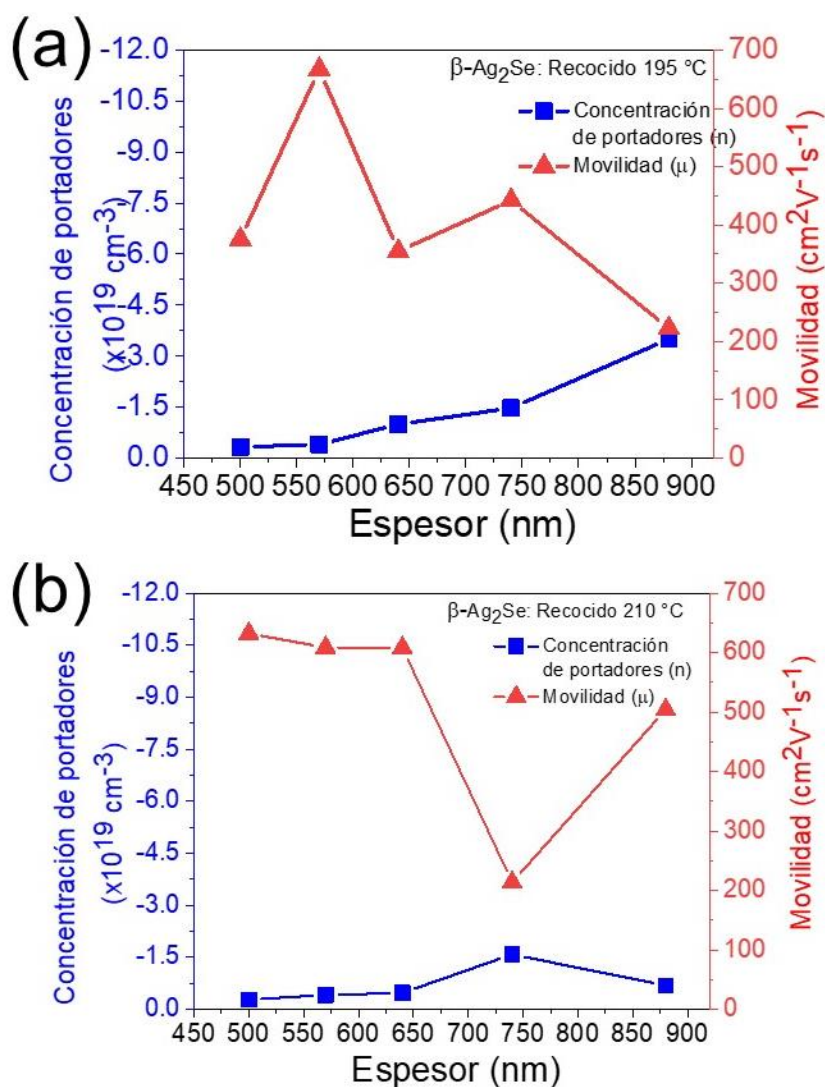


Figura 4.44 Concentración de portadores y movilidad dependiente del espesor de película para películas delgadas de β -Ag₂Se: (a) recocidas a 195 °C (b) recocidas a 210 °C. [2]

4.12.3 Conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck de películas delgadas de β -Ag₂Se sin tratamiento térmico de 25 a 135 °C

Para estudiar el efecto del espesor de película sobre la conductividad eléctrica y el coeficiente Seebeck, se prepararon y midieron diversas muestras de β -Ag₂Se mediante técnicas Van-der-Pauw y medición del coeficiente Seebeck por pendiente, utilizando el equipo LSR-1 de Linseis en el rango de temperatura de 25 a 135 °C. El factor de potencia (PF) de cada película delgada de β -Ag₂Se se calculó a partir de estas mediciones.

Las mediciones de conductividad eléctrica y del coeficiente Seebeck se realizaron en películas delgadas de β -Ag₂Se transferidas a sustrato de vidrio para 25, 55, 85, 115, 125 y 135 °C durante 150 s cada medición por punto de temperatura. La temperatura máxima utilizada en este estudio fue 135 °C, justo por encima de la temperatura a la que ocurre una transición de fase de β - a α -Ag₂Se (134 °C). Esto permitió observar cambios en los valores de conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck.

La Figura 4.45(a) muestra la conductividad eléctrica que presentan las películas delgadas de β -Ag₂Se donde es visible que la conductividad en las películas delgadas aumenta con la temperatura. La película que registra la mayor conductividad eléctrica es la de 880 nm un valor máximo de 2510 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ a 25 °C llegando a aumentar su conductividad hasta 3280 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ a los 135 °C. Con una concentración de portadores de carga de aproximadamente $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, los cambios en la conductividad corresponden a cambios en los valores de movilidad, que están influenciados por la composición química. Además, la variación de la concentración de portadores de carga también está relacionada con los defectos internos o vacantes de Se presentes en las películas. La Figura 4.45(b) muestra los valores de coeficiente Seebeck (*S*) obtenidos para las películas delgadas de β -Ag₂Se donde los valores resultantes fueron negativos como muestra la gráfica, indicando un material tipo n, consistente con los valores negativos de concentración de portadores obtenidos de las mediciones Hall. En la Figura 4.45(b) se observa que la película delgada que presenta el mejor valor de coeficiente Seebeck, *S*, corresponde a la película delgada de 640 nm, que presenta un valor $S = -82 \pm 3 \mu\text{V/K}$ a 25 °C y que presenta su valor máximo medido a 55°C, donde $S = -86 \pm 3 \mu\text{V/K}$. Por otra parte, la película delgada de 740 nm de espesor (relevante por su *PF*), registró un valor de $S = -54.49 \mu\text{V/K}$ a 25 °C y presenta su máximo valor $S = -62 \mu\text{V/K}$ registrado a 55°C. De acuerdo con los resultados, la disminución en la conductividad eléctrica se compensa con un aumento en el coeficiente Seebeck en todos los casos.

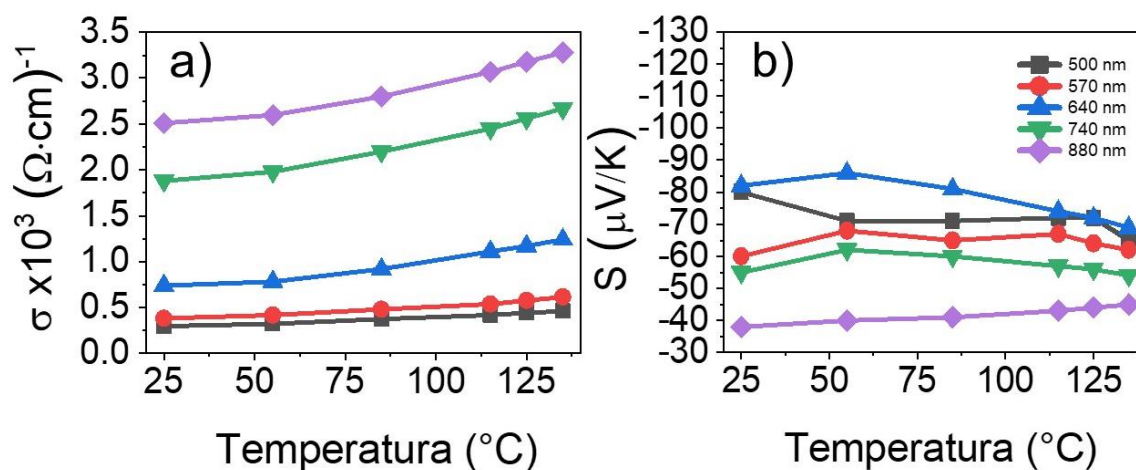


Figura 4.45 Valores de a) conductividad eléctrica b) Coeficiente Seebeck de películas delgadas de β -Ag₂Se de espesores de: 500, 570, 640, 740 y 880 nm.

En la Figura 4.46(a) se presentan los valores calculados de factor de potencia (PF) para películas delgadas de β - Ag_2Se para los diferentes espesores, en ella se muestra que la película delgada de β - Ag_2Se de 740 nm exhibe los valores más altos de PF en todas las temperaturas medidas. Específicamente, esta muestra mostró un $PF = 5.58 \mu W/cm \cdot K^2$ a $25 \text{ }^\circ C$ y un $PF = 8.03 \pm 0.56 \mu W/cm \cdot K^2$ en el rango de temperatura de 55 a $125 \text{ }^\circ C$. Este valor de PF es más del doble de los valores reportados en la literatura, donde se utilizaron métodos físicos que consumen mucho tiempo para crecer las películas delgadas de β - Ag_2Se . [15], [91], [94] Un hecho importante a destacar es que todas las películas delgadas de β - Ag_2Se en este trabajo se crecieron en menos de 5 minutos utilizando nuestra metodología propuesta. En la Figura 4.46(b) se presenta una gráfica de los valores de PF de películas delgadas β - Ag_2Se obtenidas utilizando diferentes técnicas y metodologías de síntesis de películas delgadas con rendimiento similar donde se comparan con los resultados de nuestro trabajo. Basándose en los resultados, es evidente que la metodología de crecimiento propuesta para obtener películas delgadas de β - Ag_2Se es rápida y fácil de usar. Puede proporcionar valores competitivos de PF a temperatura ambiente para películas delgadas de β - Ag_2Se .

