

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

“Estudio del proceso de formación de películas delgadas de In_2S_3 por deposición química sobre polietilennafalato usando espectroscopía de infrarrojo”

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Omar Armando Castelo González

Hermosillo, Sonora

Diciembre 2009

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

*Nuestra mayor gloria no está en no haber caído nunca,
sino en levantarnos cada vez que caemos.*

Oliver Goldsmith (1728-1774) Escritor británico.

DEDICATORIAS

A mis padres:

*Por ser mis compañeros y amigos en este camino, por su apoyo incondicional
pero sobre todo por ser mis padres.*

A mis hermanos:

Por su cariño y por hacer mi vida mas interesante.

A Dra. Mérida Sotelo Lerma:

*Por ser mi maestra, amiga y familia, por siempre creer en mí y exigirme cada
día más.*

A mis dos angeles:

Mis abuelas Emilia y mamá Mery.

A nitsa:

Por regresarme las ganas de soñar.

A mi tía María Elena

*Por su cariño, por ser un apoyo importantísimo tanto en mi vida académica
como personal.*

A mis tíos Francisco, Carlos (charlie) y Armando

AGRADECIMIENTOS

A Dra. Mérida Sotelo Lerma, por convertirse en esa voz de aliento, no dejarme claudicar y sobre todo por su amistad y cariño, eternamente agradecido.

A la Dra. Hisila, Dr. Raul, Dra. Judith y a la Dra. Hailin Hu, por su valiosa ayuda en este trabajo de investigación.

A Jorge y Raquel, sin ustedes esto no hubiera sido posible.

A Erika, por ser mi cómplice en mis logros y por convertirse en alguien insustituible en mi vida.

A Viviana, por todo su apoyo pero sobre todo por su amistad. A la familia Reyes Márquez por su cariño.

A mis primos faby, JF, robert y David por el cariño y por darme espacio en sus vidas.

A mi tío Jesús, por todo el apoyo que me brindo y por su cariño hacia mí y mi familia.

A mis compañeros de vida, Armando, Anaed, Enrique, Jorge, José Luis, Mónica y Oscar, por convertir mi vida en algo para recordar.

A Noel y Jorge, mis compañeros que terminaron convirtiéndose en amigos.

A Octavio (tavo), por tu apoyo fundamental en esta etapa de mi vida.

A la familia Garzón González, por darme la mejor infancia que pude desear.

Al Dr. Manuel Quevedo, por su invaluable apoyo y su amistad.

A Adriana por tu amistad a pesar de la distancia.

A Dalia, por su amistad y apoyo tanto en la escuela como en las fiestas.

A mis tíos Héctor, Ana, shagua, Trini y toti, por todo su cariño y ayudarme ha ser las persona que soy.

A mis compañero y amigos, Dulce, Nazareth, Octavio, Flor, Jose, Arnoldo, Wilson, Ahmed, Yazmin, Sherida, David, Mily, Aby, Gonzalo Enrique Vizcarra, Zeus, Irene... y todos aquellos que sin su ayuda esto no hubiera sido posible. A Huberto Palma, por enseñarme el valor del trabajo.

A CONACYT por el apoyo económico brindado.

A la Universidad de Sonora, en particular a todos los que forman parte del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (maestros y administrativos) por sus enseñanzas, apoyo y permitirme trabajar en sus instalaciones.

Al Centro de Investigación en Energía (CIE) de la UNAM, en especial al Maria luisa, por su invaluable ayuda en este trabajo, al Dr. Nair y la Dra. Nair, por apoyo durante mi estancia, a Oscar, Enue, David, Harumi, David (diablo), Sarah y Campos.

ÍNDICE

	Página
DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
ÍNDICE.....	iv
LISTA DE TABLAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
JUSTIFICACIÓN.....	xii
OBJETIVOS.....	xiii
RESUMEN.....	xiv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 Espectroscopía.....	4
2.1.1 Definición de términos.....	5
2.2 Espectroscopía de Infrarrojo.....	6
2.2.1 Fenómeno de absorción (momento dipolar).....	8
2.2.2 Modos de vibración.....	9
2.2.2.1 Tipos de vibraciones.....	10
2.2.3 Simetría molecular.....	12
2.2.3.1 Operaciones y elementos de simetría.....	12
2.2.3.2 Grupos puntuales de simetría.....	13
2.2.4 Oscilador armónico.....	14
2.2.5 Tipos de instrumentos de infrarrojo.....	16

2.2.6	Aplicación de la FT-IR.....	20
2.2.7	Espectroscopía de infrarrojo para inorgánicos.....	21
2.3	Semiconductores.....	22
2.3.1	Tipos de Semiconductores.....	23
2.3.1.1	Sulfuro de Indio.....	26
2.3.2	Aplicaciones de semiconductores.....	26
2.3.2.1	Celdas Solares.....	26
2.4	Depósito de películas delgadas.....	29
2.4.1	Deposición por Baño Químico (DBQ).....	31
2.4.2	Mecanismo de reacción.....	33
2.4.2.1	Mecanismo de reacción del sulfuro de cadmio (CdS).....	38
2.5	Polietilennaftalato (PEN).....	40
2.6	Avances recientes del grupo de trabajo.....	42
2.7	Técnicas de caracterización.....	52
2.7.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	52
2.7.2	Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	55
2.7.2.1	Principios generales de RMN.....	55
2.7.2.2	Efectos del entorno molecular en los espectros de RMN.....	57
2.7.2.2.1	Apantallamiento (σ).....	57
2.7.2.2.2	Desdoblamiento spin-spin	58
2.7.2.2.3	Equivalencia nuclear.....	58
2.9.3	Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-VIS).....	61
3	MATERIALES Y MÉTODOS.....	67

3.1	Obtención de las películas.....	67
3.1.1	Sustrato.....	67
3.1.2	Preparación de reactivos.....	67
3.1.3	Procedimiento de DBQ.....	67
3.2	Caracterización.....	70
4	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	72
4.1	Caracterización óptica.....	72
4.1.1	Transmitancia.....	72
4.2	Caracterización estructural.....	77
4.2.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	77
4.3	Caracterización química.....	79
4.3.1	Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR).....	79
4.3.1.1	Polietilennaftalato.....	81
4.3.1.2	In ₂ S ₃ /PEN	81
4.3.1.3	Sulfuro de indio.....	89
4.3.1.4	Soluciones utilizadas para la obtención de las películas.....	89
4.3.2	Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN-H).....	95
4.3.3	Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-VIS).....	98
5	CONCLUSIONES.....	103
6	PERSPECTIVAS.....	105
	BIBLIOGRAFÍA.....	106
	ANEXOS.....	113

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Temperaturas de transición vítrea de los polímeros más comunes.....	43
Tabla 2. Composición en porcentaje atómico de las películas de sulfuro de indio como fueron depositadas a diferentes tiempos.....	44
Tabla 3. Especies detectadas en disolución y sus constantes de formación para el sistema de In_2S_3 a 30°C . El logaritmo de la constante del agua ($\log K_w$) fue -13.98.....	48
Tabla 4. Porcentaje de las especies químicas presentes a pH 2.5 en la disolución de reacción de la formulación química para In_2S_3	51

LISTA DE FIGURAS

	Pagina
Figura 1. Esquema de la radiación electromagnética.....	7
Figura 2. Tipos de vibración.....	11
Figura 3. Esquema de un interferómetro de Michelson.....	18
Figura 4. Comparación entre las BV y BC de un conductor, un semiconductor y un aislante.....	24
Figura 5. Representación esquemática del efecto de la adición de impurezas.....	25
Figura 6. Forma simple de funcionamiento de una celda solar. Los portadores de cargas negativas y positivas son conectados por la unión <i>pn</i> y dan lugar a una corriente.....	28
Figura 7. Imagen representativa de una celda solar CdS/CdTe.....	30
Figura 8. Elaboración de película delgada.....	32
Figura 9. Esquema de las etapas y mecanismos que se llevan a cabo en DBQ.....	34
Figura 10. Mecanismo de reacción propuesto por Kaufmann <i>et al.</i> para la formación de $\text{In}(\text{OH},\text{O})_x\text{S}_y$	37
Figura 11. Unidad estructural química de PEN.....	41
Figura 12. Espectro de XPS para indio de la películas de In_2S_3 de 7, 28 y 72 horas.....	46
Figura 13. Espectro de XPS para azufre de la películas de In_2S_3 de 7, 28 y 72 horas.....	47

Figura 14. Diagrama de distribución de especies general de la formulación química para In_2S_3 : distribución de las especies químicas con respecto al pH de una disolución de InCl_3 1.0 mM, CH_3COOH 10 mM y CH_3CSNH_2 20 mM.....	50
Figura 15. Esquema de la reflexión de un haz de rayos X por los planos cristalinos. (a) radiaciones fuera de fase, interacción destructiva. (b) radiación en fase, interacción constructiva. (c) parámetros necesarios para la ecuación de Bragg.....	54
Figura 16. Representación esquemática de la formación del campo magnético producido por el giro del núcleo y el efecto de aplicar un campo magnético externo.....	56
Figura 17. Apantallamiento diamagnético de un núcleo.....	59
Figura 18. Desdoblamiento del protón H^a por presencia del campo magnético originado por el protón vecino H^b	60
Figura 19. Desdoblamiento de un protón con dos vecinos equivalentes.....	62
Figura 20. Representación de la distribución electrónica de los orbitales moleculares sigma (σ).....	63
Figura 21. Arreglo experimental del método DBQ utilizado en este trabajo.....	68
Figura 22. Fotografía de una serie de películas de diferentes tiempos de reacción, a) 7, b) 14, c) 28, d) 48 y e) 72 horas.....	73
Figura 23. Espectro de transmitancia del PEN y películas a distintos tiempos (24, 48 y 72 hrs).....	74
Figura 24. Espectro de $(\text{D.O.} \cdot E)^2$ contra E de las películas de In_2S_3 de 48 y 72 horas, y su extrapolación.....	75

Figura 25. Espectro de $(D.O. *E)^{1/2}$ contra E de las películas de In_2S_3 a 72 horas y su extrapolación.....	76
Figura 26. Difractograma del Polietilennaftalato (PEN) y de las películas de In_2S_3 depositadas a varios tiempos de reacción (15, 28, 50 y 72 hrs) sobre PEN.....	78
Figura 27. Esquema del crecimiento de sulfuro de indio sobre polietilennaftalato.	80
Figura 28. Espectro de FT-IR del PEN en el rango de 4000 a 500 cm^{-1}	82
Figura 29. Espectro de infrarrojo para películas de sulfuro de indio depositadas a diferentes tiempos de reacción.....	83
Figura 30. Espectro de infrarrojo del PEN y de las películas de sulfuro de indio depositadas a 2, 4, 6 y 8 horas de tiempos de reacción.....	85
Figura 31. Espectro de infrarrojo del PEN y de las películas de sulfuro de indio depositadas a 12, 14, 16 y 18 horas de tiempos de reacción.....	86
Figura 32. Espectro de infrarrojo del PEN y de las películas de sulfuro de indio depositadas a 24, 48 y 72 horas de tiempos de reacción.....	87
Figura 33. Espectro de infrarrojo del polietileno (PE) y de la película de sulfuro de indio depositada a 48 horas de tiempo de reacción.....	88
Figura 34. Espectro de infrarrojo de sulfuro de indio en polvo	90
Figura 35. Espectro de infrarrojo del agua destilada.....	91
Figura 36. Espectros del cloruro de indio 0.1 M, ácido acético 0.5 M y Tioacetamida 1 M	93
Figura 37. Espectro de infrarrojo de la solución de reacción de sulfuro de indio a diferentes tiempos de reacción.....	94

Figura 38. Espectro de RMN ^1H de los reactivos para la deposición de sulfuro de indio.....	96
Figura 39. Espectro de RMN ^1H de la solución tioacetamida mas InCl_3 . a) agua deuterada b) tioacetamida	97
Figura 40.- Espectro UV-Vis de la solución de reacción, seguimiento de la señal a 261 nm correspondiente a la tioacetamida	99
Figura 41. Gráfica de los mínimos de transmitancia con respecto al tiempo de la solución de reacción y la ecuación de la línea de tendencia.....	100
Figura 42. Gráfica de los mínimos de transmitancia con respecto al tiempo de la solución de tioacetamida y ácido acético y la ecuación de la línea de tendencia.....	101
Figura 43. Hidrólisis de la tioacetamida en presencia de protones (a) y en presencia de un metal (b).....	102

JUSTIFICACIÓN

El interés principal del estudio de la interacción del sulfuro de indio con el polietilennaftalato proviene de un trabajo previo realizado donde se establecen las condiciones de deposición y la caracterización de las películas delgadas variando el tiempo de reacción. El fin de este trabajo es obtener una película de In_2S_3 , la cual pueda sustituir al CdS en una celda solar del tipo CdS/CdTe haciéndola más amigable al medio ambiente, además de promover la reducción de costos de elaboración al utilizar la Deposición por Baño Químico (DBQ). Esta técnica resulta sencilla y requiere poco consumo de energía, a la vez se promueve la versatilidad de las celdas solares al utilizar al PEN como sustrato haciéndolas más livianas y flexibles.

Por ello, es de suma importancia establecer como se da la formación de la película bajo dichas condiciones y su interacción con el sustrato, con el fin de controlar las propiedades de las películas y hacer más eficiente el depósito. Por tal motivo se propuso aprovechar la naturaleza orgánica del sustrato para utilizar la espectroscopía de infrarrojo, cuya técnica es sencilla y de gran sensibilidad, que permite identificar los grupos funcionales del sustrato y sus modificaciones. Además se utilizaron técnicas de caracterización que brinden información complementaria en el estudio del semiconductor y del sustrato.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la interacción $\text{In}_2\text{S}_3/\text{PEN}$ mediante espectroscopía de infrarrojo en el proceso de formación de películas delgadas por Deposición en Baño Químico.

Objetivos particulares

- Depositar una serie de películas delgadas de sulfuro de indio sobre PEN mediante la técnica de DBQ variando el tiempo de reacción.
- Realizar la caracterización óptica mediante espectroscopía de UV/Vis.
- Realizar la caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X tanto de las películas como del sustrato.
- Realizar la caracterización química mediante espectroscopía de infrarrojo del sulfuro de indio, PEN y de las soluciones de reacción.
- Caracterizar por Resonancia Magnética Nuclear de protón ($\text{RMN } ^1\text{H}$) y espectroscopía de UV-Vis las soluciones de reacción.
- Realizar el seguimiento del depósito de la película mediante espectroscopía de infrarrojo y Difracción de Rayos X.
- Asociar los resultados obtenidos con los trabajos previos de potenciometría de las soluciones de reacción a tiempos cero y estudio de las películas de In_2S_3 por Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X.

RESUMEN

Los altos índices de contaminación a nivel mundial y el aumento en el precio del petróleo han venido a detonar un gran interés por la búsqueda de fuentes alternativas de energía, siendo necesaria la investigación de nuevos materiales que puedan ser aplicados a dispositivos que generen energía.

En este trabajo se sintetizó y caracterizó el depósito de In_2S_3 por DBQ sobre un sustrato flexible (polietilennaftalato) utilizando espectroscopía de infrarrojo, con el fin de comprender mejor la deposición de películas delgadas del semiconductor. Además se caracterizaron las películas de In_2S_3 por Difracción de Rayos X y espectroscopía de UV-Vis como parte de una caracterización básica. De forma complementaria se estudiaron las soluciones mediante FT-IR, UV-VIS y RMN ^1H .

Los espectros de infrarrojo permitieron identificar que el oxígeno de la unión entre el grupo carboxilo y el grupo etileno en el PEN es el responsable de la interacción con el complejo $[\text{In}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, debido al ensanchamiento de la banda a 1118 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento simétrico del -C-O-C- del PEN.

Además se encontraron dos nuevas bandas, una a 1266 cm^{-1} y 1094 cm^{-1} que se debe a la deformación de superficie del polímero, esto se corroboró con el estudio de DRX donde se aprecia que el material presenta una fase cristalina α y a las 72 horas de reacción el pico del PEN se presenta como un pico ancho lo que indica la fase amorfa.

Se encontró evidencia de la interacción de los reactivos en la solución de reacción mediante RMN ^1H , al mostrar un desplazamiento a campo alto de la señal de la tioacetamida, lo que sugiere un reacomodo de la densidad electrónica de la molécula.