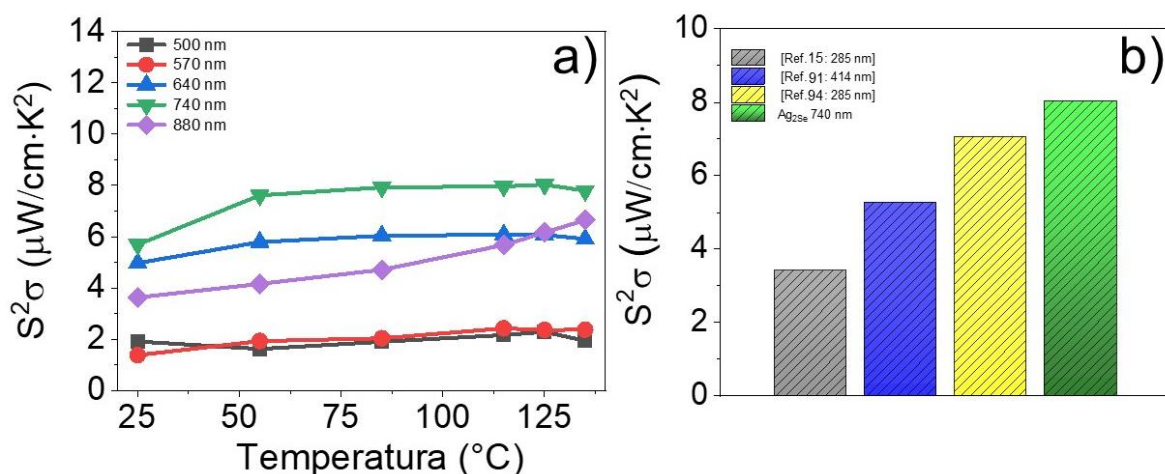


Figura 4.46 (a) Factor de potencia de películas delgadas de β - Ag_2Se en función de la temperatura y (b) Comparación con otros métodos de síntesis.

4.12.4 Conductividad eléctrica y coeficiente de Seebeck de películas delgadas de β - Ag_2Se tratadas térmicamente a $195 \text{ }^\circ C$ y $210 \text{ }^\circ C$ y mejora del coeficiente Seebeck.

La conductividad eléctrica de las películas sometidas a tratamiento térmico se evaluó a diferentes temperaturas ($25, 55, 85, 115, 125$ y $135 \text{ }^\circ C$). La Figura 4.47(a) muestra los resultados para las películas de β - Ag_2Se recocidas a $195 \text{ }^\circ C$, donde se observa una tendencia similar a las películas sin tratamiento térmico (Figura 4.45(a), sección 4.12.3), pero con una notable disminución en la conductividad para todos los espesores. La película más conductiva (880 nm) exhibió valores desde $1050 (\Omega \cdot cm)^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ C$ hasta $2130 (\Omega \cdot cm)^{-1}$ a $135^\circ C$.

Para las películas tratadas térmicamente a 210 °C (Figura 4.47b), la disminución en la conductividad eléctrica fue aún más pronunciada con respecto a su contraparte sin tratamiento térmico. La película de 880 nm, que mantuvo la mayor conductividad, presentó valores entre 692 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ a 25°C y 1490 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ a 135°C. Esta reducción en la conductividad eléctrica está directamente relacionada con la concentración de portadores de carga y la movilidad. Con concentraciones de portadores del orden de $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, las variaciones en la conductividad eléctrica responden principalmente a cambios en la movilidad, influenciados por la composición química.

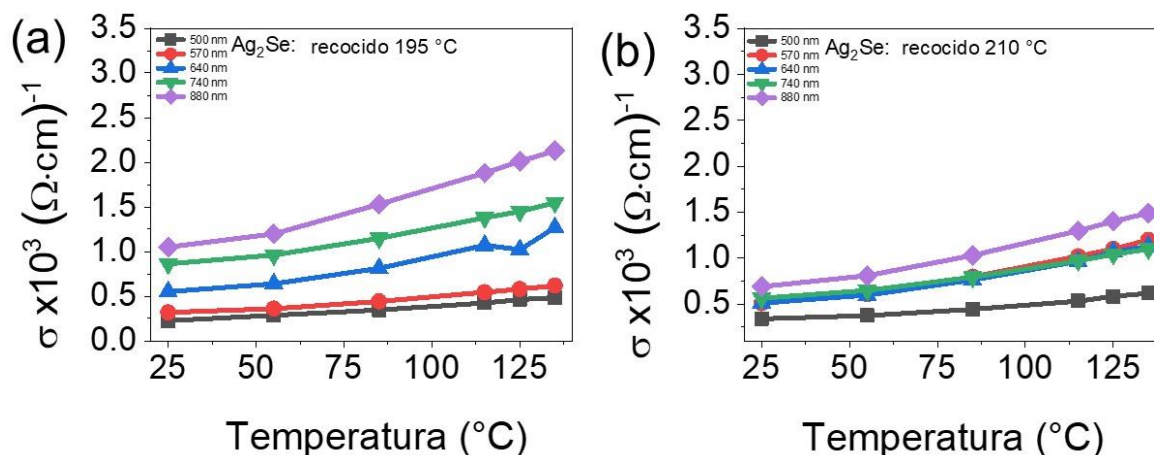


Figura 4.47 Valores de conductividad eléctrica para películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ tratadas térmicamente a (a) 195°C (b) 210°C de espesores de: 500, 570, 640, 740 y 880 nm.

Como se observó en la Figura 4.39 (sección 4.11.2), las películas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ sin tratamiento presentan una composición cercana a la estequiométrica, mientras que aquellas recocidas a 195 °C y 210 °C muestran una estequiometría rica en plata. Adicionalmente, la variación en la concentración de portadores de carga está relacionada con defectos internos y vacancias de selenio que se incrementan durante los procesos de recocido.

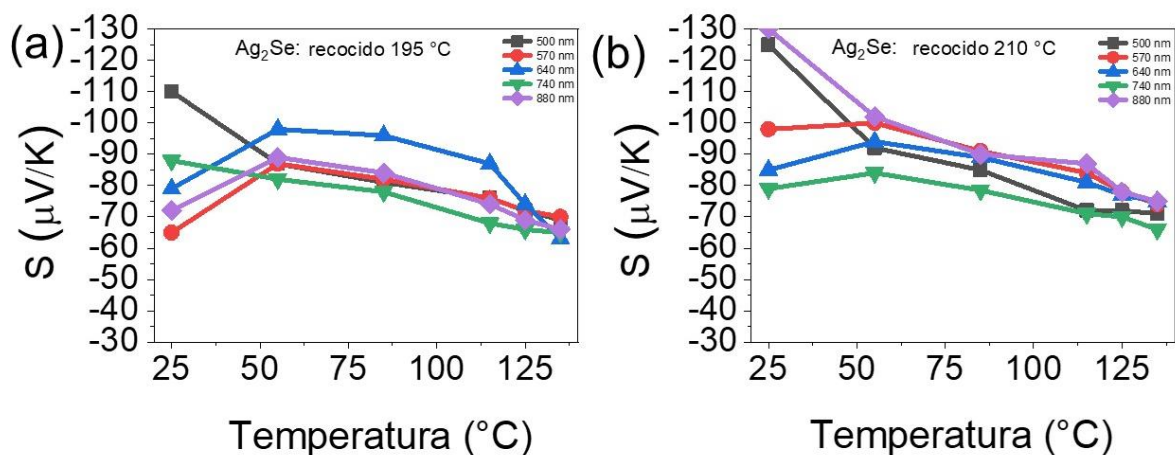


Figura 4.48 Valores de coeficiente Seebeck para películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ tratadas térmicamente a (a) 195 °C (b) 210 °C de espesores de: 500, 570, 640, 740 y 880 nm.

Los coeficientes Seebeck obtenidos para las películas recocidas (Figura 4.48) presentaron valores negativos, característicos de materiales tipo n y consistentes con los valores negativos de portadores de carga obtenidos en las mediciones Hall (sección 4.11.2). Para las películas recocidas a 195 °C (Figura 4.48(a)), el mayor valor de S fue $-110 \pm 4 \mu\text{V/K}$, correspondiente a la película de 500 nm a 25 °C. En el caso de las películas tratadas a 210 °C (Figura 4.48(b)), el valor máximo de S fue $-130 \pm 5 \mu\text{V/K}$ a 25 °C, obtenido para la muestra de 880 nm. Los resultados indican que la disminución en la conductividad eléctrica se compensa con un incremento en el coeficiente Seebeck en todos los casos.

El factor de potencia (PF) estimado para las películas recocidas se presenta en la Figura 4.49. Las películas tratadas a 195 °C (Figura 4.49(a)) alcanzaron un valor máximo de PF de $10.8 \pm 0.75 \mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$ para la película de 880 nm a 85 °C. El tratamiento térmico a 210 °C (Figura 4.49(b)) produjo los mejores resultados, con la película de 880 nm exhibiendo el mayor factor de potencia de $11.69 \pm 0.82 \mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$ a temperatura ambiente.

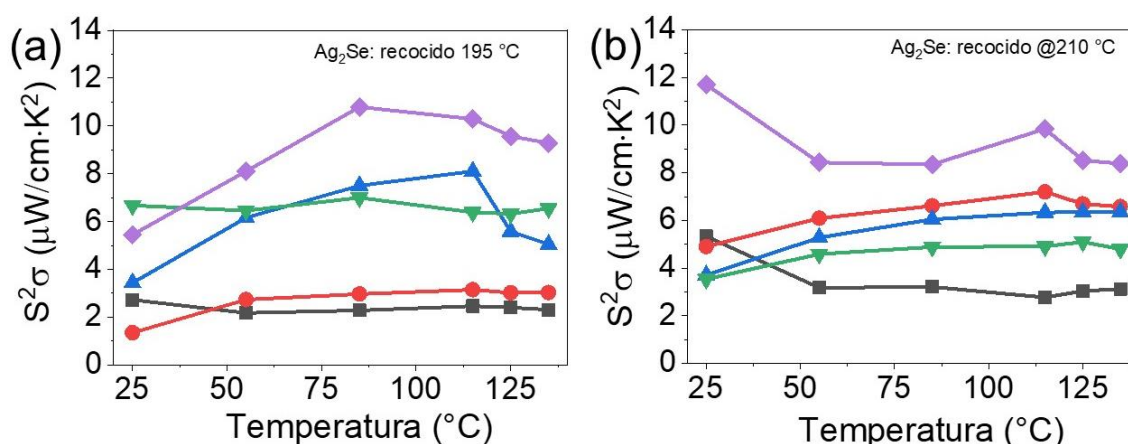


Figura 4.49 Factor de potencia de películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ en función de la temperatura. Recocido a: (a) 195 °C y (b) 210 °C.

En la Figura 4.50 se muestra una gráfica de barras que muestra los PF de diferentes películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ reportadas en la literatura. La barra gris corresponde a una película de 285 nm de espesor obtenida por técnica de evaporación térmica y sin tratamiento térmico posterior a su depósito, esta película delgada presenta un $PF = 3.41 \mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$ y demoró al menos 8 h para la obtención. [15], [87], [91], [92] La siguiente barra (azul) corresponde a una película delgada depositada mediante técnica de sputtering con magnetrón, que se realizó en una atmosfera de 99.99% de argón puro, durante 20 minutos de depósito a una presión de 4.0×10^{-4} Pa. Esta tuvo un tratamiento térmico de 20 minutos en un horno con una presión controlada de 1.33×10^{-1} Pa a 350 °C. Dicha película delgada presentó un $PF = 5.26 \mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$. [15], [87], [91], [92] De color amarillo se muestra una película delgada depositada vía evaporación térmica, que fue recocida en una atmosfera de vacío de 2×10^{-5} mbar a 210 °C. El tiempo para obtener esta película delgada fue no menor a 12 h, obteniéndose de acuerdo con lo reportado un $PF = 7.05 \mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$. [15], [87], [91], [92] En verde está representada la película delgada que se ha mostrado en la sección 4.12.3, la cual

fue obtenida en menos de 5 minutos sin tratamientos térmicos vía electrodeposición y que presenta un $PF = 8.03 \mu W/cm \cdot K^2$, en lila está representada una película delgada que fue depositada mediante evaporación térmica al vacío a 2×10^{-5} mbar con un tratamiento térmico de 1.5 h a $210^\circ C$ a 2×10^{-5} mbar, el tiempo de obtención de estas películas es mayor a 12 h de acuerdo a lo reportado por los autores, reportando un $PF = 11 \mu W/cm \cdot K^2$. [15], [87], [91], [92] Finalmente en rojo se presenta la película delgada de 880 nm obtenida en este trabajo, y recocida a $210^\circ C$ en una mufla en atmosfera aire. Esta película requiere alrededor de 1.55 h para sintetizarse con tratamiento térmico incluido y su $PF = 11.7 \mu W/cm \cdot K^2$, siendo el valor de factor de potencia más alto alcanzado comparado con los trabajos antes mencionados.

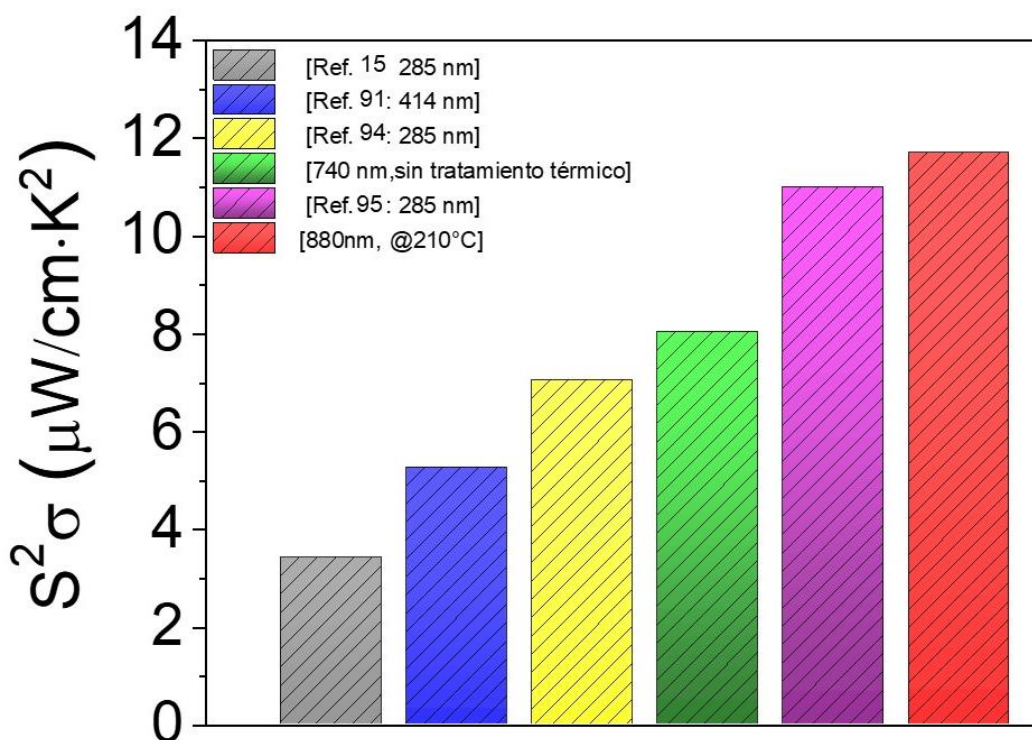


Figura 4.50 Comparación del Factor de potencia con otros reportes en la literatura y con respecto a la película delgada de 740 nm sin tratamiento térmico y la de 880 nm tratada térmicamente a $210^\circ C$. [15], [87], [91], [92]

4.12.5 Conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck de películas delgadas del compuesto β -Ag₂Se/Ag 25 a $135^\circ C$

Para este estudio se sintetizaron tres películas mediante la metodología de multiciclos presentada en la sección 4.8.4, con 15, 20 y 25 ciclos, correspondientes a espesores de 450, 750 y 1050 nm, respectivamente. Las mediciones se realizaron siguiendo la metodología sistemática presentada en la subsección anterior, a temperaturas de 25, 55, 85, 115, 125 y $135^\circ C$, con intervalos de 150 segundos por medición. Al igual que las películas delgadas de β -Ag₂Se, el compuesto exhibió valores negativos del coeficiente Seebeck, confirmando su naturaleza semiconductor tipo n.

La **Figura 4.51(a)** muestra que las películas de 450 y 750 nm presentan conductividades eléctricas similares, aproximadamente $1750 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ a 25°C . La película de 450 nm alcanza $2720 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ a 135°C , mientras que la de 750 nm llega a $2820 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Esta similitud en conductividades sugiere una estequiometría comparable entre ambos compositos. Por otra parte, la película de 1050 nm muestra una disminución en la conductividad eléctrica, registrando $1170 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ a 25°C y alcanzando $1900 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ a 135°C . Como se observa en la **Figura 4.52**, la intensidad de los picos característicos de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ aumenta significativamente en esta película. Esta disminución en la conductividad eléctrica, junto con el cambio en la conductividad del sustrato durante el crecimiento, sugiere que el proceso favorece la formación de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ sobre $\alpha\text{-Ag}$ a mayores espesores, resultando en una estequiometría diferente. La **Figura 4.51(b)** presenta los coeficientes Seebeck de las tres películas del composito. Las películas de 450 y 750 nm muestran valores similares, mientras que la película de 1050 nm exhibe el mayor coeficiente Seebeck ($-90 \mu\text{V/K}$). La película de 450 nm alcanza su máximo valor de $S = -66.32 \mu\text{V/K}$ a 55°C , la de 750 nm registra $S = -66.53 \mu\text{V/K}$ a 85°C , y la de 1050 nm presenta su máximo de $S = -84.18 \mu\text{V/K}$ a temperatura ambiente (25°C). Consistente con los resultados de la sección anterior, se observa una correlación inversa entre la conductividad eléctrica y el coeficiente Seebeck, atribuible a una mayor concentración de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ en las películas más gruesas.

La ligera mejora en conductividad eléctrica de la muestra de 750 nm puede atribuirse a su mayor cristalinidad superficial, como se evidencia en los espectros GIXRD a 5° presentados en las **Figura 4.52(a)** y **4.52(b)**.