Estos resultados son muy importantes como base para el desarrollo de un mecanismo de reacción que describa la síntesis de las películas delgadas de In_2S_3 y poder así hacer más eficiente el depósito del semiconductor, lo cual forma parte del proyecto de elaboración de celdas solares de películas delgadas a bajo costo.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad las fuentes de energía son un tema de gran interés a nivel mundial, especialmente las que provienen de hidrocarburos, ya que se ha observado el agotamiento de los principales yacimientos, haciendo necesario el estudio y desarrollo de fuentes alternativas [1].

La energía solar resulta una opción atractiva, por ser una fuente virtualmente inagotable, de gran disponibilidad y amigable con el medio ambiente al no producir contaminantes durante su aplicación.

Las celdas solares hacen posible la aplicación de la energía proveniente del sol al ser dispositivos que absorben energía de los fotones presentes en la luz solar que incide sobre ellas y las convierte en energía eléctrica [2].

Hoy en día los investigadores están desarrollando nuevas tecnologías para la elaboración de celdas solares, así como también la utilización de materiales que disminuyan el costo, y una opción que cumple con estas características para la elaboración de celdas solares es la técnica de DBQ.

Entre los materiales depositados por esta técnica se encuentra uno de los semiconductores más estudiados, el CdS [3]. Una aplicación es utilizarlo en celdas solares del tipo CdS/CdTe. Esta combinación ha llamado la atención por sus diferentes características, entre las cuales destaca el bajo costo que requiere producirlas y que presentan una eficiencia de conversión mayor al 16% [4].

Sin embargo la aplicación de DBQ para obtener las películas de CdS representa un serio problema ambiental por las grandes cantidades de residuos de Cd y NH₃ en la

solución de reacción. Por esta razón se han investigado otros semiconductores con características apropiadas para sustituirlo [5]. Uno de los semiconductores que se destaca como uno de los más prometedores es el In_2S_3 , debido a sus características estructurales, ópticas y eléctricas [5,6].

Una desventaja de las celdas solares de películas delgadas es el sustrato que se utiliza, entre los más conocidos tenemos al vidrio y el silicio. Estos sustratos se caracterizan por ser pesados, frágiles, y en el caso del silicio el costo de producción es muy alto. Con el fin de superar dichos inconvenientes se exploran sustratos alternativos como son las láminas de los polímeros, que presentan las propiedades de flexibilidad y bajo peso [7]. Actualmente se han venido utilizando el polietilentereftalato (PET) y el Kapton®, sin embargo estos materiales presentan una temperatura de transición vítrea (T_g) baja y costos altos, respectivamente [8]. Un excelente candidato es el polietilennaftalato (PEN), que soporta las temperaturas de elaboración de películas delgadas [9].

La Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés, *Fourier Transform Infrared spectroscopy*) es una herramienta poderosa para el estudio de polímeros. Esta técnica permite la identificación de cambios en la conformación, orientación e interacciones intermoleculares [10,11]. Sin embargo, existen muy pocos trabajos reportados donde se aproveche esta técnica para el estudio de películas delgadas de semiconductores y aún menos que aborde la interacción entre materiales orgánicos e inorgánicos. Entre los reportes de la aplicación de la técnica de infrarrojo para el estudio de películas delgadas se destaca la de detectar moléculas de agua en el material inorgánico y en el caso de los polímeros la de determinar las distintas fases sólidas [10,12-14]. Esto relega la técnica de FT-IR a un papel secundario en el estudio de la interacción de películas

delgadas de semiconductor con un sustrato polimérico y no aprovechar todo el potencial que esta ofrece.

Este trabajo se enfocó en el estudio de la deposición por DBQ de una película delgada de In_2S_3 sobre un sustrato flexible (polietilennaftalato) utilizando la espectroscopía de infrarrojo. Además de realizar una caracterización complementaria de las películas mediante espectroscopía de UV-VIS y Difracción de Rayos X. Por otro lado se llevó a cabo un estudio de las soluciones de reacción por las técnicas espectroscópicas de UV-Vis, FT-IR y RMN ^1H .

La tesis cuenta con 6 secciones, la primera corresponde a la introducción al trabajo, donde se plantea un panorama general del tema de investigación. La segunda sección trata de los antecedentes, los cuales nos ayudaran a comprender los fundamentos de los temas relacionados con este trabajo. En la tercera sección se establecen todo los datos del método experimental, describiendo las condiciones y las técnicas utilizadas. Los resultados se presentan en la cuarta sección de este trabajo, dejando las discusiones en la quinta sección. Finalmente en la sexta sección se presentan las conclusiones que se obtuvieron del trabajo de investigación. Además se cuenta con una sección de perspectivas, y se incluye una parte de anexos donde se encontrarán distintos datos e información que en un momento dado podría ser requerida para fortalecer o abundar en las secciones anteriores.

2. ANTECEDENTES

2.1 Espectroscopía

En un principio los químicos caracterizaban sus muestras, haciéndolas reaccionar con distintos reactivos conocidos originando productos que podían identificarse por su color, punto de ebullición, fusión, etc. Sin embargo esta caracterización estaba incompleta, además que se complicaba enormemente en el caso de compuestos nuevos, también estas técnicas presentaban la desventaja de que al llevar a cabo estos análisis el analito se perdía.

Es por ello que la aparición de los métodos espectrométricos estableció un avance en el análisis de los materiales, ya que no destruyen la muestra, lo cual es de suma importancia en el área de investigación, donde no siempre se cuenta con grandes cantidades de muestras para su análisis. La espectroscopía estudia las interacciones que se dan entre la materia y la radiación electromagnética, entre los fenómenos más analizados están la cantidad o tipo de radiación producida o la absorción por las distintas especies químicas del material analizado [15].

Otra de las ventajas de la espectroscopía es que ayuda a la caracterización cualitativa y cuantitativa, además de tener un aporte importante en esclarecer las estructuras moleculares de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas.

Las técnicas espectroscópicas a analizar se puede dividir de acuerdo al tipo de analito en dos tipos: espectroscopía atómica, donde la muestra esta en forma de átomos y/o iones, se estudian transiciones en los orbitales más externos de los átomos o iones en forma gaseosa. Estas transiciones electrónicas están cuantizadas y corresponden a la región ultravioleta-visible (200 a los 780 nm). El segundo tipo es la espectroscopía molecular, que se refiere al estudio de la absorción de luz por una molécula, en la cual se pueden presentar

transiciones electrónicas o vibracionales, y la radiación electromagnética utilizada va desde los ultravioleta-visible (UV-VIS) hasta las radiofrecuencias [16,17].

En este trabajo se enfocó en el estudio de las interacciones entre In_2S_3 y el PEN, por ello se seleccionaron la espectroscopia de UV-VIS para detectar ciertas transiciones electrónicas particulares y la espectroscopía de infrarrojo con la que identificamos grupos funcionales y las interacciones entre ellos.

2.1.1 Definición de Términos

Para poder comprender los aspectos generales de la espectroscopía y las técnicas que aquí se tratarán es necesario definir ciertos términos y conceptos, que facilita el manejo de la información.

Radiación electromagnética. Es una energía radiante que se propaga en el vacío a velocidad constante y presenta tanto un componente eléctrico como uno magnético y ambos son perpendiculares. Para poder explicar sus propiedades se considera de carácter ondulatorio y para explicar su interacción con la materia se le considera como un conjunto de partículas de energía (fotones). Por lo que se le considera de naturaleza onda-partícula [17].

De acuerdo a la ecuación de Planck, la energía de la radiación es directamente proporcional a su frecuencia.

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad \text{Ec. 1}$$

Donde h es la constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$), y c es la velocidad de la luz ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$). Lo cual nos indica que la transición sólo se presentará a ciertas longitudes de onda.

Longitud de onda (λ). Es la distancia lineal entre dos puntos sucesivos en máximos o mínimos de onda (figura 1) [15].

Frecuencia (ν). Es el número de repeticiones o ciclos por unidad de tiempo.

Número de onda ($\bar{\nu}$). Es el número de ciclos por unidad de distancia [15].

Transmitancia (T). Es la fracción de la radiación incidente que deja pasar la muestra y esta se expresa en porcentaje de transmitancia.

Absorbancia (A). Proceso en el que la energía electromagnética se transfiere a los átomos o moléculas, llevándolos de su estado fundamental a su estado excitado. Es el logaritmo base 10 del recíproco de la transmitancia [18].

Espectro electromagnético. Es la distribución de las radiaciones electromagnéticas de acuerdo a la unidad de medición que se emplee [17].

Borde de absorción. Una región del espectro de absorción donde la absorbancia pasa por un máximo [18].

2.2 Espectroscopía de Infrarrojo

La región del infrarrojo va de 780 a 300 000 nm, otra manera de clasificar esta región es en base a su frecuencia, la cual se expresa en base a números de ciclos por centímetros, llamado *número de onda ($\bar{\nu}$)*, esta frecuencia es simplemente el recíproco de la longitud de onda, como se observa en la ecuación 2 y ha llegado a ser la unidad de uso cotidiano para la espectroscopía de infrarrojo.

$$\bar{\nu} = \nu/c = 1/\lambda \quad \text{Ec. 2}$$

donde c es la velocidad de la luz (3×10^8 m/s) y mediante la ecuación 1 podemos obtener las energías de estas radiaciones [18].

La región infrarroja de la radiación electromagnética se divide a su vez en tres partes,

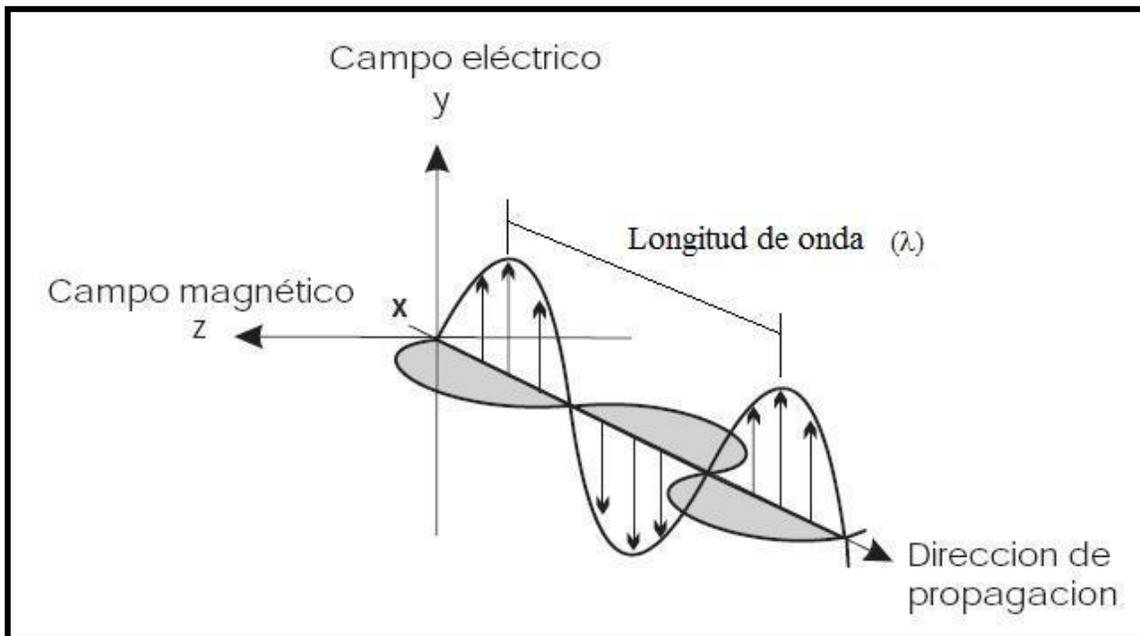


Figura 1.- Esquema de la radiación electromagnética. Fuente: [15].

infrarrojo cercano presenta un número de onda que va de 12820 a 4000 cm^{-1} , la región media es la que va de los 4000 a los 400 cm^{-1} y el infrarrojo lejano de 400 a 33 cm^{-1} [19].

La materia se esquematiza como un conjunto de átomos (representados por esferas) los cuales se alargan y flexionan, debido a las fuerzas de atracción y repulsión entre los átomos, estas vibraciones se encuentran en un estado de equilibrio. La radiación infrarroja cuenta con la energía necesaria para modificar estas vibraciones, haciendo que los átomos se desplacen de sus posiciones en equilibrio. Estos desplazamientos se verán delimitados por el tipo de átomos y la conformación que presenten.

2.2.1 Fenómeno de absorción (momento dipolar)

Para entender este fenómeno es necesario entender primero el *momento dipolar*. Éste se observa cuando dos partículas presentan carga diferente y están separados por una distancia r , el momento dipolar esta dado por:

$$\rho = (e)(r) \quad \text{Ec. 3}$$

Las unidades de *coulomb-metro* y 10^{-18} C-m es un *debye (D)*.

Para el caso de moléculas heteronucleares, estas presentan un momento dipolar cuando uno de los átomos es más electronegativo. A diferencia de las moléculas mononucleares no presentan momento dipolar por que se atraen con la misma fuerza. Existen otras razones por las cuales una molécula no presenta momento dipolar, una de ellas es que posea un centro de inversión o también una alta simetría como el CCl_4 .

Las moléculas están vibrando a una frecuencia particular. El momento dipolar también lo hace. Este dipolo oscilante también puede absorber energía del campo eléctrico oscilante sólo si estos dos se encuentran a una misma frecuencia. Una manera sencilla de visualizarlo, es cuando alguien se esta columpiando, es más sencillo empujar el columpio

cuando uno esta en la misma fase que cuando esta fuera de fase. En el caso de un dipolo oscilante, el empujón lo obtiene de la repulsión entre la carga negativa de una parte de la molécula y la parte negativa del campo eléctrico de la onda luminosa.

Si la molécula es colocada en un campo eléctrico (ϵ) es inducido un momento dipolar (μ_{ind}) en la molécula y es proporcional a la fuerza del campo, la constante de proporcionalidad es llamada *polarizabilidad* (α) de la molécula:

$$\rho_{\text{ind}} = \alpha\epsilon \quad \text{Ec. 4}$$

Las unidades de α son $\rho/\epsilon = \text{carga} [\text{largo}/(\text{carga}/\text{largo}^2)] = \text{largo}^3 = \text{volumen}$. Normalmente se expresa con \AA^3 [20].

2.2.2 Modos de vibración

La radiación infrarroja afecta tanto la vibración como la rotación molecular, dado que los cambios rotacionales son relativamente pequeños tienen el efecto de ensanchar las bandas de absorción. Para poder entender los tipos de vibraciones de una molécula es necesario visualizar una molécula diatómica como dos esferas unidas por un resorte, este arreglo nos coloca frente a un sin fin de vibraciones. Una manera de saber el número de vibraciones presentes en una molécula es de acuerdo a sus grados de libertad, para cada núcleo de la molécula son tres grados de libertad, lo cual equivale al número de coordenadas cartesianas (x, y, z), por ello para una molécula de n átomos tendremos $3n$ grados de libertad, pero no todos corresponden a vibraciones, tres grados describen la traslación de la molécula, los cuales podemos omitir colocando a la molécula en el centro del sistema. Asimismo otros tres pertenecen a la rotación de la molécula (o dos cuando son

moléculas lineales). Por ello el número de vibraciones de una molécula sería $3n-6$ y $3n-5$ para las moléculas lineales [17,18].

Sin embargo, no todas estas vibraciones se hacen presentes en un espectro de infrarrojo, pueden aumentar debido a la combinación de tonos, armónicos y los tonos de diferencia. También algunas vibraciones no aparecen debido a que no hay un cambio en el momento dipolar, también existen otros factores como que la molécula sea tan simétrica que no se produzca cambio en el dipolo, que las energías de dos o más vibraciones sean casi idénticas y den como resultado una sola banda, que la intensidad sea tan baja que no la detecte el equipo de infrarrojo.

2.2.2.1 Tipos de vibraciones

Existen dos tipos de vibraciones:

Estiramiento (tensión), es el alargamiento y compresión del enlace dentro del mismo eje. Cuando la molécula es de más de dos átomos, este tipo de vibraciones se divide en *simétrico*, es cuando los enlaces se contraen y estiran simultáneamente, y *asimétrico*, es cuando uno de los enlaces se contrae mientras el otro se estira.

Flexión o Deformación, es cuando la posición de los átomos varía en relación con el eje del enlace en equilibrio, es decir, cambia el ángulo de enlace. Este tipo de vibración se divide en 4 tipos, 2 flexiones en el plano y 2 flexiones fuera del plano, que se describe a continuación [19] (figura 2):

- Tijera (Scissoring) flexión simétrica en el plano.
- Balanceo (Rocking) flexión asimétrica en el plano.
- Abanico o aleteo (Wagging) flexión simétrica fuera del plano.
- Torsión (Twisting) flexión asimétrica fuera del plano.