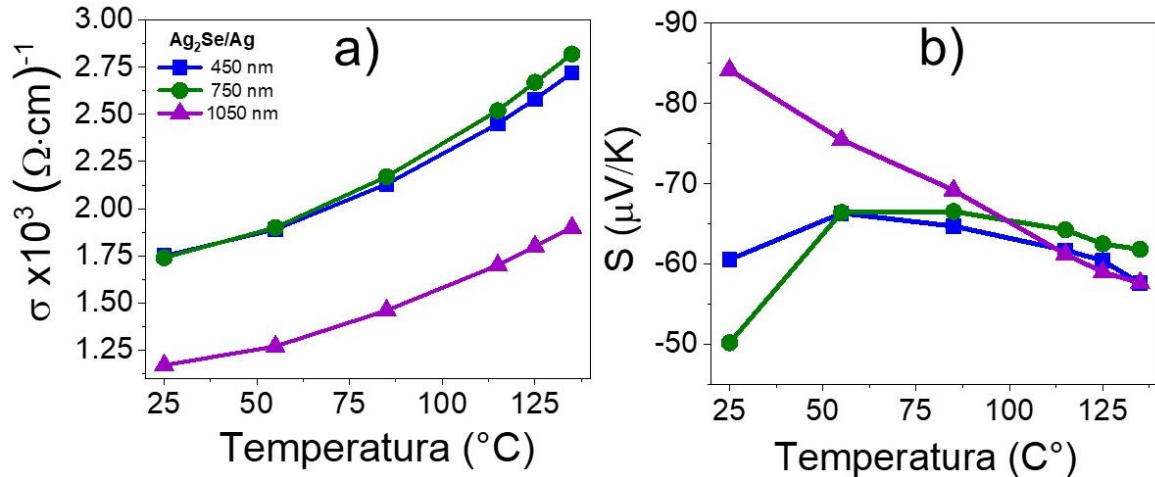


Figura 4.51 Caracterización termoelectrica del compuesto β -Ag₂Se/ α -Ag: (a) Conductividad eléctrica y (b) Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para películas delgadas de 450, 750 y 1050 nm de espesor.

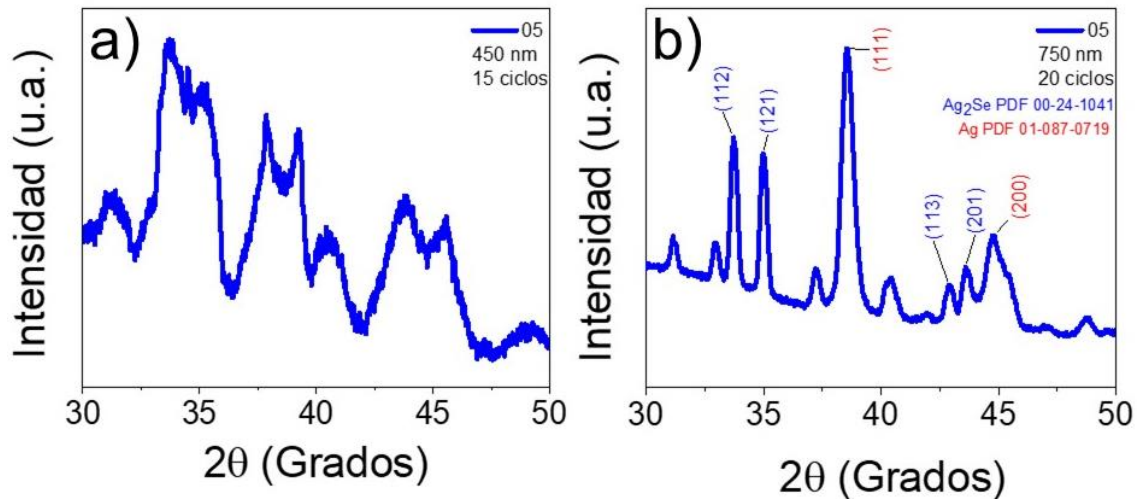


Figura 4.52 Análisis estructural mediante GIXRD a 5° de incidencia del compuesto β -Ag₂Se/ α -Ag: (a) Película delgada de 450 nm (15 ciclos) y (b) Película delgada de 750 nm (20 ciclos), mostrando la evolución de la cristalinidad superficial.

La Figura 4.53 (a) presenta los valores calculados del factor de potencia para películas delgadas del compuesto β -Ag₂Se / α -Ag en tres diferentes espesores. La película delgada de 750 nm exhibe los valores más altos de factor de potencia en todas las temperaturas de medición, excepto a 25 °C. Específicamente, esta muestra exhibe un $PF = 4.37 \mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$ a 25 °C, que se duplica a 55 °C alcanzando $8.37 \mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$, y llega a $10.77 \mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$ a 135 °C, temperatura posterior al punto de transición de fase $\beta \rightarrow \alpha$ -Ag₂Se.

Como se observa en la Figura 4.53 (b), el factor de potencia de este compuesto muestra una menor degradación térmica que su contraparte de β -Ag₂Se puro, exhibiendo una mejora del 34% en eficiencia. Esta mejora puede atribuirse a la presencia de α -Ag en la estructura, que contribuye a optimizar el transporte de carga mientras mantiene valores favorables del coeficiente Seebeck.

La Figura 4.54 presenta una comparación del factor de potencia entre diferentes técnicas y metodologías de síntesis reportadas en la literatura, como se discutió en la sección anterior, incluyendo las películas delgadas previamente presentadas. Los resultados demuestran que el composito desarrollado presenta un desempeño termoeléctrico superior ($PF = 10.77 \mu W/cm \cdot K^2$, azul claro) a las películas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ sin tratamiento térmico previamente estudiadas y muy cercano al valor de las películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ tratadas térmicamente (sección 4.12.4). Esta mejora es particularmente significativa considerando que se mantiene la simplicidad y rapidez del proceso de electrodeposición. Esta metodología permite obtener valores competitivos de factor de potencia mediante el depósito de películas delgadas del composito $\beta\text{-Ag}_2\text{Se} / \alpha\text{-Ag}$ a temperatura ambiente en un tiempo menor a 11 minutos.

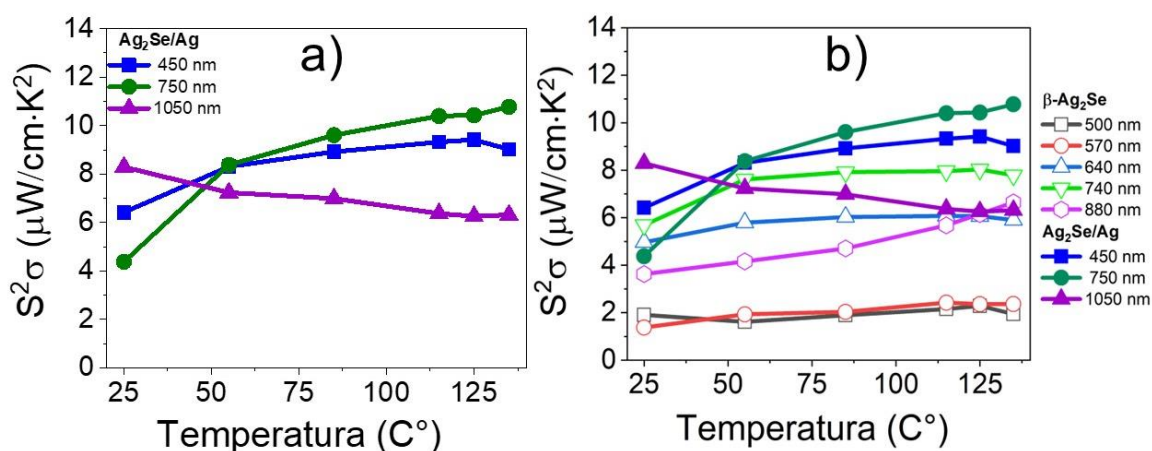


Figura 4.53 Factor de potencia del composito $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}/\alpha\text{-Ag}$: (a) Evolución del factor de potencia en función de la temperatura para compositos $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}/\alpha\text{-Ag}$ de diferentes espesores y (b) Comparación del factor de potencia entre películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ sin tratamiento térmico (presentadas en la sección 4.10.2) y los compositos $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}/\alpha\text{-Ag}$ mostrados en esta sección.

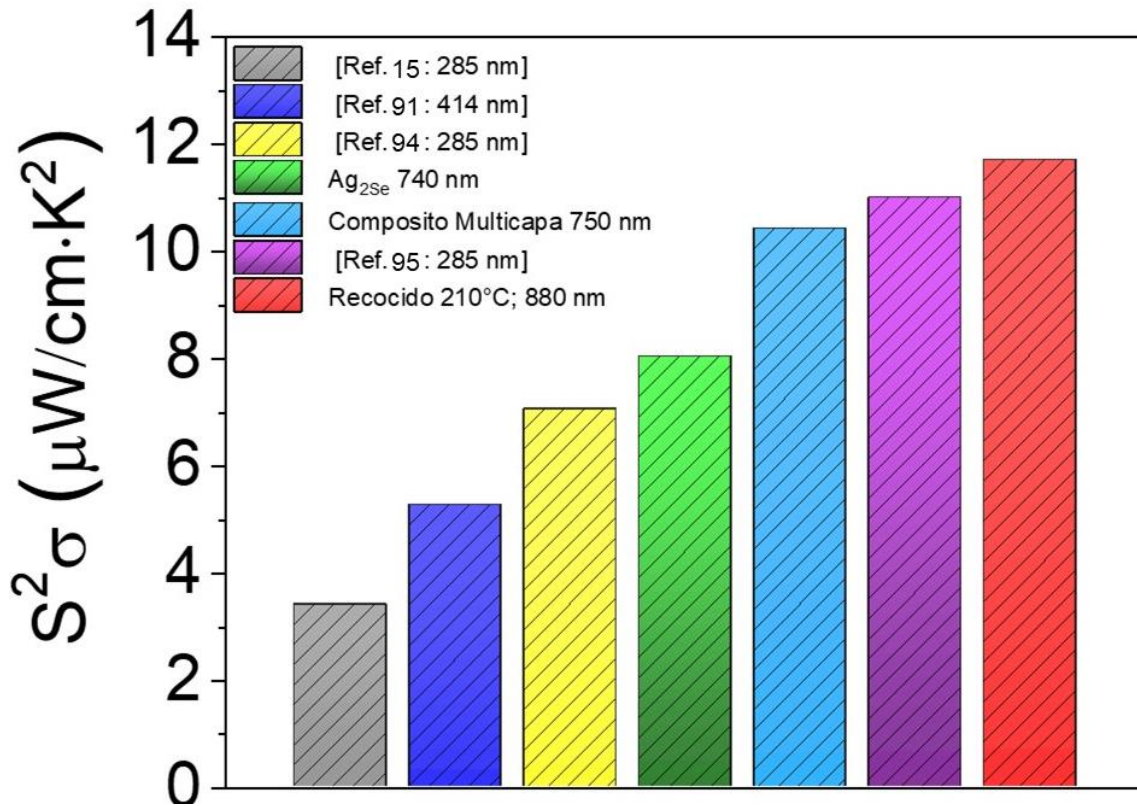


Figura 4.54 Comparación del Factor de potencia de películas delgadas de compositos multicapa de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ contra otras reportadas en la literatura, contra las películas delgadas de 740 nm sin tratamiento térmico (verde) y la de 800 nm recocida a 210°C (rojo) . [15], [91], [94], [95]