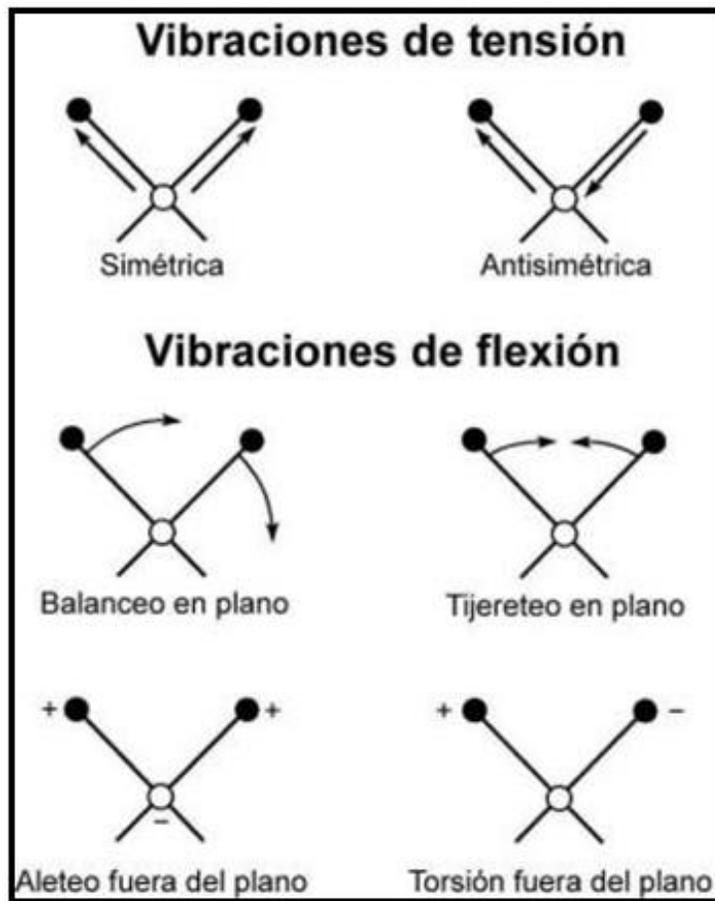


Figura 2. Tipos de vibración. Fuente: [17]

2.2.3 Simetría molecular

2.2.3.1 Operaciones y Elementos de simetría. Como se describió anteriormente las moléculas poliatómicas presentan $3n-6$ o si es lineal $3n-5$ modos de vibración, sin embargo no todas estas vibraciones son detectables en el infrarrojo. Uno de los factores que determina el número de bandas que aparecen en el espectro es la simetría de la molécula.

Para conocer la simetría de una molécula es necesario conocer sus *elementos de simetría*, los cuales son un punto, una línea o un plano con respecto al cual se aplica una operación de simetría. Una *operación de simetría* es la transformación (el giro) de la molécula tal que su configuración final sea indistinguible a la inicial [20], una molécula puede presentar uno o varios elementos de simetría, los cuales pueden ser los siguientes:

1. *Identidad.*

Este elemento se encuentra presente en todas las moléculas, y es cuando después de una operación de simetría permanece igual.

2. *Plano de simetría.*

Se presenta si la reflexión de una molécula con respecto a un plano da como resultado una molécula indistinguible.

3. *Centro de simetría.*

Una molécula tiene un centro de simetría si al invertir todos los átomos con respecto a un punto dan como resultado una configuración idéntica a la inicial.

4. *Eje de simetría.*

Se dice que esta presente un eje de simetría cuando se aplica una rotación a una molécula en torno a este eje y se obtiene una configuración indistinguible de la

inicial, siendo n el número de veces que se obtiene una configuración idéntica dentro de un giro de 360° .

5. *Eje impropio de simetría (eje de rotación-reflexión)*

Éste se encuentra presente cuando una molécula después de una rotación de $360^\circ/n$ grados seguida de reflexión en el plano perpendicular al eje de rotación da como resultado una configuración indistinguible a la inicial.

Cabe también mencionar la equivalencia entre distintas operaciones de simetría, por ejemplo, si se aplica dos operaciones de rotación de 90° cada una (C_4^2) es equivalente a aplicar una rotación de 180° (C_2), por lo tanto $C_4^2 = C_2$. Otro ejemplo son las operaciones C_4 (90°) y C_4^3 (270°) que se consideran giros de 90° en sentidos opuestos y se denotan como $2C_4$.

2.2.3.2 Grupos puntuales de simetría. La presencia de uno o varios elementos de simetría pueden impedir u obligar la presencia de otros, por ejemplo un C_4 implica un C_2 pero es incompatible con un C_3 . Esto significa que solo son posibles algunos conjuntos de elementos de simetría y cada uno de estos conjuntos de elementos forma un *grupo puntual de simetría*, nombrados así porque para cualquier operación de simetría el punto que está situado en el centro de masas permanece fijo [20,21]. Los grupos puntuales se pueden dividir en:

- Aquellos que no presentan ejes C_n .
- Grupos con solo un eje C_n .
- Grupos con un eje C_n y n ejes C_2 .
- Grupos con más de un eje C_n ($n > 2$).

2.2.4 Oscilador armónico

Para comprender la espectroscopía de infrarrojo es necesario entender los principios del movimiento armónico, ya que la vibración de tensión de dos átomos puede representarse mediante un modelo de dos masas unidas por un resorte, donde la vibración del sistema se le conoce como movimiento armónico. De acuerdo con la mecánica clásica, este oscilador puede definirse como una masa m , que esta sometida a una fuerza F , la cual es proporcional a la distancia desplazada x (ley de Hooke).

$$F = -kx \quad \text{Ec. 5}$$

donde k es la constante de fuerza y el signo es negativo ya que la fuerza será contraria al desplazamiento de la masa, es decir, busca recuperar su punto de origen.

Siguiendo con la comparación del enlace de dos átomos con el oscilador armónico, se puede determinar su energía de la siguiente manera, al comprimir o extender un resorte, adquiere una energía potencial igual al trabajo requerido para mover la masa, expresándolo de la siguiente manera:

$$dE = -Fdx \quad \text{Ec. 6}$$

sustituyendo la ecuación 5 en la anterior, resulta la *energía potencial* de un oscilador armónico

$$E = kx^2/2 \quad \text{Ec. 7}$$

Para establecer la *frecuencia de la vibración* es necesario recordar la segunda ley de Newton la cual establece que:

$$F = ma \quad \text{Ec. 8}$$

donde m es la masa y a es la aceleración la cual es la segunda derivada de la distancia con respecto al tiempo, la ecuación 5 queda de la siguiente manera:

$$m(d^2x/dt^2) = -kx \quad \text{Ec. 9}$$

la solución a esta ecuación es:

$$\nu_c = (\pi/2)(k/\mu)^{1/2} \quad \text{Ec. 10}$$

donde ν_c es la *frecuencia* de un oscilador mecánico y μ es la *masa reducida* con la cual podemos aplicar esta ecuación a dos masas [17,18].

Sin embargo, las ecuaciones previas deducidas de la mecánica clásica, no describen completamente el comportamiento del movimiento de los átomos. Por ejemplo, la naturaleza cuantizada de las energías vibracionales. Lo cual hace necesario un tratamiento cuántico de las vibraciones.

Partiendo de la hipótesis de Max Planck, la cual establece que “la energía sólo puede ser emitida o absorbida en cantidades discretas, llamadas *cuantos*, y que estos tienen una energía equivalente a $h\nu$ ” [21] expresado en la ecuación 1 y retomando el concepto de oscilador armónico con un tratamiento de la mecánica cuántica queda de la siguiente manera:

$$E = (v + 1/2) h/2\pi (k/\mu)^{1/2} \quad \text{Ec. 11}$$

donde v es el *número cuántico vibracional*, el cual sólo puede tomar valores positivos (incluyendo el cero); sustituyendo la ecuación 9 en la ecuación 11 se tiene

$$E = (v + 1/2)h\nu_c \quad \text{Ec. 12}$$

ahora se supondrá que la transición entre dos niveles de energía contiguos, estos pueden ser cualesquiera, ya que todos están igualmente espaciados debido a que v sólo puede tomar valores enteros, es decir,

$$\Delta E = h\nu_c \quad \text{Ec. 13}$$

suponiendo que son los primeros niveles (E_0 y E_1) la fórmula para cada uno de los niveles energéticos es

$$E_0 = 1/2h\nu_c \quad \text{Ec. 14}$$

$$E_1 = 3/2h\nu_c \quad \text{Ec. 15}$$

por lo tanto para la energía necesaria para la transición de niveles se expresa:

$$(3/2h\nu_c - 1/2 h\nu_c) = h\nu_c \quad \text{Ec. 16}$$

La frecuencia de radiación que producirá este cambio debe ser igual a la frecuencia de vibración del enlace ν_c , es decir,

$$E_{\text{radiación}} = h\nu = \Delta E = h\nu_c = h/2\pi(k/\mu)^{1/2} \quad \text{Ec. 17}$$

Este es el fundamento matemático que explica el modelo de vibración que se presenta en una molécula, sin embargo existen otros tratados matemáticos que se utilizan en algunos tipos de espectrofotómetros, como es la *transformada de Fourier*, y aún cuando el desarrollo esté fuera de los fines de este texto es importante dar una breve descripción de los instrumentos que lo utilizan y las ventajas que ofrece su aplicación.

2.2.5 Tipos de instrumentos de infrarrojo

Para medir la absorción de radiación infrarroja existe dos tipos de instrumentos: (1) los de dispersión y (2) los multiplex, que son donde se emplea la transformada de Fourier. Estos últimos son los que acaparan el mercado por su rapidez y sensibilidad [17].

Los instrumentos de dispersión son aquellos que se basan en un prisma o red que disperse (separe) la radiación en sus longitudes de onda individuales.

Los instrumentos multiplex se basan en el *interferómetro de Michelson* para modular una señal de alta frecuencia en una frecuencia medible. El fundamento de este dispositivo radica en dividir un haz de radiación en dos haces de similar potencia y

posteriormente los une, donde la variación de intensidad del haz recombinado se puede medir en función de la diferencia de longitud recorrida de los haces [17].

En la figura 3 se aprecia un esquema de un interferómetro de Michelson. Un haz de radiación se hace incidir en un divisor de haz, que transmite aproximadamente la mitad de la radiación y refleja la otra mitad. Los haces resultantes son dirigidos a espejos los cuales los reflejan hacia el divisor de haz, uno de los espejos esta fijo y el otro móvil. Ambos haces se unen y se dirigen hacia la muestra y el detector.

El movimiento de uno de los espejos provoca un cambio en la potencia de forma predecible. Esto se logra tomando en cuenta que cuando los espejos están a la misma distancia del divisor, los haces se encontraran en fase al momento de unirse y la potencia será la máxima. Al desplazar el espejo móvil un cuarto de longitud de onda (la posición B o C de la figura) el desfase de los haces al momento de unirse será de media longitud de onda provocando una anulación de los haces. Al mover nuevamente otro cuarto de longitud de onda (para dar un desplazamiento del espejo de media longitud de onda, puntos A y D) pone en fase los dos haces ya que el recorrido total que realizo el haz del espejo móvil será de una longitud de onda.

La radiación que llega al detector es de una frecuencia mucho menor que la de la fuente, y para determinar la nueva frecuencia se debe tomar en cuenta la velocidad a la que se mueve el espejo (debe ser constante) (v_M) y el tiempo (τ) necesario para que el espejo se mueva $\lambda/2$ cm se puede escribir la siguiente relación:

$$v_M \tau = \lambda/2 \quad \text{Ec. 18}$$

tomando en cuenta que la frecuencia es el inverso del tiempo

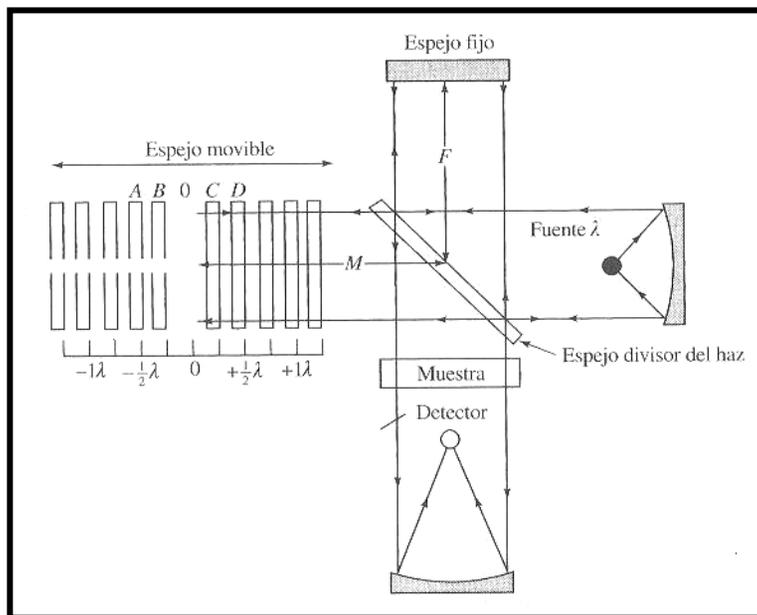


Figura 3. Esquema de un interferómetro de Michelson. Fuente [17].

$$f = 1/\tau = 2\nu_M/\lambda \quad \text{Ec. 19}$$

para relacionar la frecuencia en número de onda $\bar{\nu}$ de la radiación

$$f = 2\nu_M \bar{\nu} \quad \text{Ec. 20}$$

La espectroscopía de transformada de Fourier consiste en registrar la potencia (P) de la señal del interferómetro que está en función de la diferencia de distancias entre el espejo fijo y el móvil con respecto al divisor de haz, cuya diferencia se denomina *retardo* (δ). Primero se toma en cuenta una radiación monocromática y que el divisor de haz es ideal, con lo cual se puede establecer para la relación la siguiente ecuación

$$P(\delta) = 1/2 P(\bar{\nu}) \cos 2\pi f t \quad \text{Ec. 21}$$

donde $P(\bar{\nu})$ es la potencia del haz de la fuente y $P(\delta)$ es la potencia del haz que sale del interferómetro y que esta en función del *retardo*. Al sustituir ecuación 20 en la 21 da como resultado

$$P(\delta) = P(\bar{\nu}) \cos 4\pi\nu_M \bar{\nu} t \quad \text{Ec. 22}$$

la velocidad del espejo puede expresarse en términos de retardo

$$\nu_M = \delta/2t \quad \text{Ec. 23}$$

y sustituyéndola en la ecuación 22

$$P(\delta) = P(\bar{\nu}) \cos 2\pi\delta \bar{\nu} \quad \text{Ec. 24}$$

ahora para una radiación policromática se presenta como la suma de un número infinito de términos.

$$P(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\bar{\nu}) \cos 2\pi\delta \bar{\nu} d\bar{\nu} \quad \text{Ec. 25}$$

Los instrumentos que utilizan la transformada de Fourier presentan varias ventajas sobre el resto de los equipos. Presentan un mayor rendimiento, esto se debe a la llegada de una radiación de mayor potencia al evitar el uso de rendijas que atenúan la radiación y se observa una relación señal/ruido muy superior. Otra de las ventajas es la rapidez, esto se debe a que todas las radiaciones llegan al mismo tiempo.

Se tiene la posibilidad de estudiar sustancias con absorbancias débiles, esto es por que el espectro esta compuesto de varias mediciones a intervalos de tiempo, los cuales se les conoce como *elementos de resolución*. La calidad del espectro aumenta conforme se incrementa el número de mediciones, esto trae como consecuencia un mayor tiempo de medición [17].

2.2.6 Aplicación de la FT-IR

La espectroscopía de infrarrojo ha sido una herramienta que por sus cualidades (rápida, sensible, precisa, no destructiva) ha venido a tomar un papel importante en el área del estudio y caracterización tanto en la industria como en la investigación.

Una de las áreas de mayor aplicación es el estudio de los polímeros, donde los espectros de infrarrojo nos permiten identificar los grupos funcionales de cada uno, además de las fases cristalinas, donde el PEN no ha sido la excepción. Uno de los primeros reportes es el de Kimura y colaboradores (1997) donde reportaron la identificación de las distintas bandas del espectro de infrarrojo del PEN (anexo I). Además, reportan que las bandas varían según la fase cristalina [22]. En el 2007 Zhang y colaboradores también usaron el FT-IR para el estudio de la cristalización del PEN, profundizando en la orientación estructural de la molécula del polímero al mencionar que tanto los anillos del grupo

naftaleno como el grupo carbonilo (C=O) en las películas delgadas del PEN son propensas a alinearse en paralelo a la superficie durante la formación de la fase cristalina α [10].

2.2.7 Espectroscopia infrarroja para inorgánicos

Los espectros infrarrojos de materiales inorgánicos resultan diferentes a los que usualmente se estudian. Generalmente las bandas de los compuestos inorgánicos que se encuentran en el infrarrojo lejano (por debajo de los 650 cm^{-1}) son anchas y constan de un menor número de señales. Las bandas de los compuestos iónicos o compuestos de coordinación dependen de la estructura o de la orientación del ión o del complejo lo cual se relaciona con la masa de los átomos de los que se compone la muestra [18]. Otro de los factores que afectan el espectro de infrarrojo es la estructura cristalina de la muestra.

Dentro de la aplicación de la FT-IR también se ha utilizado en el estudio de semiconductores como es el caso del trabajo publicado por Hu y colaboradores (1995) donde lo utilizaron para un estudio comparativo de la deposición de CdS depositado por DBQ utilizando dos agentes acomplejantes distintos (trietanolamina y citrato de sodio). Se encontró que la película donde se utilizó el citrato no presentó bandas distintas a las del sustrato, a diferencia de donde se utilizó trietanolamina (TEA) el cual mostró bandas nuevas, las cuales no se pudieron identificar, proponiendo que la señal a 2155 cm^{-1} se puede deber a la vibración de estiramiento del triple enlace entre el carbono y el nitrógeno, el cual proviene del CdNCN formado de la liberación cianamida (CH_2N_2) de la hidrólisis de la tiourea [14].

También se ha utilizado la FT-IR para el estudio de películas delgadas de In_2S_3 como es el caso de Barreau y colaboradores (2002), los cuales utilizaron esta técnica para la identificación la presencia del grupo OH en la película y la ausencia del mismo en el sustrato. Sin embargo, no aclaran si el OH proviene del hidróxido del metal [23]. Pero en 2007, Asenjo y colaboradores también reportaron la presencia de una banda ancha alrededor de los 3500cm^{-1} la cual corresponde a la vibración de estiramiento del enlace OH ($3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$), pero debido a la presencia de una señal a los 1600 cm^{-1} la cual identifican como una vibración de deformación angular de la molécula de agua (1640 cm^{-1}), ellos mencionan la posibilidad de que durante la deposición por DBQ de la película, hayan quedado atrapado moléculas de agua, lo cual se confirma con la ausencia de estas bandas en los espectros de películas obtenidas por un método al alto vacío [12].

Por lo tanto, el estudio de la interacción del sustrato-película semiconductor ha sido poco estudiado, destacando el ya mencionado de Hu y colaboradores [14] que no reportan modificaciones de las bandas del polímero por la presencia del semiconductor.

2.3 Semiconductores

Los materiales se pueden clasificar en base a su conductividad eléctrica en 3 grupos, conductores, aislantes y semiconductores. Estos últimos han ganado relevancia debido a que cada vez se encuentran más aplicaciones por su capacidad de cambiar sus propiedades bajo factores externos.

Los semiconductores son materiales que presentan una resistividad que se encuentra en un intervalo de 10^{-6} a $10^6\ \Omega\text{-cm}$ por lo que pueden actuar como conductores o como aislantes, dependiendo de la temperatura o a las impurezas del material, es por ello la relevancia de este tipo de materiales [24-26].

Otra característica que presentan los semiconductores es que poseen una banda de energía prohibida (E_g) la cual va de 0.3 hasta 3 eV, [25]. En la figura 4 se muestra un diagrama representativo de los tres tipos.

2.3.1 Tipos de Semiconductores

Los semiconductores se pueden clasificar de acuerdo a los elementos que lo componen o mediante la presencia de impurezas en el material. La clasificación de acuerdo a sus elementos se clasifica en dos tipos, *semiconductores simples*, son aquellos que están formados de un solo elemento, como son el silicio y el germanio. El otro tipo son los *semiconductores compuestos*, que como su nombre lo dice se forma de varios elementos, pueden ser binarios (CdS, In_2S_3 , ZnS etc.), ternarios (CdInTe, CuInS_2 , CuInSe_2 , etc) y cuaternarios ($\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$) [27-29].

Otra manera de clasificar los semiconductores radica en la fuente de sus pares electrón-hueco. Los semiconductores *intrínsecos* son aquellos que poseen una banda de energía prohibida lo suficientemente pequeña para que fuentes de energía externas, como el calor, provoquen la transición de sus electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Los semiconductores *extrínsecos* son aquellos que poseen impurezas con número de valencia distinto al material que los contiene, esto da como resultado que existan dos tipos, los denominados *tipo n*, son aquellos donde las impurezas presentan una valencia mayor lo que provoca la existencia de un exceso de electrones, los cuales no forman parte de un enlace, por lo tanto estos electrones requerirán una menor cantidad de energía para pasar a la banda de conducción. Cuando las impurezas son de una valencia menor que el material que las contiene queda un enlace incompleto, al cual se le denomina hueco, y se considera como una carga positiva, de ahí que se les llame *tipo p* (figura 5).

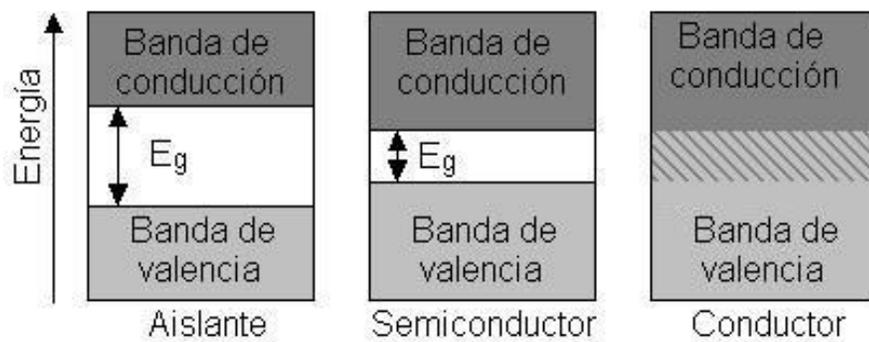


Figura 4.- Comparación entre las BV y BC de un conductor, un semiconductor y un aislante. Fuente: [30]

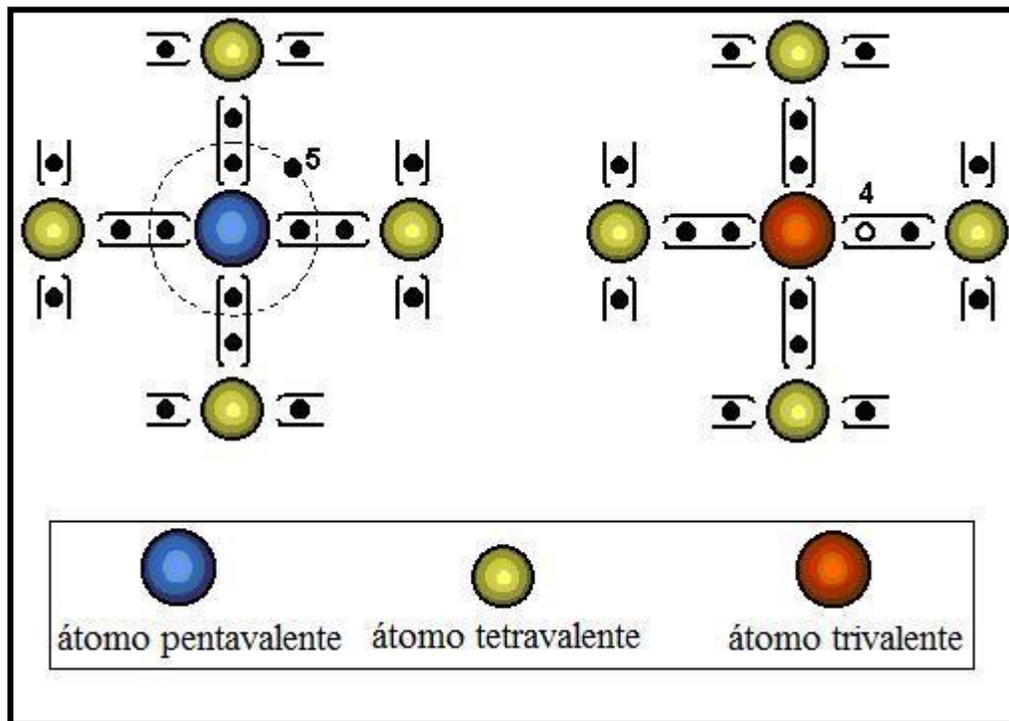


Figura 5.- Representación esquemática del efecto de la adición de impurezas.

2.3.1.1 Sulfuro de Indio. Este es un material semiconductor del tipo 13-16, se ha visto un gran potencial en su aplicación en la industria fotovoltaica, se puede encontrar en tres formas cristalográficas a presión atmosférica: α , β y γ [3,5].

Artículos recientes señalan al sulfuro de indio como ventana óptica en celdas solares del tipo CdS/CdTe, sustituyendo al CdS. Entre las características que llaman la atención están su banda prohibida, la cual varía entre 2 a 2.75 eV, y su transmitancia [31,32].

Una de las razones de intercambiar el CdS por In_2S_3 desde el punto de vista ambiental es que el Cd presenta el fenómeno de bioacumulación, además se ha demostrado la relación de este metal con problemas de salud como cáncer pulmonar, disfunción renal, hipertensión, daño al pulmón, lesiones hepáticas, teratógeno, mutagénico [14], otro inconveniente es que requiere hidróxido de amonio para su obtención [33].

2.3.2 Aplicaciones de semiconductores

Actualmente no hay materiales que hayan cobrado tanta importancia en nuestra vida diaria como los semiconductores, esto se debe a la capacidad de controlar su conductividad, usándose en la elaboración de dispositivos (diodos, transistores, termisores, etc.) los cuales se usan en la elaboración de aparatos que forman parte esencial de nuestra vida cotidiana (celulares, computadoras, calculadoras etc).

2.3.2.1 Celdas Solares. Uno de los dispositivos elaborados a base de semiconductores que ha ganado importancia en la actualidad son las celdas solares, y esto se debe a los problemas energéticos, económicos y ambientales que atraviesa el mundo.

La celda solar se define como la unidad mínima donde se da la conversión directa de la radiación solar en energía eléctrica (efecto fotoeléctrico). Las celdas solares más comunes son diodos *n-p*. Esta unión se da entre un material semiconductor del tipo-*n*, que es el donador de electrones, y un semiconductor del tipo-*p* [33,34]. El proceso básico de operación de este tipo de celdas solares inicia cuando en la unión *np* existe una afluencia de cargas entre ambos semiconductores hasta llegar a un equilibrio, provocando una ligera polarización positiva en el semiconductor *n*, por la migración de electrones hacia la región tipo *p*, y una negativa en el semiconductor *p*, debido a la llegada de dichos electrones. Cuando el proceso de difusión de cargas se detiene, se genera en la interfase *n-p* un campo eléctrico debido a la polarización eléctrica en los dos semiconductores. Este campo eléctrico apunta del semiconductor tipo *n* al semiconductor tipo *p*. Cuando un haz de luz cuyos fotones presentan una energía mayor al E_g del semiconductor, se generan pares electrón-hueco que funcionan como cargas de corriente. Por el campo eléctrico producido por la unión *n-p* se da la separación de las cargas antes de la recombinación dando como resultado una corriente eléctrica que puede ser aprovechada por medio de electrodos metálicos conectados a los dos semiconductores (figura 6) [35].

Actualmente existen cuatro tipos de celdas para su aplicación a gran escala: celdas basadas en *silicio monocristalino* y *policristalino*, que hoy en día dominan el mercado con más del 86% de los módulos producidos en el 2000, con una eficiencia del 12 al 15% y a nivel laboratorio ha reportado Jürgen y colaboradores eficiencias casi del 24%, sin embargo, el costo de la producción de este material ha sido un factor determinante para que sea competitiva con otras fuentes de energía. Las celdas solares basadas en *silicio amorfo*, en este tipo de celdas se deposita una capa delgada de silicio amorfo sobre un sustrato (un ejemplo es el vidrio) lo que reduce la cantidad de silicio; a nivel comercial se

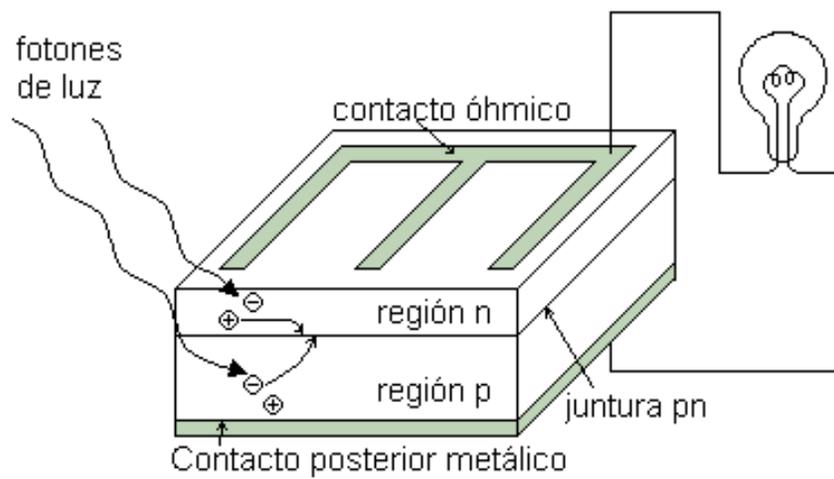


Figura 6.- Forma simple de funcionamiento de una celda solar. Los portadores de cargas negativas y positivas son conectados por la unión pn y dan lugar a una corriente. Fuente: [40]

han alcanzado eficiencias entre el 6 y 9% [33]. *Sistemas fotovoltaicos de concentración*, son dispositivos que en vez de cubrir grandes áreas con materiales fotovoltaicos costosos, utilizan lentes o espejos que concentren la luz en una celda de alta eficiencia, estos sistemas han alcanzado valores del 35% [36]. Los sistemas fotovoltaicos basados en *películas delgadas policristalinas*, estos materiales se depositan en sustratos baratos como el vidrio, con el fin de reducir costos. Entre los materiales que más se han trabajado está el $CuInS$, celdas basadas en este material presentan eficiencias del 12.5% [37], otro de los materiales con un futuro prometedor es el CdTe debido a que presenta una banda prohibida de 1.45 eV, teóricamente las celdas de CdS/CdTe (figura 7) pueden tener una conversión alrededor del 30%, en la práctica se han visto en el rango de 16-17% y a nivel comercial en un 8% [38,39] por ello se propone utilizar este tipo de celda solar por ser un sistema sencillo.

2.4 Depósito de películas delgadas

Los métodos de depósito de películas delgadas se dividen en métodos físicos y químicos. Entre los métodos físicos se encuentra la *Evaporación Térmica* que se basa en vaporizar un material (blanco) calentando a altas temperaturas, la condensación se da sobre el sustrato formando una capa del material vaporizado. Otro es el de *sputtering*, el cual se trata de la expulsión de átomos de la superficie de un material (blanco) por el bombardeo de partículas energéticas. Si las partículas son positivas se le conoce como sputtering catódico. Los átomos eyectados son condensados sobre un sustrato para formar la película delgada.

Los métodos químicos son aquellos que se basan en poner en contacto varios reactantes para la formación de la película delgada del producto de dicha reacción. Entre los métodos químicos más conocidos están la *electrodeposición*, *Deposición de Vapor*

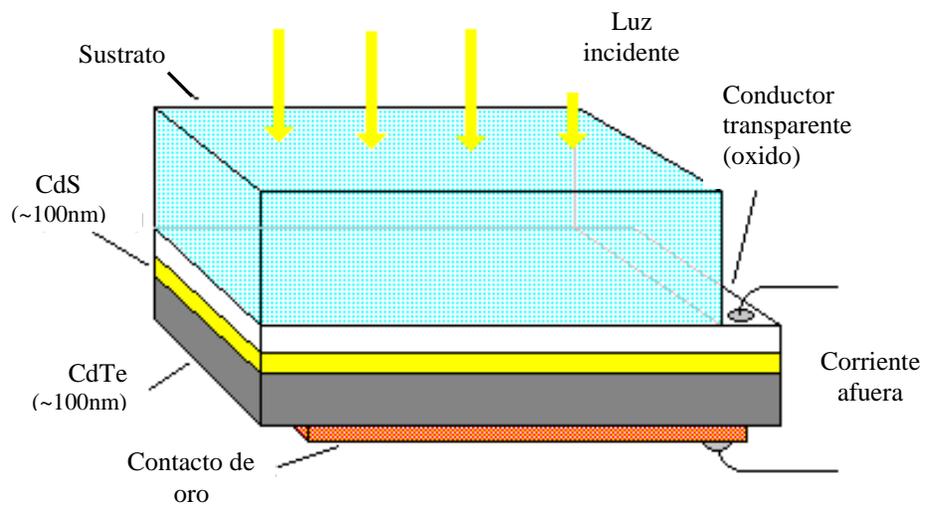


Figura 7.- Imagen representativa de una celda solar CdS/CdTe. Fuente: [40].