4.12.6 Conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck de películas delgadas del composito $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ tipo sándwich 25 a 135 °C

Se realizó la caracterización sistemática de una película de composito con estructura sándwich de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ enriquecido en selenio, con un espesor de 550 nm. Siguiendo el protocolo de caracterización establecido en las secciones anteriores, las mediciones se realizaron con intervalos de 150 segundos para la obtención de datos del coeficiente Seebeck en cada punto de temperatura. Esta película delgada presenta la conductividad eléctrica más alta de todas las muestras caracterizadas, registrando $2960 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ a 25 °C y alcanzando $4500 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ a 135 °C, como se muestra en la Figura 4.55(a), donde se contrasta con los resultados de las secciones anteriores.

El coeficiente Seebeck de la película oscila entre -53.1 y -61.38 $\mu\text{V}/\text{K}$, con un máximo a 55 °C y un mínimo a 125 °C (ver Figura 4.55(b)). Estos valores son similares a los encontrados en las películas delgadas de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$, probablemente debido a que los nodos de $\alpha\text{-Ag}$ emparedados dentro del composito actúan de manera análoga a los crecimientos con exceso de plata observados en la sección 4.12.1. Esta configuración explicaría también la alta conductividad eléctrica, al presentar un crecimiento más controlado y estar aislados por $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ enriquecido en selenio. La Figura 4.55(c) muestra la comparación del factor de

potencia (PF) de este composito tipo sándwich con los resultados de las secciones 4.10.2 y 4.10.3. En orden descendente de eficiencia termoeléctrica, se encuentra primero el composito tipo sándwich, seguido por el composito de depósito secuencial multicapa y finalmente las películas delgadas de β - Ag_2Se . El factor de potencia de este composito alcanza $PF = 9.59 \mu W/cm \cdot K^2$ a $25 \text{ }^\circ C$ y un máximo de $PF = 13.76 \mu W/cm \cdot K^2$ a $135 \text{ }^\circ C$, siendo el valor más alto encontrado y manteniéndose estable incluso después de la temperatura de transición $\beta \rightarrow \alpha$ - Ag_2Se , atribuible al estrés causado por las inserciones de α - Ag entre las capas de β - Ag_2Se enriquecidas en selenio.

La Figura 4.56 presenta una comparación entre este composito, las mejores películas obtenidas en este trabajo y resultados de la literatura, incluyendo películas que requieren tratamientos térmicos posteriores. Este composito tipo sándwich, sintetizado en menos de 12 minutos, muestra una mejora en eficiencia del 71.5% respecto a las películas de β - Ag_2Se de la sección 4.12.3, del 27.7% comparado con el composito secuencial de la sección 4.12.5 y del 17% con respecto a las películas de β - Ag_2Se tratadas térmicamente a $210 \text{ }^\circ C$ de la sección 4.12.4. Estos resultados ponen al composito tipo sándwich al nivel de compositos tales como los $Ag/Ag_2Se/PEDOT/nylon$ ($PF = 14.42 \mu W/cm \cdot K^2$) que requieren de 2 horas de en agitación para que ocurra la reacción química, después pasar por la centrifuga, varios lavados con agua destilada y etanol, filtración asistida por vacío durante 8 horas, pasando por estampado caliente a $200 \text{ }^\circ C$ y 1 MPa por 30 min [93] o películas delgadas de β - Ag_2Se (PF entre $10 \sim 18 \mu W/cm \cdot K^2$) realizados con equipo altamente especializado como las depositadas por Depósito de Laser Pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) que requieren precursores de Ag y Se de 99.999% de pureza a $1000^\circ C$ fusionándose por 12 horas continuas dentro de un tubo de sílice para posteriormente llevar un proceso de recocido de 7 días a $450 \text{ }^\circ C$ para obtener un lingote, posteriormente ser triturado y depositado como película delgada por el método de Sinterizado por chispa de plasma.[24]

El composito tipo sándwich presenta una mejora en el desempeño del PF , este se diseñó con la hipótesis de generar nodos de α - Ag que actuaran como nodos facilitadores para la conducción eléctrica mientras el β - Ag_2Se enriquecido con selenio mantiene las condiciones termoeléctricas aptas para mantener una conductividad térmica baja.

Estos resultados demuestran que la estrategia de diseño de estructuras tipo sándwich, combinada con el control estequiométrico logrado mediante el enriquecimiento de la concentración de sales de selenio en la solución electrolítica del electrodeposito, representa una ventana de oportunidad a la síntesis de películas delgadas basadas en β - Ag_2Se de rápida síntesis sin necesidad de utilizar tratamientos térmicos.

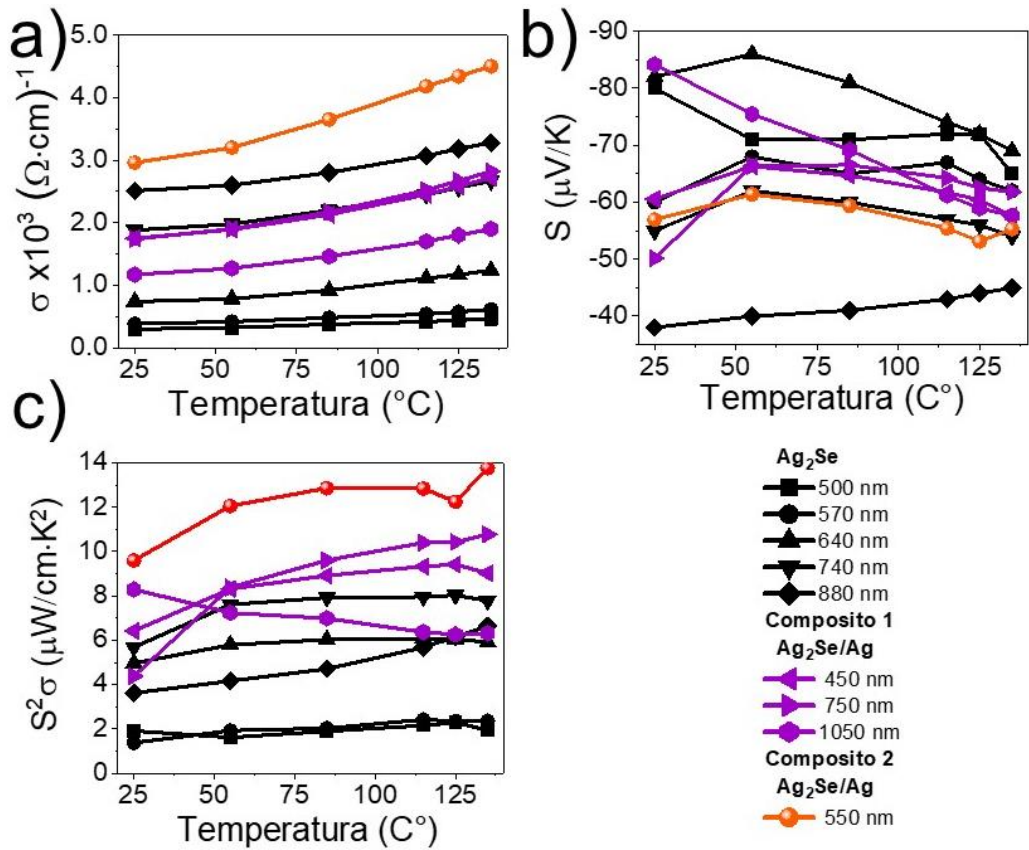


Figura 4.55 Caracterización termoelectrica del composito tipo sandwich $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}/\alpha\text{-Ag}$ enriquecido en selenio: (a) Conductividad electrica, (b) Coeficiente Seebeck, (c) Factor de potencia en funcion de la temperatura