Químico (CVD por sus siglas en inglés) y la *Deposición por Baño Químico* (DBQ) [41] la cual se utilizó en este trabajo por las grandes ventajas que ofrece sobre el resto de las técnicas, como a continuación se detalla.

2.4.1 Depósito por Baño Químico (DBQ)

La técnica de DBQ también conocida como deposición química o depósito químico, es ampliamente usada para la deposición de películas delgadas de diferentes materiales, entre los que destacan los semiconductores de los grupos 13-16 [3], presenta varias ventajas con respecto a otras técnicas porque se trabaja a presión atmosférica y se manejan temperaturas no mayores al punto de ebullición del agua, lo que hace que se consuma menos energía que con otros métodos, el equipo que se requiere es sencillo y no requiere de una gran preparación para controlar el sistema. Todos estos factores convierten al DBQ en una técnica de bajo costo [42-45].

El DBQ consiste básicamente en un conjunto de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en una mezcla de reacción, la cual se compone de soluciones acuosas (figura 8). Normalmente las distintas soluciones aportan lo siguiente: una fuente de iones metálicos, una fuente de iones calcogenuros y un agente acomplejante.

El agente acomplejante (ligante) tiene la función de capturar los iones metálicos que bajo ciertas condiciones (temperatura) se hidroliza el complejo (acomplejante-metal) liberando lentamente el ión, lo cual determina la velocidad de reacción, fundamental para la formación de la película; la ausencia de dicho agente daría lugar a la presencia de una gran cantidad de iones metálicos libres que reaccionarían con los iones calcogenuros en la solución, precipitando de manera espontánea, esto se debe a que el producto es insoluble en agua [30,46,47].

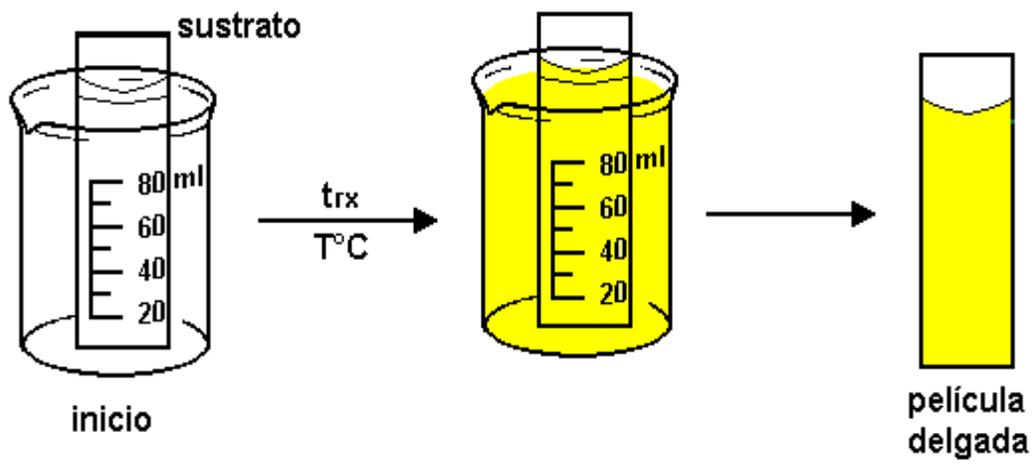


Figura 8.- Elaboración de película delgada. Fuente: [30]

La formación de películas delgadas por deposición química consta de cuatro etapas: incubación, nucleación, crecimiento y finalización. En la incubación los reactivos participantes entran en contacto en la solución de reacción y llegan a un equilibrio. En la nucleación se da la formación de “núcleos” sobre el sustrato, los cuales se cree que son hidróxido del metal; después los iones OH^- son desplazados por los iones no metálicos formando así la primera capa del material semiconductor. Durante el crecimiento se dará un aumento del grosor de la película. Por último, la etapa de finalización se da cuando la precipitación homogénea predomina en el proceso de formación, aquí se observa la producción de grandes partículas las cuales no se adhieren adecuadamente al sustrato, esto se ve como un material polvoso sobre la película que fácilmente puede ser retirado [27,48].

Con el fin de entender mejor el crecimiento de las películas delgadas se han propuesto tres mecanismos: *ión por ión*, donde la formación del semiconductor se lleva a cabo cuando un ión del metal y un ión no metal reaccionan en la superficie del sustrato; *agregado por agregado*, es cuando la formación del material se da en la solución de reacción teniendo así pequeñas partículas que se adhieren al sustrato; y el *mixto* donde se involucran las dos anteriores (figura 9) [49,50].

2.4.2 Mecanismo de reacción

Hasta ahora sólo se ha mencionado los esquemas generales de reacción para la formación de cualquier semiconductor por DBQ sin embargo, todavía no se ha podido dilucidar el conjunto de reacciones que se llevan a cabo. Es por ello que en este trabajo se dio a la tarea de identificar las especies que intervienen en la reacción y su interacción con el sustrato.

Los primeros reportes de películas delgadas de In_2S_3 se dieron en el año de 1976 por Kitaev y colaboradores, utilizando soluciones de InCl_3 y tioacetamida (TA). En 1998 se

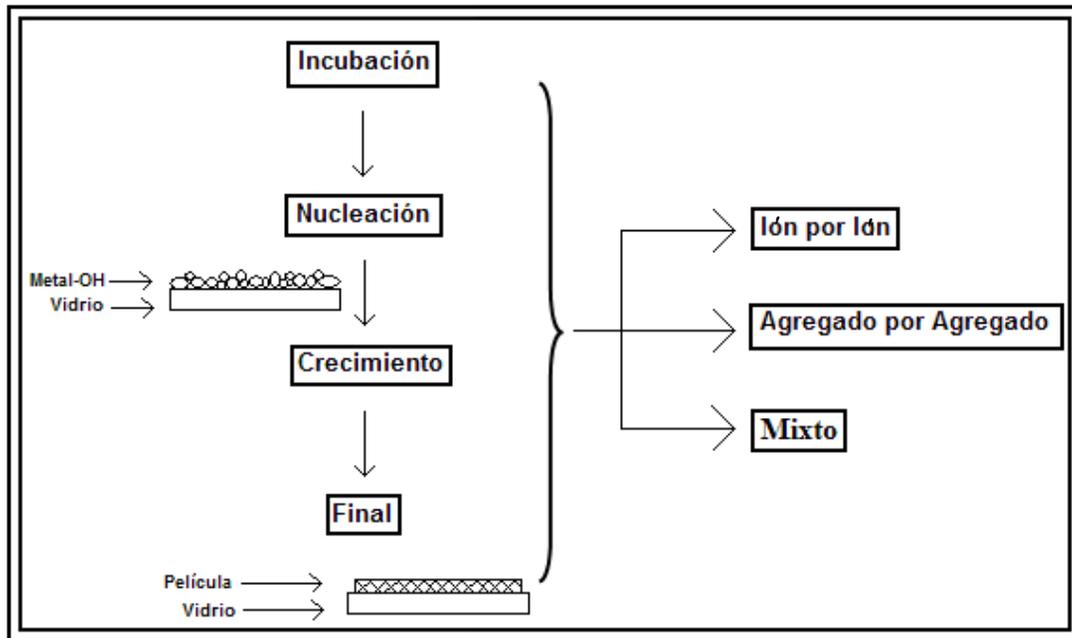


Figura 9. Esquema de las etapas y mecanismos que se llevan a cabo en DBQ. Fuente:[31]

realizaron las primeras series de estudios de este material, para el cual se utilizó un tercer reactivo, ácido acético, con el fin de controlar el pH y formar complejos con el In^{3+} con lo cual se da una deposición controlada del material [3].

Bayón y colaboradores (1999) proponen la formación de hidroxisulfuro de indio (InOHS), mediante estudios realizado por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [45].

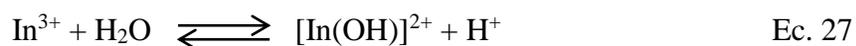
Para el 2002 Kaufmann y colaboradores proponen que la síntesis de la película de In_2S_3 sobre vidrio se puede explicar con cuatro reacciones generales que se están llevando acabo simultáneamente [51]. Estas reacciones se detallan a continuación:

1. El InCl_3 es una sal, que al estar en solución acuosa, se disocia dejando libre el ión indio, lo que provoca la formación de complejos solubles entre el indio (In^{3+}) y los ligantes (L), los cuales pueden ser iones Cl^- o CH_3COO^- :

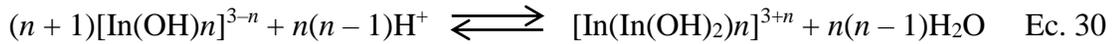


Sin embargo, otro estudio realizado por Govender y colaboradores descartan la presencia de complejos con el ión Cl^- [52].

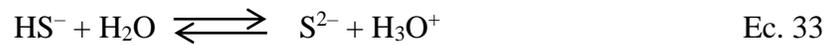
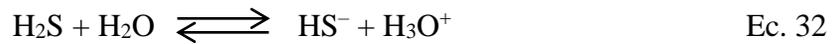
2. A su vez se está dando la hidrólisis del complejo indio-ligante, que da origen a varios hidroxocomplejos que finalmente producen el compuesto insoluble $\text{In}(\text{OH})_3$, con liberación de H^+ y un descenso considerable del pH:



También sugiere la formación de la especie polinuclear, consumiendo H^+ y provocando ahora un ascenso ligero del pH:



3. Los iones S^{2-} provienen de la hidrólisis de la tioacetamida (CH_3CSNH_2):



4. La formación del In_2S_3 se presenta de la siguiente manera:



Además Kaufmann y colaboradores plantean la formación de $In(OH)_xS_y$ y proponen un mecanismo de reacción (Figura 10) [51].

Puspitasari y colaboradores (2008) modificaron la formulación para el depósito de sulfuro de indio, sustituyendo el $InCl_3$ por $In_2(SO_4)_3$, y con una temperatura de deposición de $80^\circ C$, disminuyendo el tiempo de deposición a 40 minutos. La película presenta una estructura β - In_2S_3 cúbica cristalina (JCPDS 32-0456) y un Eg directo de 2.84 eV [53].

Cabe resaltar que ninguno de los autores anteriormente mencionados han propuesto la existencia de un complejo de gran tamaño que participe en la formación de la película, por ello se estudian mecanismos de películas delgadas de otros semiconductores.

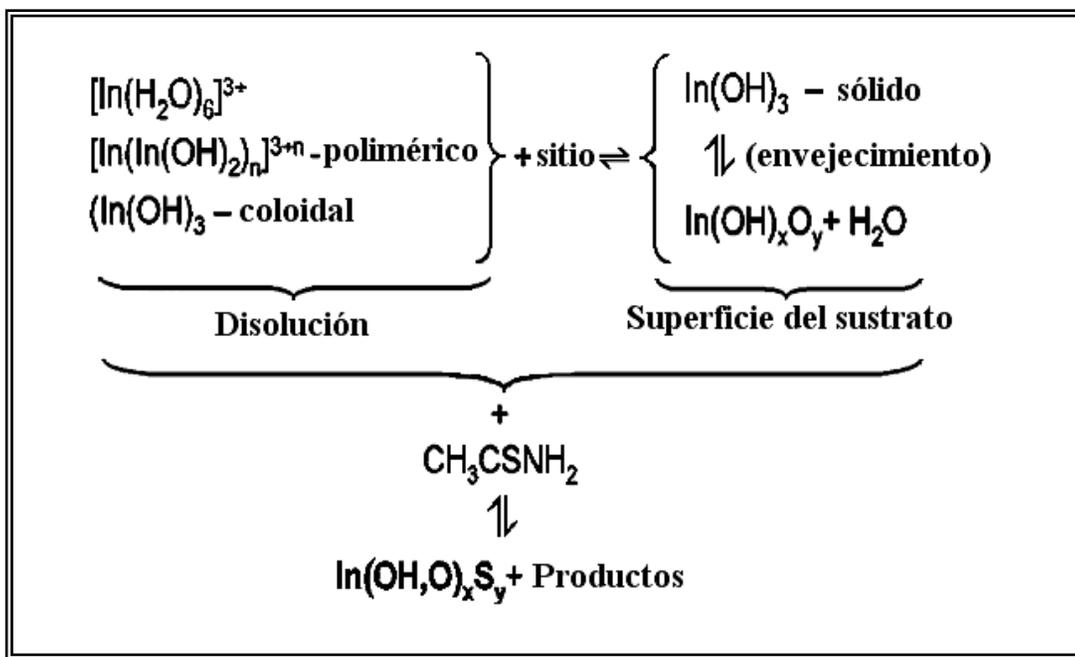


Figura 10. Mecanismo de reacción propuesto por Kaufmann *et al.* Para la formación de $\text{In}(\text{OH},\text{O})_x\text{S}_y$. Fuente:[51].

2.4.2.1 Mecanismo de reacción de sulfuro de cadmio. Como se mencionó, el CdS es uno de los semiconductores obtenidos por DBQ más estudiado. En cuanto a los mecanismos de reacción, para el sulfuro de cadmio se propone como responsable de la formación de la película a complejos de gran tamaño, por lo cual resulta de suma importancia estudiar estos mecanismos.

La reacción general del CdS es la siguiente [54-56]:



Uno de los esquemas de reacción comúnmente aceptado es:



Kitaev y colaboradores en 1976 fueron los primeros en proponer otro esquema de reacción en el cual participan especies intermedias a partir de cadmio y tiourea (Tu) proponiendo dos años después la adsorción del complejo $[\text{Cd}(\text{Tu})_n]^{2+}$ en el sustrato para la formación de la película de CdS.

En 1993, Ortega-Borges y Lincot proponen el siguiente mecanismo mediante un modelo matemático utilizando las velocidades de crecimiento al variar las concentraciones de los reactantes [54].

1. Adsorción reversible de especies Cd^{2+} con OH^- :



Se le llama sitio al lugar donde se da la interacción del sustrato con el $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ads.

2. Formación de un complejo de superficie con $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$:



3. Formación del CdS con la regeneración del sitio:



Para 1997, Doña y Herrero proponen modificaciones al mecanismo anterior, dando como resultado el siguiente mecanismo [55]:

1. Adsorción reversible del complejo $[\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$:



2. Adsorción de la $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ por medio de la formación de un complejo metaestable:



3. Formación del CdS con la regeneración del sitio por descomposición del complejo metaestable:



Sin embargo cabe mencionar que no se han encontrado estudios donde se muestre la interacción película delgada con el sustrato.

2.5 Polietilennaftalato (PEN)

Otro factor a considerar en la formación de películas delgadas es el sustrato el cual funciona como soporte mecánico de las películas. Se deben tener en cuenta ciertas características esenciales, por ejemplo, presentar una superficie lisa, estable a las temperaturas que se someten, la disponibilidad, insoluble en agua y el costo. Entre los más utilizados encontramos los óxidos (el vidrio), silicio (monocristalino, policristalino y amorfo) [3,57]. Actualmente, se han venido usando algunos polímeros ya que los sustratos anteriormente mencionados presentan las desventajas de ser pesados y quebradizos por lo que los sustratos poliméricos han surgido como los sustitutos lógicos para aplicarlos en distintos campos, donde su bajo peso, mayor resistencia mecánica y flexibilidad son de suma utilidad [14].

En años recientes se ha visto un aumento en el interés por dispositivos electrónicos basados en sustratos poliméricos, esto se debe a la aplicación de éstos en la elaboración de pantallas planas de cristal líquido, pero su aplicación en celdas solares se vio limitado por la pobre estabilidad térmica que presentan los polímeros transparentes. Uno de los materiales que resalta es el PEN (polietilennaftalato) que es un poliéster termoplástico ampliamente usado con excelentes resultados en diversas áreas como la alimentaria y electrónica, mostrando buena estabilidad térmica. Las materias primas para obtener este polímero son: etilenglicol y ácido naftalendicarboxílico mediante un proceso de polimerización por condensación [58].

En la figura 11, se muestra la estructura de PEN, este material presenta una estructura similar al polietilentereftalato (PET) que es uno de los polímeros de mayor uso en el sector alimentario. El factor que hace al PEN un polímero excelente para su aplicación en la elaboración de celdas solares es su temperatura de transición vítrea (T_g) que como se

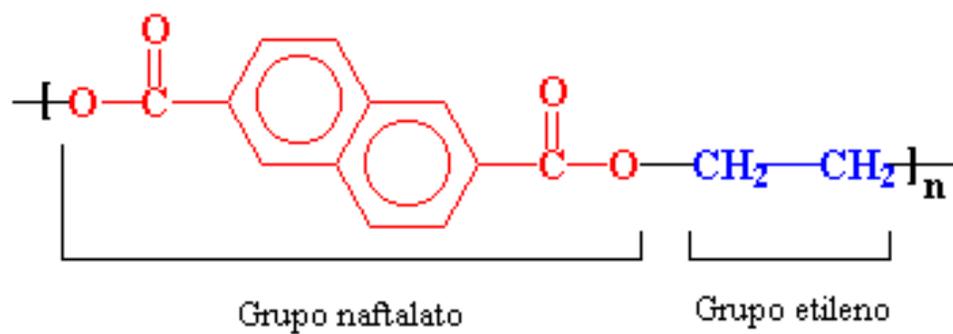


Figura 11.- Unidad estructural química de PEN.

muestra en la tabla 1 es superior a algunos de los polímeros transparentes más usados. El valor de Tg se puede entender de manera simple como la temperatura en que el polímero deja de ser rígido y comienza a ser blando, sin embargo, el Tg no es una temperatura exacta donde se de un cambio de estado, es decir, conforme se va acercando a esta temperatura los enlaces secundarios de las moléculas son mucho mas débiles, lo que permite una mayor capacidad de movimiento entre las cadenas y con ello va adquiriendo una cierta elasticidad sin que presente fracturas. El hecho de que el PEN presente un valor de Tg mayor que el utilizado en la DBQ nos asegura que el sustrato no modificará su forma (lámina).

2.6 Avances recientes del grupo de trabajo.

El trabajo previo [40] se trató de la síntesis y caracterización de películas delgadas de sulfuro de indio sobre PEN, donde se realizó una caracterización química de las películas por medio de dos técnicas: a) Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y b) Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

Por EDX, se encontró que para tiempos de reacción de 7 y 14 horas no se pudo detectar la presencia de elementos correspondientes a sulfuro de indio, como se observa en la tabla 2, pero para tiempos posteriores se detecta tanto indio como azufre y se observa que a medida que aumenta el tiempo de reacción la relación entre S/In aumenta. Tomando en cuenta la relación estequiométrica que presenta el In_2S_3 , 1:1.5, y al comparar con los valores obtenidos en los diferentes tiempos de deposición se puede ver que en las películas hay una deficiencia de azufre, esto se explica por que el indio se encuentra formando complejos en las primeras etapas de la deposición [59-62].

Tabla 1.- Temperaturas de transición vítrea de los polímeros más comunes.

POLIMERO	Tg (°C)
Polietilennaftalato	160*
Polietilentereftalato	70
Polipropileno	-20
Polietileno (baja densidad)	-125

* se ha visto que no hay efectos significativos sino hasta los 190°C

Tabla 2. Composición en porcentaje atómico de las películas de sulfuro de indio como fueron depositadas a diferentes tiempos. Fuente [40].

Tiempo	S (% atómico)	In (% atómico)	S/In
7	/	/	/
14	/	/	/
28	52.40	47.60	1.10
48	53.80	46.20	1.16
72	54.20	45.80	1.18
98	56.08	43.92	1.27

Las muestras fueron caracterizadas por XPS para tiempos de reacción 7, 28 y 72 horas. La figura 12 muestra los picos de In-3d_{3/2} y In-3d_{5/2} que se encuentran en 444.8 y 452.5 eV respectivamente, y que son característicos de In₂S₃. Para la película de 7 horas se muestra la señal a más alta energía, esto se debe a la presencia de oxígeno en el material, ya sea In(OH)₃ [63,64]. En la figura 13, se observa el espectro de XPS de azufre para las películas de 7, 28 y 72 horas de reacción, para el caso de la muestra de 7 horas se encuentran dos picos, el primero a 163.7 eV, esto indica la presencia del azufre elemental [64]. El segundo pico se localiza a 168.7 eV lo cual sugiere que el azufre se encuentra interaccionando con oxígeno, lo cual se debe a la formación de complejos por la presencia del medio oxidante (O₂, H₂O) [45] o algunos de los intermediarios que intervienen en la formación de la película. En las películas de 28 y 72 horas muestra un pico que corresponde a In₂S₃ [45,65].

Otro de los trabajos recientes del grupo de investigación [66] se hizo el estudio por potenciometría de la solución de reacción que se utiliza para el depósito de sulfuro de indio con el fin de identificar las diferentes especies involucradas en el proceso de deposición. Esta técnica se lleva a cabo en un volumen definido de la disolución a estudiar y se titula el pH y los volúmenes de disolución patrón añadidos, los datos de dicha relación se grafican en una curva de titulación experimental y por medio de la variación de las constantes se busca el mejor ajuste de ésta por medio de un programa (*Hyperquad*) con la curva teórica predicha por el modelo.

Las especies detectadas en disolución así como sus respectivas constantes de formación, expresadas como logaritmos de β , vienen dadas en la Tabla 3. Estos valores son los necesarios para el ajuste óptimo de las curvas de titulación experimental y teórica de la disolución que contiene todos los reactivos necesarios para la síntesis de In₂S₃.

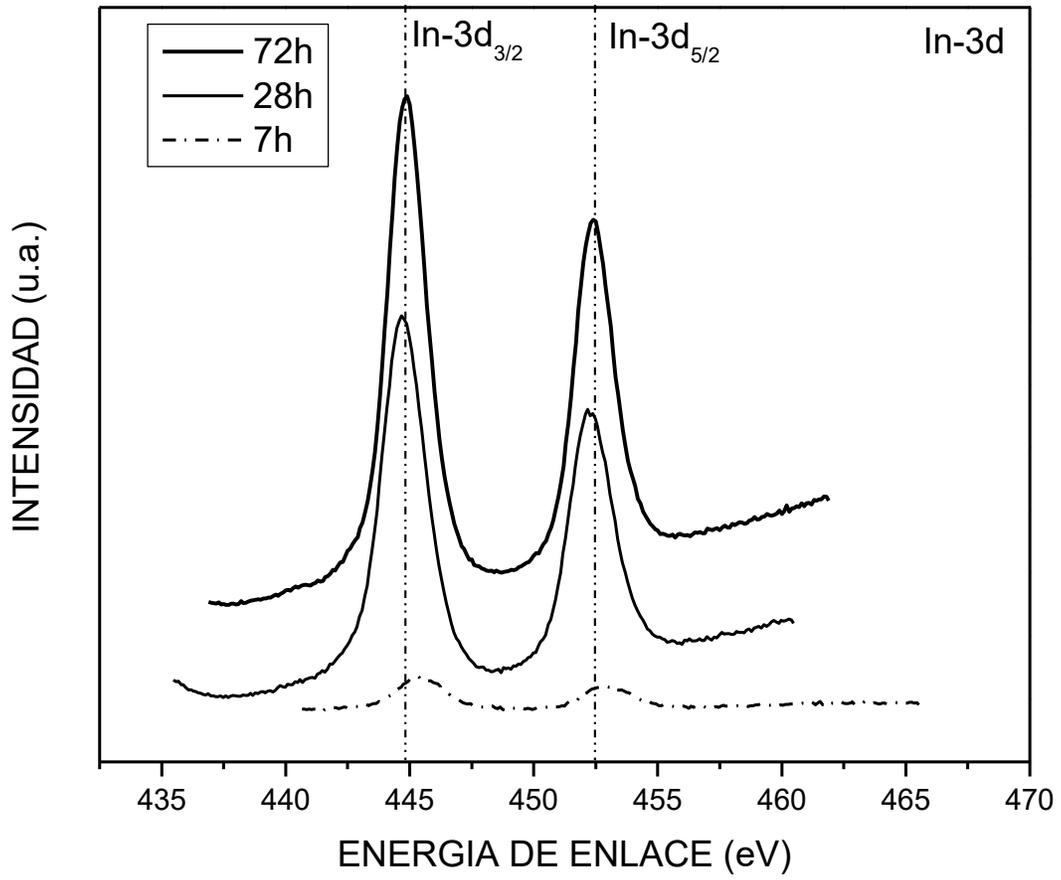


Figura 12.- Espectro de XPS para indio de la películas de In_2S_3 de 7, 28 y 72 horas. Fuente [40].

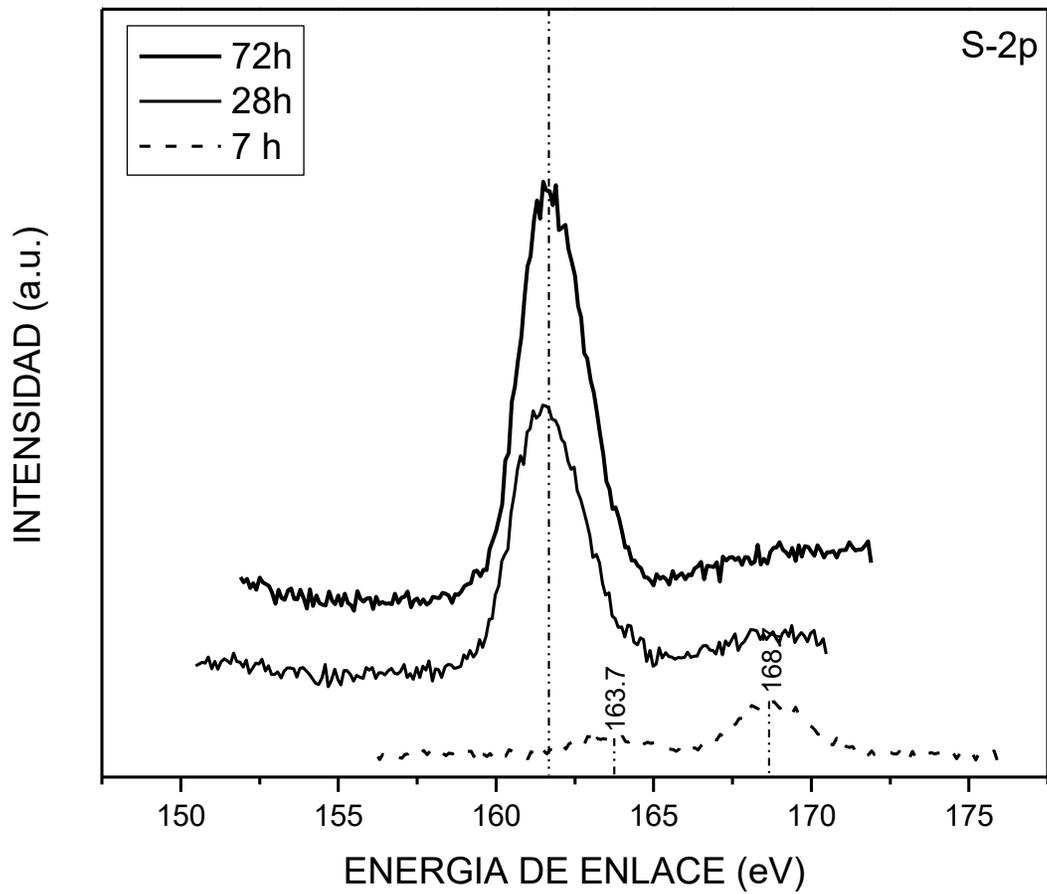


Figura 13. Espectro de XPS para azufre de las películas de In₂S₃ de 7, 28 y 72 horas. Fuente [40].

Tabla 3. Especies detectadas en disolución y sus constantes de formación para el sistema de In_2S_3 a 30°C . El logaritmo de la constante del agua ($\log K_w$) fue -13.98. Fuente [66]

Especies químicas	Logaritmos de β
$[\text{In}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	-6.05
$[\text{In}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-10.17
CH_3COOH	4.59
$[\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	2.74
$[\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-1.99
$[\text{In}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	-2.60

La Figura 14 corresponde a la distribución de todas las especies químicas con respecto al pH de dicha disolución de reacción. En la Tabla 4 se muestran los porcentajes exactos de las especies presentes a pH 2.5 (pH experimental de síntesis de películas de In_2S_3) en la disolución de reacción de la formulación química para In_2S_3 .

A pH 2.5 se identificaron algunas especies hidroxiladas, tales como $[\text{In}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ y $[\text{In}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, de las cuales se puede suponer su adherencia al sustrato, de acuerdo a lo sugerido en los mecanismos descritos anteriormente. La influencia que ejerce en el mantenimiento del pH de la disolución el equilibrio $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ es mínima.

El aspecto más importante de este estudio es la identificación de la especie $[\text{In}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, con una abundancia del 1.26% que constituye un complejo que en su estructura contiene las dos fuentes de los iones que conducen a la formación del In_2S_3 . La baja temperatura utilizada para la reacción impide la hidrólisis acelerada de la CH_3CSNH_2 , razón por la que se minimiza la formación de los iones S^{2-} , capaces de reaccionar con la gran cantidad de In^{3+} libre, $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ presente en la disolución de reacción. Además sugiere que la formación del In_2S_3 por medio de la especie $[\text{In}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ la cual es autocatalizada gracias a la presencia del grupo OH^- en su estructura, liberando así el ión S^{2-} a partir de la hidrólisis de la CH_3CSNH_2 , el cual es capaz de reaccionar con el ión In^{3+} próximo para producir directamente In_2S_3 .

Sin embargo en ningún trabajo se caracterizó la interacción $\text{In}_2\text{S}_3/\text{PEN}$, por lo que fue necesario buscar otras técnicas de caracterización para este fin, utilizando en este trabajo la FT-IR por la naturaleza orgánica del sustrato.

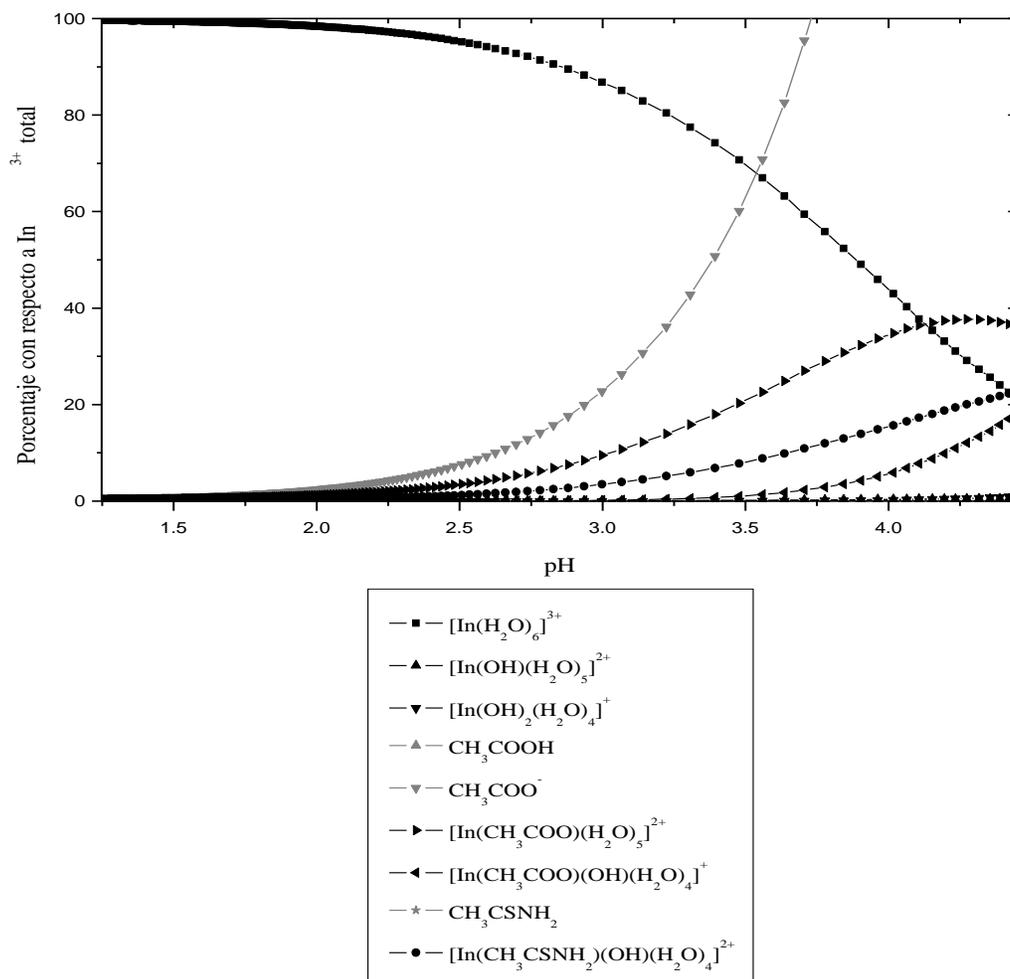


Figura 14. Diagrama de distribución de especies general de la formulación química para In₂S₃: distribución de las especies químicas con respecto al pH de una disolución de InCl₃ 1.0 mM, CH₃COOH 10 mM y CH₃CSNH₂ 20 mM. Fuente: [66].