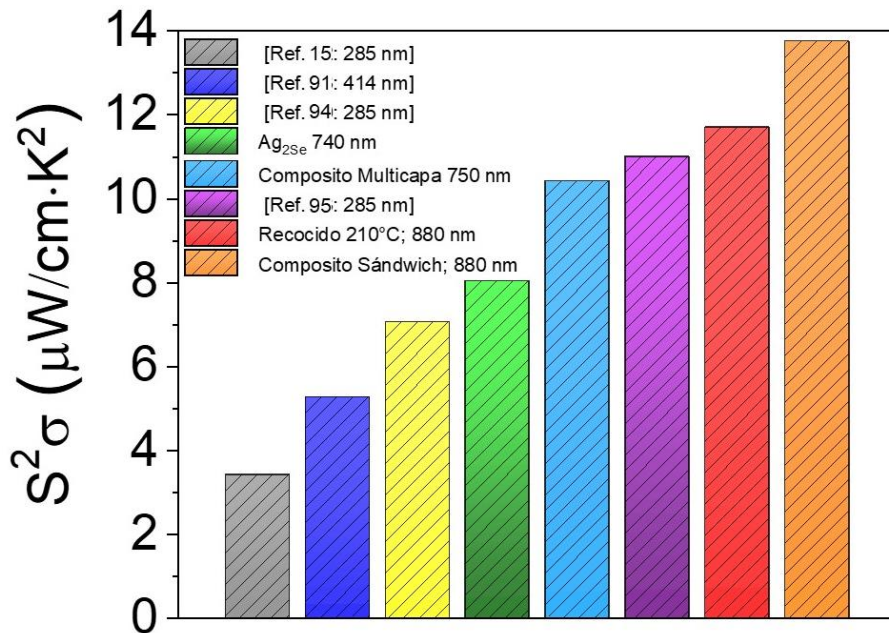


Figura 4.56 Comparación del factor de potencia con otros sistemas reportados en la literatura y con películas delgadas producto de la metodología desarrollada.

Capítulo 5

Conclusiones

De acuerdo a los resultados presentados y discutidos en este trabajo de tesis, se puede decir que no sólo se han cumplido todos los objetivos planteados en el protocolo, sino que se ha demostrado que se ha desarrollado una metodología ultrarrápida para la obtención de películas delgadas semiconductoras de β -Ag₂Se tipo n, las cuales presentan propiedades eléctricas y térmicas para su aplicación en sistemas termoeléctricos de muy alta eficiencia utilizando la técnica de depósito electroquímico.

Los resultados más prometedores de las películas delgadas de β -Ag₂Se se han logrado cuando se obtienen películas con morfologías superficiales uniformes y lisas al utilizar una solución electrolítica de Ag-Se a un valor de pH de 1.15 y aplicando un potencial de -30 mV vs. Ag/AgCl. Además, es importante destacar que las películas de β -Ag₂Se pueden crecerse con diferentes espesores, hasta 1.0 μ m en tiempos de depósito menores a 5 min y composites del tipo β -Ag₂Se/Ag con tiempos de depósito menores a 15 min.

También en este trabajo, se ha demostrado que las películas delgadas de β -Ag₂Se son altamente policristalinas y de buena calidad, con conductividades tipo n en contraste con otros métodos tradicionales que pueden tomar horas o días. Además de presentar un control preciso de espesor mediante el tiempo de depósito con una relación bastante cercana a la lineal. Esta metodología es altamente reproducible y económicamente viable, evitando la necesidad de equipos costosos o condiciones de alto vacío, es más, el proceso se realiza a temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que facilita su potencial escalamiento industrial.

Además, por primera vez se ha realizado la determinación experimental de la función dieléctrica y el valor de la banda de energía prohibida de las películas delgadas de β -Ag₂Se mediante la técnica de elipsometría, reportándose un valor de E_g de 0.24 eV, que se encuentra en el rango de longitud de onda del NIR; razón por la cual es muy difícil calcular dicho valor utilizando el método del gráfico de Tauc.

En cuanto a las propiedades termoeléctricas se ha encontrado que películas delgadas de β -Ag₂Se obtenidas por electrodeposición con espesores de 740 nm proporcionaron un alto valor de $PF \approx 8.03 \mu\text{Wcm}^{-1} \text{K}^2$ en un amplio rango de temperatura (55-125 °C). El valor más alto del factor de potencia de $\approx 11.69 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^2$ se obtuvo para películas delgadas de β -Ag₂Se con un espesor de 880 nm, que se recocieron en aire a 210 °C y exhiben este PF a 25 °C además de enfatizar el hecho del incremento considerable del coeficiente Seebeck de hasta -130 $\mu\text{V/K}$. Además, gracias a esta metodología de electrodeposición fue posible desarrollar dos tipos diferentes de composites gracias a los hallazgos de los experimentos de crecimiento

de capas. Se descubrió que el β -Ag₂Se puede crecer epitaxialmente sobre α -Ag, utilizando los granos de plata como sitios de nucleación. Los estudios GIXRD a múltiples ángulos revelaron una estructura multicapa en los compositos multicapa, las imágenes FIB-SEM sugieren el encapsulamiento exitoso de granos de α -Ag en la matriz de β -Ag₂Se. Estos compositos se dividieron en dos por su construcción: composito por multicapas de β -Ag₂Se/ α -Ag y composito tipo sándwich de β -Ag₂Se/ α -Ag.

En general se ha demostrado que para la síntesis tanto de películas delgadas de β -Ag₂Se, como de compositos β -Ag₂Se/ α -Ag y composito tipo sándwich de β -Ag₂Se/ α -Ag, se mantienen tiempos de síntesis bajos, para los compositos siendo menores a 12 minutos. El composito multicapa (750 nm) mostro ser altamente eficiente a lo largo del rango de temperatura al presentar un $PF \approx 8.37 \mu\text{Wcm}^{-1} \text{K}^2$ en 55 °C y mantenerse creciente hasta su desempeño máximo en 135°C donde alcanza un $PF = 10.77 \mu\text{Wcm}^{-1} \text{K}^2$ lo que significa una mejora del 34 % en eficiencia respecto a las películas de β -Ag₂Se electrodepositadas. Por otro lado el composito tipo “sándwich” de tan sólo 500 nm presento la conductividad eléctrica más alta del conjunto a temperatura ambiente ($2960 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) además de ostentar el PF más alto de todo este trabajo doctoral, teniendo un $PF \approx 13.76 \mu\text{Wcm}^{-1} \text{K}^2$ que implica una mejora del PF 71.5 % con respecto a las películas delgadas de β -Ag₂Se electrodepositadas presentadas en esta tesis, un 27.7 % más con respecto al composito multicapa y un 17 % más con respecto a las películas delgadas de β -Ag₂Se tratadas térmicamente.

Finalmente, también se presenta una innovación técnica al poder transferir películas delgadas sin daño estructural perceptible de manera económica y con la posibilidad de utilizar una amplia gama de sustratos para la transferencia, incluyendo la posibilidad de transferir a sustratos flexibles. Más aún, la metodología propuesta en este trabajo supera las limitaciones tradicionales pues logra la síntesis de materiales de gran calidad con respecto a la literatura eliminando la necesidad de procesos a alto vacío, reduce los tiempos de depósito de horas/días a minutos. Además, la técnica de electrodeposito sumada a la metodología propuesta abre la posibilidad de desarrollar películas más gruesas y potencialmente mejorar aún más los valores del factor de películas de β -Ag₂Se y compositos de β -Ag₂Se/ α -Ag para aplicaciones termoeléctricas avanzadas.

Anexos

6.1 Anexo I

Procedimiento de limpieza de sustratos

El proceso de lavado está directamente relacionado con el sustrato y su recubrimiento, es por eso que se utilizó un lavado diferente dependiendo del tipo de sustrato. A continuación se describe el proceso empleado para la limpieza del sustrato vidrio/SnO₂:F:

- 1) Cada sustrato es pasado por un chorro de agua corriente para eliminar impurezas y posteriormente colocadas en un vaso de precipitado con agua corriente.
- 2) Mientras los sustratos se encuentran en remojo se prepara una solución de jabón neutroalconox, se saca por unidad cada sustrato del vaso de precipitado y con una gasa nueva remojada en la solución se procede a tallar unidireccionalmente las superficies del sustrato. Al término del tallado, el sustrato se coloca en un vaso de precipitado con agua corriente yalconox. Al completar este paso con todos los sustratos, este nuevo vaso de precipitado se coloca a baño ultrasónico por 10 minutos.
- 3) Se retira el agua con jabón neutro del vaso de precipitado y se enjuaga con abundante agua hasta que deje de salir espuma. Los sustratos son trasladados, utilizando una pinza de teflón limpia, a otro vaso de precipitado con agua desionizada y posteriormente se colocan a baño ultrasónico 10 minutos.
- 4) Al finalizar el paso anterior, se realizan dos baños más utilizando acetona y etanol, solamente trasladando los sustratos a otro vaso de precipitado con la solución correspondiente, ambos por 10 minutos.
- 5) Para utilizar un sustrato, se retira el sustrato de la solución con etanol, se enjuaga usando una piseta con agua desionizada y posteriormente se realiza un secado con nitrógeno gaseoso para retirar residuos de agua y/o solvente de la superficie del sustrato.

Bibliografía

- [1] S. Sorrell, “Reducing energy demand: A review of issues, challenges and approaches,” 2015, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2015.03.002.
- [2] C. A. M. Román-Varela *et al.*, “A Rapid Methodology to Obtain Silver Selenide thin Films with Highly Enhanced Thermoelectric Performance,” *Small*, 2025, doi: 10.1002/sml.202408477.
- [3] C. Gayner and K. K. Kar, “Recent advances in thermoelectric materials,” Oct. 01, 2016, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.07.002.
- [4] S. Y. Tee *et al.*, “Thermoelectric Silver-Based Chalcogenides,” Dec. 28, 2022, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/advs.202204624.
- [5] Maciá and Enrique, “Thermoelectric Materials: Advances and Applications.”
- [6] C. Forman, I. K. Muritala, R. Pardemann, and B. Meyer, “Estimating the global waste heat potential,” May 01, 2016, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2015.12.192.
- [7] Z. H. Zheng *et al.*, “Significantly (001)-textured Ag₂Se thin films with excellent thermoelectric performance for flexible power applications,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 10, no. 40, pp. 21603–21610, Sep. 2022, doi: 10.1039/d2ta06356e.
- [8] C. A. M. Román-Varela, C. J. Diliegros-Godines, M. E. Calixto, and E. López-Cruz, “Ellipsometry study of the dielectric function of Ag₂Se thin films deposited by electrodeposition,” *Mater Lett*, vol. 364, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.matlet.2024.136338.
- [9] M. Ferhat and J. Nagao, “Thermoelectric and transport properties of β -Ag₂Se compounds,” *J Appl Phys*, vol. 88, no. 2, pp. 813–816, Jul. 2000, doi: 10.1063/1.373741.
- [10] T. Day *et al.*, “Evaluating the potential for high thermoelectric efficiency of silver selenide,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 1, no. 45, pp. 7568–7573, Dec. 2013, doi: 10.1039/c3tc31810a.
- [11] U. Chougale *et al.*, “Synthesis, characterization and surface deformation study of nanocrystalline Ag₂Se thin films,” *Materials Physics and Mechanics*, vol. 17, no. 1, pp. 47–58, May 2013, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/282130209>
- [12] L. B. Chandrasekar, R. Vijayalakshmi, B. Rajeswari, R. Chandramohan, G. Arivazhagan, and S. A. Packiaseeli, “Preparation and Characterization of Silver Selenide Thin Film,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 44, no. 6, pp. 653–657, Dec. 2014, doi: 10.1007/s13538-014-0249-z.
- [13] S. Hou *et al.*, “High performance wearable thermoelectric generators using Ag₂Se films with large carrier mobility,” *Nano Energy*, vol. 87, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106223.
- [14] J. A. Perez-Taborda, O. Caballero-Calero, L. Vera-Londono, F. Briones, and M. Martin-Gonzalez, “High Thermoelectric zT in n-Type Silver Selenide films at Room Temperature,” *Adv Energy Mater*, vol. 8, no. 8, Mar. 2018, doi: 10.1002/aenm.201702024.
- [15] S. Jindal, S. Singh, G. S. S. Saini, and S. K. Tripathi, “Optimization of thermoelectric power factor of (013)-oriented Ag₂Se films via thermal annealing,” *Mater Res Bull*, vol. 145, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111525.

- [16] M. M. Mallick *et al.*, “New frontier in printed thermoelectrics: Formation of β -Ag₂Se through thermally stimulated dissociative adsorption leads to high: ZT,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 8, no. 32, pp. 16366–16375, Aug. 2020, doi: 10.1039/d0ta05859a.
- [17] M. Jin *et al.*, “Investigation on Low-Temperature Thermoelectric Properties of Ag₂Se Polycrystal Fabricated by Using Zone-Melting Method,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, no. 34, pp. 8246–8255, Sep. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcelett.1c02139.
- [18] Y. Li *et al.*, “Exceptionally High Power Factor Ag₂Se/Se/Polypyrrole Composite Films for Flexible Thermoelectric Generators,” *Adv Funct Mater*, vol. 32, no. 7, Feb. 2022, doi: 10.1002/adfm.202106902.
- [19] X. Li *et al.*, “Exceptional power factor of flexible Ag/Ag₂Se thermoelectric composite films,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 434, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.134739.
- [20] Y. Lei *et al.*, “Microstructurally Tailored Thin β -Ag₂Se Films toward Commercial Flexible Thermoelectrics,” *Advanced Materials*, vol. 34, no. 7, Feb. 2022, doi: 10.1002/adma.202104786.
- [21] Z. ZHENG *et al.*, “Achieving Ultrahigh Power Factor In n-type Ag₂Se Thin Films By Carrier Engineering,” Aug. 25, 2021. doi: 10.21203/rs.3.rs-827728/v1.
- [22] J. Niu *et al.*, “In-situ growth of high room temperature thermoelectric performance Ag₂Se thin films,” *Mater Lett*, vol. 312, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2022.131662.
- [23] J. Chen *et al.*, “Hierarchical Structures Advance Thermoelectric Properties of Porous n-type β -Ag₂Se,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 46, pp. 51523–51529, Nov. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c15341.
- [24] K. Zhou *et al.*, “Non-epitaxial pulsed laser deposition of Ag₂Se thermoelectric thin films for near-room temperature applications,” *Ceram Int*, vol. 42, no. 10, pp. 12490–12495, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.05.037.
- [25] Y. H. Robin Chang *et al.*, “Improved Thermoelectric–Photovoltaic Performance of Ag₂Se Originating from a Halogenation-Induced Wider Band Gap and Low Crystal Symmetry,” *ACS Appl Energy Mater*, vol. 5, no. 5, pp. 6019–6031, May 2022, doi: 10.1021/acsaem.2c00438.
- [26] H. Z. Duan, Y. L. Li, K. P. Zhao, P. F. Qiu, X. Shi, and L. D. Chen, “Ultra-Fast Synthesis for Ag₂Se and CuAgSe Thermoelectric Materials,” *JOM*, vol. 68, no. 10, pp. 2659–2665, Oct. 2016, doi: 10.1007/s11837-016-1980-4.
- [27] R. Kumar and R. Singh, *Thermoelectricity and Advanced Thermoelectric Materials*. Elsevier, 2021. doi: 10.1016/B978-0-12-819984-8.09991-4.
- [28] Y.-T. Jao, Y.-C. Li, Y. Xie, and Z.-H. Lin, “A Self-Powered Temperature Sensor Based on Silver Telluride Nanowires,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 6, no. 3, pp. N3055–N3057, 2017, doi: 10.1149/2.0101703jss.
- [29] C. Jiang *et al.*, “Ultrahigh Performance of n-Type Ag₂Se Films for Flexible Thermoelectric Power Generators,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 8, pp. 9646–9655, Feb. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b21069.
- [30] Q. Gao *et al.*, “High Power Factor Ag/Ag₂Se Composite Films for Flexible Thermoelectric Generators,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 12, pp. 14327–14333, Mar. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c02194.

- [31] T. J. Seebeck, "Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz," *Ann Phys*, vol. 82, no. 3, pp. 253–286, 1826, doi: <https://doi.org/10.1002/andp.18260820302>.
- [32] N. Cusack and P. Kendall, "The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 72, p. 898, 1956, doi: [10.1088/0370-1328/72/5/429](https://doi.org/10.1088/0370-1328/72/5/429).
- [33] M. A. Contreras-Ruiz, "Optimización de la Banda Prohibida de Cu(In,Ga)Se₂ en Película Delgada Mediante Selenización," *Ciencia de Materiales*, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, 2021.
- [34] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., 2005. doi: [10.1002/0470009403](https://doi.org/10.1002/0470009403).
- [35] M. Ciobanu, J. P. Wilburn, M. L. Krim, and D. E. Cliffel, "1 - Fundamentals," in *Handbook of Electrochemistry*, C. G. Zoski, Ed., Elsevier, 2007, pp. 3–29, ISBN 9780444519580. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50002-1>.
- [36] S. Chen, "2 - Practical Electrochemical Cells," in *Handbook of Electrochemistry*, C. G. Zoski, Ed., Elsevier, 2007, pp. 33–56, ISBN 9780444519580. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50003-3>.
- [37] J. T. Maloy, "Factors Affecting the Shape of Current-Potential Curves," 1983.
- [38] L. R. Faulkner, "Understanding Electrochemistry: Some Distinctive Concepts," *Journal of Chemistry Education*, vol. 60, no. 4, p. 262, Apr. 1983, doi: <https://doi.org/10.1021/ed060p262>.
- [39] F. Nasirpour, "Springer Series in Surface Sciences 62 Electrodeposition of Nanostructured Materials." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/409>
- [40] M. E. Calixto, K. D. Dobson, B. E. McCandless, and R. W. Birkmire, "Controlling Growth Chemistry and Morphology of Single-Bath Electrodeposited Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films for Photovoltaic Application," *J Electrochem Soc*, vol. 153, no. 6, p. G521, 2006, doi: [10.1149/1.2186764](https://doi.org/10.1149/1.2186764).
- [41] F. C. Anson, A. Amos, N. Laboratones, and R. A. Osteryoung, "Chronocoulometry: a convenient, rapid, and reliable technique for detection and determination of adsorbed reactants," 1983.
- [42] A. J. Bard, G. Inzelt, and F. Scholz, "Electrochemical Dictionary," in *Electrochemical Dictionary*, 2nd ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, ch. E, pp. 241–357. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-642-29551-5_5.
- [43] J. C. Ramos, A. E. Villanueva Luna, and C. M. Ortiz Lima, "Espectroscopia Raman y sus aplicaciones," *Optica Pura y Aplicada*, vol. 46, no. 1, pp. 83–95, 2013, doi: [10.7149/OPA.46.1.83](https://doi.org/10.7149/OPA.46.1.83).
- [44] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Third Edition. Pearson Education Limited, 2014.
- [45] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems*, 1st ed. Springer Berlin, Heidelberg, 2011. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>.
- [46] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*.
- [47] G. Patonay, G. Beckford, and P. Hänninen, "Handbook of Spectroscopy: Uv-Vis and NIR Fluorescence Spectroscopy," G. Gauglitz and D. S. Moore, Eds., Wiley-VCH, 2014, ch. 26, pp. 999–1036. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527654703.ch26>.