Tabla 4. Porcentaje de las especies químicas presentes a pH 2.5 en la disolución de reacción de la formulación química para In_2S_3 . Fuente: [66].

Especies químicas	Porcentaje respecto a In^{3+} total
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	95.16%
$[\text{In}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	0.03%
$[\text{In}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	0%
CH_3COOH *	950%
CH_3COO^- *	7.68%
$[\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	3.53%
$[\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	0.02%
CH_3CSNH_2 *	1,900%
$[\text{In}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	1.26%

* Especies que no contienen In^{3+} en su fórmula. Sus porcentajes con respecto a la concentración de In^{3+} total varían entre 0% y valores que sobrepasan el 100%.

2.7 Técnicas de Caracterización

Además de la espectroscopía de infrarrojo se utilizó Difracción de Rayos X (DRX), Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ^1H) y espectroscopía UV-Vis con el fin de complementar el estudio de la interacción película-sustrato y de las soluciones involucradas en el depósito.

2.7.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Una característica de la materia es el ordenamiento de los átomos que la componen, cuando se observa una periodicidad en la distribución de sus componentes se le conoce como sólido cristalino, en caso contrario se considera como un sólido amorfo. La estructura se ha convertido en una característica de gran importancia, ya que depende de los átomos que la componen, entre otros factores, por ello y con ayuda de las bases de datos se puede identificar o corroborar la presencia de un material.

Para poder determinar la estructura, se recurre a los rayos X, los cuales presentan longitudes de onda del mismo orden que las distancias entre los átomos y presentan el fenómeno de difracción, en el cual se dispersa la luz en todas direcciones al toparse con un obstáculo, acentuándose este comportamiento cuando la radiación presenta dimensiones comparables al objeto (en este caso átomos), dicho fenómeno fue descubierto en 1912 por Laue, Friedrich y Knipping [67].

Para 1913 W. Henry Bragg y W. Lawrence Bragg (padre e hijo) demostraron la aplicación de la difracción de rayos X para determinar las estructuras cristalinas, lo que a la postre se conoce como la ley de Bragg.

Esta ley establece que cuando se hace incidir en un cristal radiación de una longitud de onda (monocromática) se presenta el fenómeno de difracción, como se aprecia en la figura 15, donde se utiliza líneas continuas para representar los planos cristalinos de átomos. Durante la difracción se presentan dos tipos interacciones por las radiaciones que salen del cristal, las *constructivas* (figura 15-a), que se dan cuando el haz de luz se encuentra en fase. Si por el contrario se encuentran desfasadas se presentara una interacción *destruktiva* (figura 15-b) [24].

Para que estén presentes las interacciones constructivas es necesario que se de un arreglo geométrico preciso, el cual debe cumplir lo siguiente:

Considérese que los rayos 1 y 2 de la figura 15-c se encuentran en fase cuando el recorrido de la radiación 2 desde M hasta N pasando por P , es decir, la suma MP mas PN es igual a un número entero de longitudes de onda

$$n\lambda = MP + PN \quad \text{Ec. 45}$$

Donde n solo puede tener valores enteros. Ahora podemos saber la distancia de MP con ayuda de las funciones trigonométricas, ya que los puntos O , P y M forman un triangulo rectángulo, quedando de la siguiente manera:

$$MP = PN = d \text{ sen } \theta \quad \text{Ec. 46}$$

Siendo d la distancia interplanar del cristal. Al sustituir la ecuación 46 en la 47 se obtiene la *ecuación de Bragg*

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad \text{Ec. 47}$$

Estableciendo que sólo los rayos X reflejados que cumplan con esta condición presentarán interferencia constructiva [17,24].

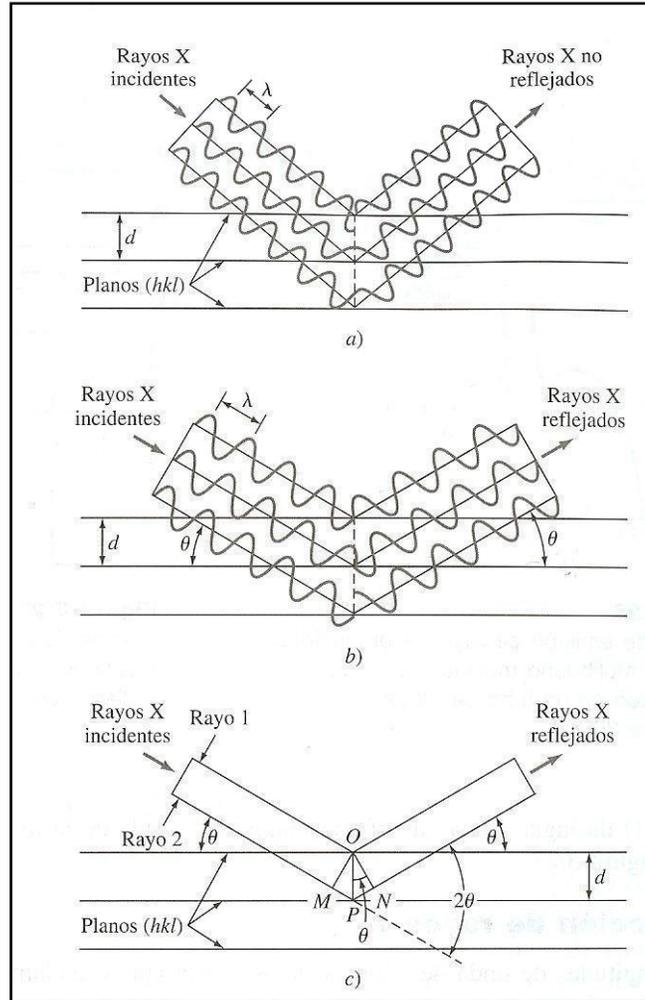


Figura 15. Esquema de la reflexión de un haz de rayos X por los planos cristalinos. (a) radiaciones fuera de fase, interacción destructiva. (b) radiación en fase, interacción constructiva. (c) parámetros necesarios para la ecuación de Bragg. Fuente:[25].

2.7.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La RMN consiste en medir la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias (4 a 900 MHz) que experimenta una muestra en un campo magnético fuerte. Entre los núcleos atómicos más comúnmente medidos son ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{32}P . La determinación más usada y sensible es RMN- ^1H debido a que casi el 100% del hidrógeno está en forma de isótopo, el siguiente núcleo mas medido es el ^{13}C . Esta técnica ha influido enormemente en el desarrollo de la química orgánica, de la química inorgánica y la bioquímica [17].

2.7.2.1 Principios generales de RMN. Para entender la propiedad magnética de los núcleos es necesario visualizar al núcleo con carga girando sobre su eje, de este modo tiene la propiedad de *spin*. El spin nuclear genera un pequeño campo magnético, el cual puede alinearse sólo en dos direcciones con respecto a un campo externo aplicado (figura 15).

En la RMN, cuando la radiación presenta la frecuencia correcta, los núcleos absorben la energía, pasando a su estado excitado. La frecuencia a la que se presenta la absorción en el RMN depende de dos factores:

1. La identidad del núcleo.
2. la fuerza del campo magnético.

La relación se expresa de la siguiente manera:

$$\nu_{\text{resonancia}} = (\gamma/2\pi) B \quad \text{Ec. 48}$$

donde $\nu_{\text{resonancia}}$ es la *frecuencia de resonancia* y B es la fuerza del campo magnético

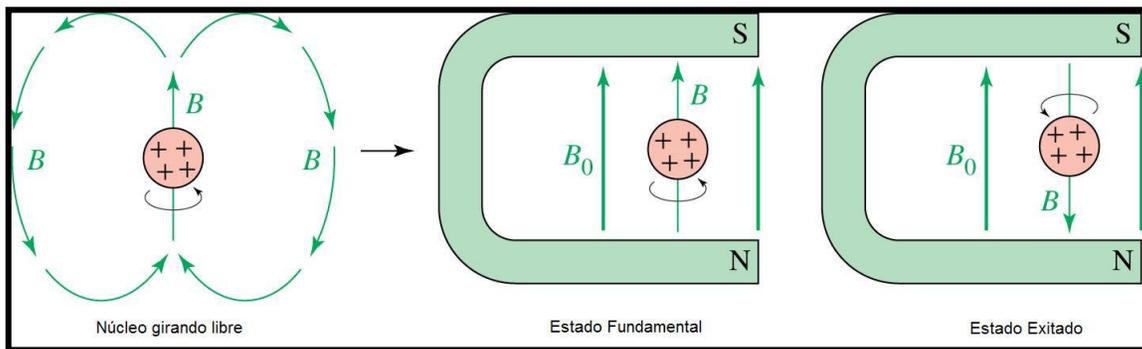


Figura 16. Representación esquemática de la formación del campo magnético producido por el giro del núcleo y el efecto de aplicar un campo magnético externo. Fuente: [68]

externo. γ es la *relación giromagnética*, la cual es una constante que depende del núcleo en cuestión [69].

Ya en la realidad de los experimentos de RMN se aprecia que los datos no concuerdan con la expresión anterior, ya que presentan un desplazamiento de las bandas y este se debe al entorno químico el cual provoca diferentes fenómenos que repercuten en el espectro, se denomina *desplazamiento químico*.

2.7.2.2 Efectos del entorno molecular en los espectros de RMN

2.7.2.2.1 Apantallamiento (σ). Este parámetro no es otra cosa que la reducción del campo magnético debido a la presencia de otro campo. Para incluir los efectos de dicho suceso se sustituye $B_0(1-\sigma)$ por B en la ecuación 48. Donde B_0 representa el campo magnético externo aplicado, quedando la ecuación de la siguiente manera

$$\nu_{\text{resonancia}} = (\gamma/2\pi)(B_0 - \sigma B_0) \quad \text{Ec. 49}$$

No obstante, no podemos conocer el valor de σ . Este problema se resuelve utilizando un desplazamiento relativo de frecuencia comparado con un compuesto de referencia y se representa δ , la ecuación que la define es la siguiente:

$$\delta(\text{ppm}) = [\nu(\text{muestra}) - \nu(\text{referencia})] / \nu(\text{referencia}) \times 10^6 \quad \text{Ec. 50}$$

El estándar en espectros de RMN- ^1H es el tetrametilsilano (TMS). En la escala δ el TMS es igual a cero y aumenta en dirección opuesta al campo.

Dicho campo interno se explica debido a la presencia de una densidad de electrones que se encuentran en movimiento alrededor del núcleo los cuales producen un campo

magnético (figura 17) por lo tanto, el desplazamiento químico de un núcleo depende de la estructura química de su entorno, es decir, por los átomos vecinos del protón analizado [69].

2.7.2.2.2 Desdoblamiento spin-spin. Como se ha visto en los espectros de RMN todos los campos magnéticos influyen en el comportamiento de la molécula, por ello se toma en cuenta el campo magnético procedente de los electrones, sin embargo existe otro campo magnético que interviene, estos son los que generan los protones cercanos, es decir, cada núcleo produce un campo el cual afectará a sus vecinos. Ha este efecto se le llama *desdoblamiento spin-spin* o *desdoblamiento hiperfino* [69].

El desdoblamiento de una señal dependerá del número de vecinos que tenga el protón (H^a de la figura 18), es decir, el número de bandas será igual a $n + 1$, donde n es el número de protones vecinos. En el caso más sencillo (un vecino) sólo existen dos modos en que el protón vecino (H^b de la figura 18) interactúa, uno es cuando el campo originado por el H^b esta alineado en la misma dirección del campo externo, provocando que la absorción se de a menor campo. De la misma forma cuando H^b está en contra del campo externo la absorción se presenta a mayor campo externo (figura 18). Dando como resultado un doblete. Cuando son 2 vecinos la *multiplicidad* se muestra en la figura 18 donde de acuerdo a las posibles combinaciones de los campos magnéticos, da como resultado tres bandas, y así sucesivamente ira aumentado el número de señales proporcionalmente a los vecinos [69].

2.7.2.2.3 Equivalencia nuclear. Este es otro de los efectos que se presentan en una molécula y que no tiene tanto que ver con el desplazamiento de la señales sino con el número que aparezcan en el espectro. Se ha visto que distintas moléculas presentan un

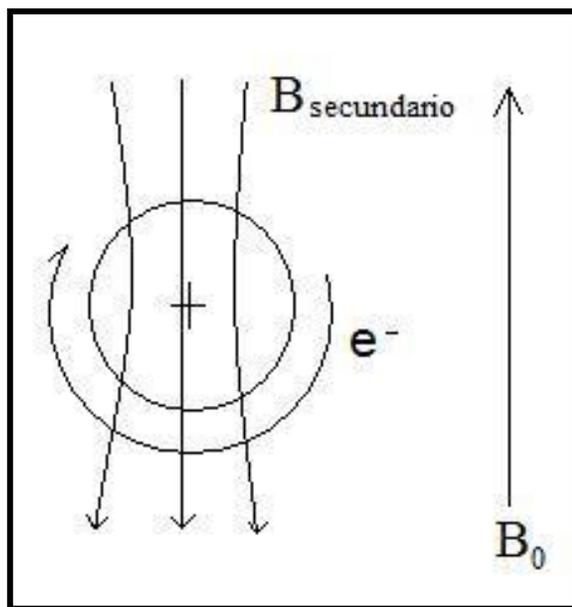


Figura 17. Apantallamiento diamagnético de un núcleo.

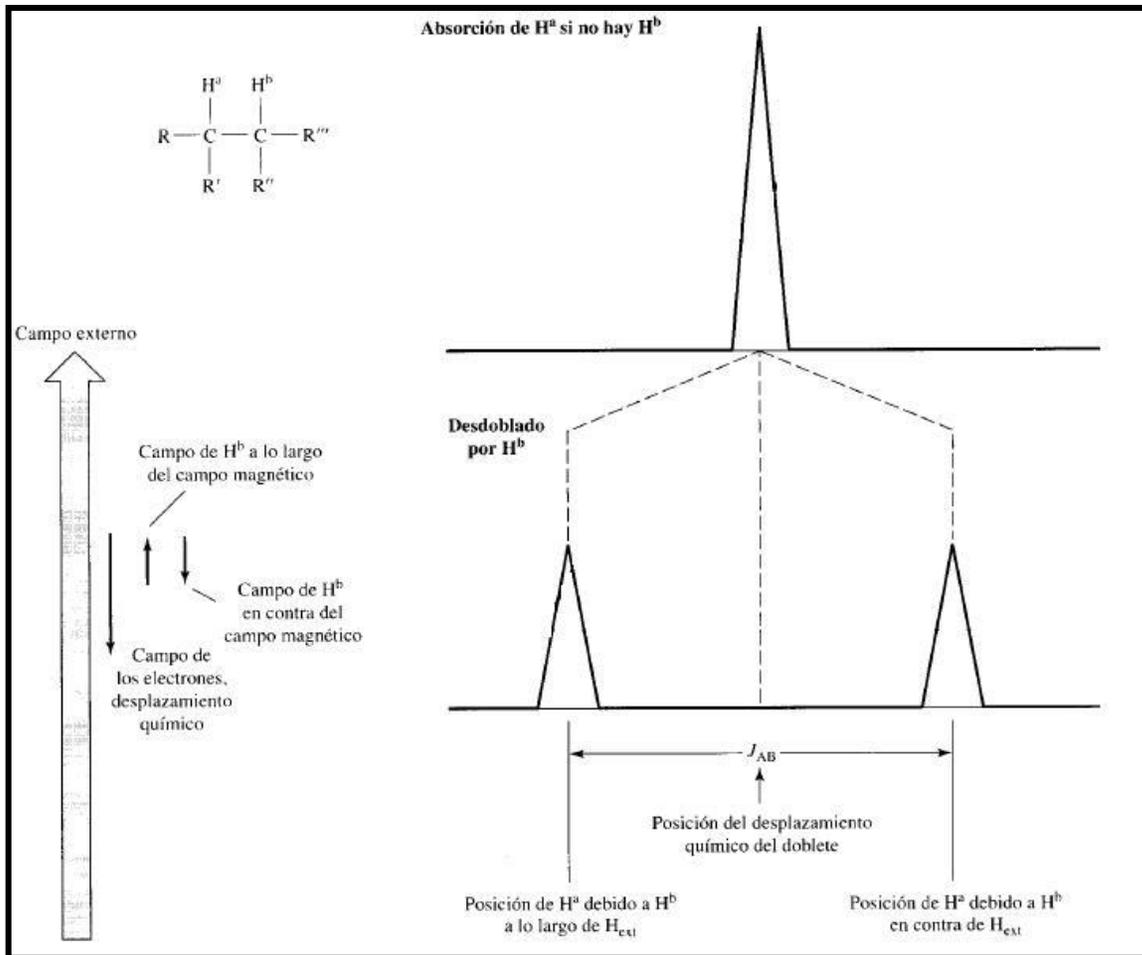


Figura 18. Desdoblamiento del protón H^a por presencia del campo magnético originado por el protón vecino H^b . Fuente: [69]

menor número de señales que el número de protones, esto se debe a que dos o más protones presentan la misma conformación a su alrededor lo que hace imposible el distinguirlo uno del otro, esto da como resultado que presenten una misma señal (figura 19) [69].