- [48] T. Owen, *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*, Primer., no. Primer. Germany: Agilent Technologies, 2000. doi: 5980-1397E.
- [49] D. F. Swinehart, "The Beer-Lambert Law," *Jorunal of chemical Education*, vol. 39, no. 7, pp. 333–334, Jul. 1962, doi: <https://doi.org/10.1021/ed039p333>.
- [50] P. Atkins and J. De Paula, *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY*, Eighth. Oxford University Press, 2006.
- [51] J. Barranco Cisneros, "Síntesis y Caracterización Óptica de Fluoruros Metálicos en Películas Delgadas Para Aplicaciones en Microcavidades de Silicio," *Material Science*, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2020.
- [52] J. Tauc, "Optical Properties And Electronic Structure of Amorphous Ge and Si," *Mat. Res. Bull*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1968.
- [53] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie, "Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system," *Phys Status Solidi B Basic Res*, vol. 252, no. 8, pp. 1700–1710, Aug. 2015, doi: 10.1002/pssb.201552007.
- [54] O. Stenzel, *The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction*, 2nd ed. Germany: Springer Berlin, Heidelberg, 2005. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-21602-7>.
- [55] "Principles of Spectroscopic Ellipsometry," in *Spectroscopic Ellipsometry*, 2007, pp. 81–146. doi: <https://doi.org/10.1002/9780470060193.ch4>.
- [56] H. G. . Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry*. William Andrew Pub. ; Springer, 2005.
- [57] G. E. Jellison and F. A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Appl Phys Lett*, vol. 69, no. 3, pp. 371–373, Jul. 1996, doi: 10.1063/1.118064.
- [58] W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, 1st ed. Springer New York, NY, 2007. doi: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0>.
- [59] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AEM*, 2nd ed. Springer New York, NY. doi: <https://doi.org/10.1007/b136495>.
- [60] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4th ed. Springer New York, NY, 2017. doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>.
- [61] Y. Leng, *MATERIALS CHARACTERIZATION: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, 1st ed. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2013. doi: DOI:10.1002/9783527670772.
- [62] R. Castaing, "Application of Electron Probes to Local Chemical and Crystallographic Analysis," *Science*, University of Paris, 1951.
- [63] N. Yao, *Focused ion beam systems : Basics and applications*. Cambridge University Press, 2007. doi: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511600302>.
- [64] J. Orloff, M. Utlaut, and L. Swanson, *High Resolution Focused Ion Beams: FIB and its Applications*. Springer US, 2003. doi: 10.1007/978-1-4615-0765-9.
- [65] P. Jonathan. Eaton and Paul. West, *Atomic force microscopy*. Oxford University Press, 2018.
- [66] E. Meyer, R. Bennewitz, and H. J. Hug, "Scanning Probe Microscopy The Lab on a Tip Second Edition Graduate Texts in Physics." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/8431>

- [67] F. J. Giessibl, "Advances in atomic force microscopy," *Rev Mod Phys*, vol. 75, no. 3, pp. 950–978, Jul. 2003, doi: DOI:https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.949.
- [68] L. J. Van der Pauw, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape," *Philips Research Reports*, no. 13, p. 19, 1958.
- [69] F. S. Oliveira, R. B. Cipriano, F. T. da Silva, E. C. Romão, and C. A. M. dos Santos, "Simple analytical method for determining electrical resistivity and sheet resistance using the van der Pauw procedure," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-72097-1.
- [70] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976. doi: DOI:10.4236/jmp.2018.98103.
- [71] N. Cusack and P. Kendall, "The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 72, p. 898, 1956, doi: 10.1088/0370-1328/72/5/429.
- [72] Linseis Messgeräte GmbH, "Seebeck coefficient measurement with the Linseis HCS Fig.: Sample holder for Seebeck coefficient measurement," 2020.
- [73] Linseis Messgeräte GmbH, "Manual Seebeck coefficient and resistivity analyzer (LSR 1) Content," 2020.
- [74] L. B. Chandrasekar, R. Vijayalakshmi, B. Rajeswari, R. Chandramohan, G. Arivazhagan, and S. A. Packiaseeli, "Preparation and Characterization of Silver Selenide Thin Film," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 44, no. 6, pp. 653–657, Dec. 2014, doi: 10.1007/s13538-014-0249-z.
- [75] J. Tu *et al.*, "Fundamental Understanding on Selenium Electrochemistry: From Electrolytic Cell to Advanced Energy Storage," May 01, 2024, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/eem2.12664.
- [76] R. Chen, D. Xu, G. Guo, and Y. Tang, "Electrodeposition of silver selenide thin films from aqueous solutions," *J Mater Chem*, vol. 12, no. 5, pp. 1437–1441, 2002, doi: 10.1039/b107177g.
- [77] P. Naumov, O. Barkalov, H. Mirhosseini, C. Felser, and S. A. Medvedev, "Atomic and electronic structures evolution of the narrow band gap semiconductor Ag₂Se under high pressure," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 28, no. 38, Jul. 2016, doi: 10.1088/0953-8984/28/38/385801.
- [78] Q. Cao and R. Che, "Synthesis of near-infrared fluorescent, elongated ring-like Ag₂Se colloidal nanoassembly," *The Royal Society of Chemistry*, vol. 00, no. 00, p. 13, Jan. 2012, doi: 10.1039/x0xx00000x.
- [79] H. Cao *et al.*, "Ag₂Se complex nanostructures with photocatalytic activity and superhydrophobicity," *Nano Res*, vol. 3, no. 12, pp. 863–873, 2010, doi: 10.1007/s12274-010-0057-x.
- [80] J. P. Rino, Y. M. M. Hornos, G. A. Antonio, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, and P. Vashishta, "Structural and dynamical correlations in Ag₂Se: A molecular dynamics study of superionic and molten phases," *J Chem Phys*, vol. 89, no. 12, pp. 7542–7555, 1988, doi: 10.1063/1.455287.
- [81] K. Ogusu, T. Kumagai, Y. Fujimori, and M. Kitao, "Thermal analysis and Raman scattering study on crystallization and structure of Ag_x(As_{0.4}Se_{0.6})_{100-x} glasses," *J Non Cryst Solids*, vol. 324, no. 1–2, pp. 118–126, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0022-3093(03)00236-9.
- [82] M. N. Kozicki, M. Mitkova, J. Zhu, and M. Park, "Nanoscale phase separation in Ag-Ge-Se glasses," 2002. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/mee

- [83] J. P. Ge, S. Xu, L. P. Liu, and Y. D. Li, “A positive-microemulsion method for preparing nearly uniform Ag₂Se nanoparticles at low temperature,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 12, no. 13, pp. 3672–3677, Apr. 2006, doi: 10.1002/chem.200600006.
- [84] V. V. Poborchii, A. V. Kolobov, and K. Tanaka, “An in situ Raman study of polarization-dependent photocrystallization in amorphous selenium films,” *Appl Phys Lett*, vol. 72, no. 10, pp. 1167–1169, 1998, doi: 10.1063/1.121002.
- [85] Y. H. R. Chang *et al.*, “Stretchable AgX (X = Se, Te) for Efficient Thermoelectrics and Photovoltaics,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 21, pp. 25121–25136, Jun. 2021, doi: 10.1021/acscami.1c04759.
- [86] O. Alekperov *et al.*, “Temperature dependent spectroscopic ellipsometry of Ag₂Se and Ag₂S with phase transitions from ionic to superionic conductivity state,” *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, vol. 12, no. 6, pp. 605–609, Jun. 2015, doi: 10.1002/pssc.201400367.
- [87] S. Jindal, S. Singh, G. S. S. Saini, and S. K. Tripathi, “Enhanced thermopower in (013)-oriented silver selenide films produced by thermal annealing,” *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 126, no. 5, May 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03534-1.
- [88] M. Kemell, F. Dartigues, M. Ritala, and M. Leskelä, “Electrochemical preparation of In and Al doped ZnO thin films for CuInSe₂ solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 434, no. 1–2, pp. 20–23, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00464-4.
- [89] J. Fu, H. Yu, Y. Wu, Y. Liu, Y. Zheng, and X. Zhang, “Thickness dependence of microstructure and thermoelectric performance in Ag₂Se films,” *Thin Solid Films*, vol. 804, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.tsf.2024.140466.
- [90] J. Liu *et al.*, “Enhanced thermoelectric and mechanical properties in hierarchical tubular porous cuprous selenide,” *Scr Mater*, vol. 176, pp. 104–107, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2019.09.009.
- [91] S. Jindal, S. Singh, G. S. S. Saini, and S. K. Tripathi, “Low temperature thermoelectric power factors of thermally evaporated Ag₂Se thin films,” in *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., May 2020. doi: 10.1063/5.0001841.
- [92] J. Zang *et al.*, “Effect of post-annealing treatment on the thermoelectric properties of Ag₂Se flexible thin film prepared by magnetron sputtering method,” *Results Phys*, vol. 45, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.rinp.2023.106222.
- [93] Z. Wang *et al.*, “High performance Ag₂Se/Ag/PEDOT composite films for wearable thermoelectric power generators,” *Materials Today Physics*, vol. 21, p. 100553, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.MTPHYS.2021.100553.