2.7.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS)

La espectroscopía de UV-VIS es una de las primeras técnicas de la clasificación de espectroscopía de absorción, utilizadas para la caracterización tanto cualitativa como cuantitativa de compuestos.

En este tipo de espectroscopía se manejan longitudes de onda, que van de 200 a 800 nm, el intervalo 100 a 200 nm (ultravioleta lejano) generalmente se omite ya que para manejar este rango es necesario usar vacío, debido a que las moléculas presentes en el aire absorben en esta región. Además ofrece poca información práctica, esto hace poco atractivo su uso.

Como se comentó, esta es una técnica de absorción, producida por transiciones electrónicas en orbitales moleculares, lo que implica que los electrones pasan de un estado de mínima energía a uno excitado. Los orbitales moleculares es la zona alrededor de los dos núcleos donde se desplazan los electrones, que se da como resultado del solapamiento de dos orbitales atómicos, de esta forma se generan dos orbitales moleculares, uno de menor energía (enlazante) que los orbitales atómicos y otro de mayor energía (antienlazante) que los que lo originaron (figura 20) [17].

El enlace entre dos átomos pueden ser de dos tipos, en los que intervienen orbitales atómicos sigma (σ) y pi (π). Además podemos encontrar electrones no compartidos los cuales se encontrarán en un orbital n , sin embargo al no estar participando en un enlace carece de orbital antienlazante (n^*). A los orbitales de mayor energía ocupados se les conoce

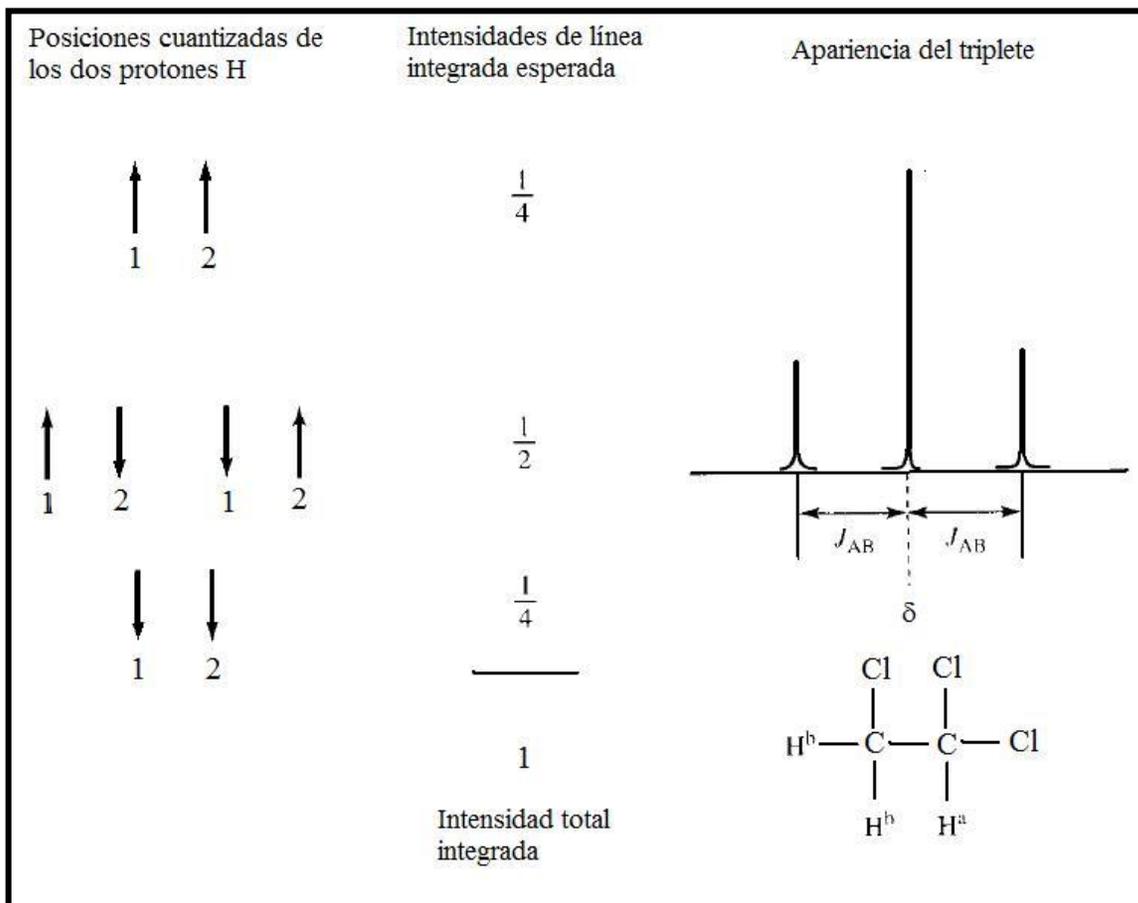


Figura 19. Desdoblamiento de un protón con dos vecinos equivalentes. Fuente: [17].

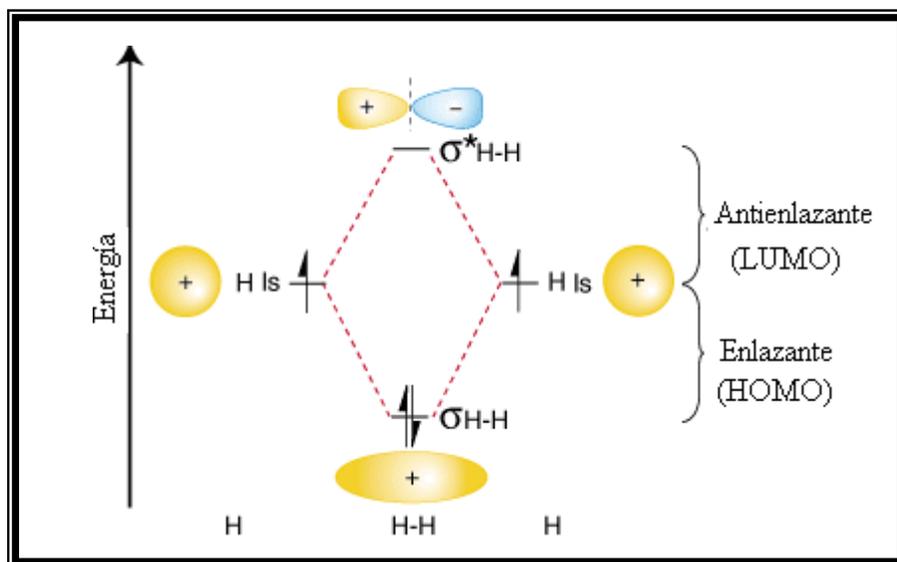


Figura 20. Representación de la distribución electrónica de los orbitales moleculares sigma (σ).

Fuente: [70]

como HOMO por sus sigas en ingles (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y los de menor energía desocupados como LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) (figura 20).

Mediante esta técnica se puede obtener la concentración de una muestra. Basándonos en la ley de Beer, la cual establece que la absorbancia esta linealmente relacionada con la concentración del analito y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \varepsilon bc \quad \text{Ec. 51}$$

donde A es la absorbancia, ε es el coeficiente de absortividad molar, c es la concentración y b es la longitud de la celda.

Además se puede determinar la banda de energía prohibida (E_g), esto se basa en el hecho que para que se de la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es necesario que el electrón obtenga la energía que separa esta dos bandas (el E_g).

Para determinar dicha absorción se utilizó el siguiente modelo matematico:

Primero se convertirá la radiación electromagnética, que se encuentra en unidades de nanómetros (nm), en energía, con unidades de electrón-volt (eV). Para ello se debe tomar en cuenta que un fotón presenta una E igual a $h\nu$, donde h es la constante de Plank (6.63×10^{-34} J·s) y ν es la frecuencia de onda de la luz, tomando esto en cuenta se hace de la siguiente manera:

$$E = h\nu \quad \text{Ec. 52}$$

$$\nu = c/\lambda \quad \text{Ec. 53}$$

donde c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda, quedando la ecuación 52 de la siguiente manera:

$$E = h\nu (\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} (\text{nm}) \quad \text{Ec. 54}$$

Una vez concluido este paso, se convertirán los valores de T obtenidos en densidad óptica (DO):

$$\mathbf{DO = - \log T} \quad \text{Ec. 55}$$

y

$$\mathbf{T = \frac{I}{I_0}} \quad \text{Ec. 56}$$

sustituyendo la ecuación 56 en la ecuación 55, queda así:

$$\mathbf{DO = \log(I_0/I)} \quad \text{Ec. 57}$$

luego es necesario pasar el \log_{10} a \ln (logaritmo natural) esto se hace utilizando el factor de conversión $\log(e^1)$

$$\mathbf{DO = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log(e^1) \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)} \quad \text{Ec. 58}$$

el valor es 0.43429. Entonces sustituyendo este valor en la ecuación 58 nos queda:

$$\mathbf{DO = 0.43429 \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)} \quad \text{Ec. 59}$$

y por la ecuación 56 tenemos:

$$\mathbf{DO = 0.43429 \ln\left(\frac{1}{T}\right)} \quad \text{Ec. 60}$$

ahora, por la propiedad de los logaritmos, que dice: $\ln(a/b) = \ln a - \ln b$, la ecuación 60 nos queda:

$$\mathbf{DO = -0.43429 \ln(T)} \quad \text{Ec. 61}$$

y como el equipo nos da el valor de T en porcentaje, T se divide entre 100:

$$\mathbf{DO} = -0.43429 \ln\left(\frac{\mathbf{T}}{\mathbf{100}}\right) \quad \text{Ec. 62}$$

En base a los datos obtenidos de la ecuación 62 DO y convirtiendo la λ a eV mediante la ecuación 11, se grafica el cuadrado de la multiplicación de DO por E ($[\text{DO} \cdot \text{E}]^2$) contra E, esta gráfica se utiliza para determinar el Eg directo; también se graficará la raíz cuadrada de la multiplicación de DO por E ($[\text{DO} \cdot \text{E}]^{1/2}$) contra E con el fin de obtener el Eg indirecto. Después se ajusta una línea recta al borde de absorción y se extrapola al eje de las X y donde se da la intersección de las líneas es el valor de la Eg [30].

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Deposición de Películas delgadas

Se llevó a cabo mediante DBQ, utilizando un baño de agua marca LAUDA (control de temperatura), dentro de éste se coloca un vaso de precipitado PYREX de 100 mL que contiene la solución de reacción y los sustratos donde se formará la película (figura 21).

3.1.1 Sustrato

Los sustratos que se usaron fueron de PEN con las siguientes dimensiones 75x25mm, con un grosor de 0.13mm, fueron marcados en uno de los extremos con una punta de diamante, se limpiaron con un algodón humedecido con ácido clorhídrico diluido, se enjuagaron con agua destilada y se colocaron en un vaso de precipitado con agua destilada.

3.1.2 Preparación de reactivos

Se preparó una solución de cloruro de indio (InCl_3) 0.1M, marca Alfa Aesar, la cual fue nuestra fuente de iones In^{3+} ; una solución de $(\text{CH}_3\text{CSNH}_3)$ 1M, marca Spectrum, como fuente de iones S^{2-} y ácido acético (CH_3COOH) 0.5M, marca Fermont, que desarrolla dos funciones, mantener un pH de 2-3 y acomplejar los iones In^{3+} [30].

3.1.3 Procedimiento de DBQ

Los pasos fueron los siguientes:

1. Se tomó un vaso de precipitado PYREX de 100 mL y se agregaron los reactivos de la siguiente manera:

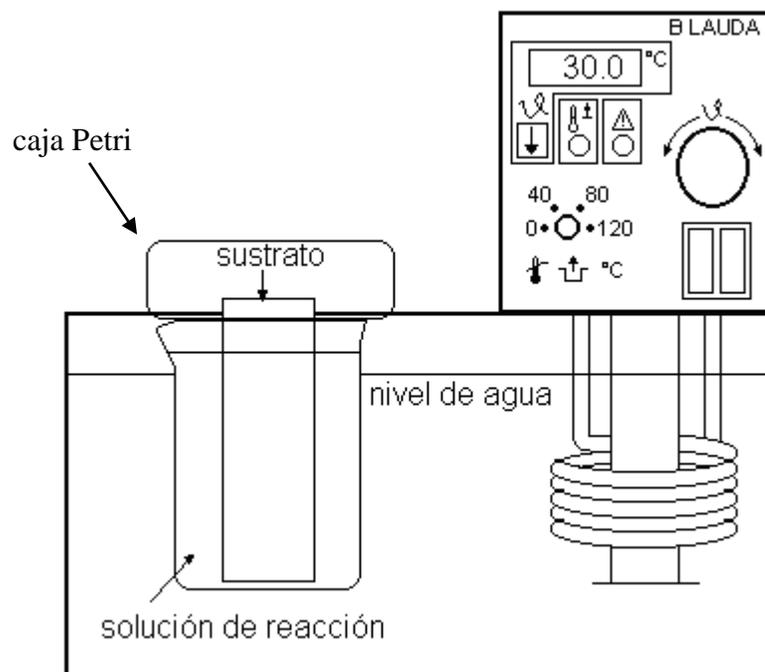


Figura 21. Arreglo experimental del método DBQ utilizado en este trabajo. Fuente: [11]

- a) 10mL de InCl_3 0.1M
 - b) 20mL de CH_3COOH 0.5M
 - c) 20mL de tioacetamida 1M.
 - d) 50mL de agua destilada
-
2. Se colocaron 6 sustratos con ayuda de una disco de plástico el cual presenta una serie de ranuras donde se acomodaron los sustratos, el disco se fijó a la boca del vaso de precipitado con ayuda de Parafilm®.
 3. Se tapó con una caja Petri de un diámetro de 5cm. como se muestra en la figura 20.
 4. Inmediatamente después se colocó el vaso precipitado en el baño de agua LAUDA el cual se estabilizó previamente a 27°C .
 5. A cada sustrato se le asignó un periodo de tiempo en la solución de reacción, los cuales fueron 7, 14, 28, 48 y 72 hrs.
 6. Al cumplir el tiempo de deposición se retiró el sustrato, se lavó con agua destilada y se le pasó un algodón húmedo por ambos lados con el fin de retirar el material no adherido y confirmar que la película presenta una buena adherencia.
 7. Se dejaron secar al medio ambiente 24 horas.

3.2 Caracterización

Para confirmar la obtención de películas delgadas de In_2S_3 , se caracterizaron por las siguientes técnicas.

- 1) Se midieron los espectros de transmisión por espectroscopia de UV-VIS utilizando un espectrofotómetro marca PERKIN ELMER *Lambda* 20. Para determinar tanto la banda de energía prohibida de las películas delgadas de In_2S_3 sobre PEN.
- 2) La caracterización estructural se realizó mediante la técnica de DRX donde se utilizó un ángulo razante (ángulo de incidencia de 0.5°) con el fin de solo ver la zona de interacción película-sustrato, utilizando un difractómetro de rayos X marca Rigaku modelo con fuente de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Estas técnicas confirmaron la obtención de películas delgadas de In_2S_3 .

- 3) Para el estudio del sustrato así como de las interacciones con el semiconductor se utilizó la técnica de espectroscopia de infrarrojo en el intervalo de los 7800 a 400 cm^{-1} mediante un espectrofotómetro marca PERKIN ELMER modelo Spectrum GX FTIR y para las soluciones se utilizó CaF.

Se caracterizaron las distintas soluciones de reacción por espectroscopía de infrarrojo, así como sus combinaciones, con el fin de encontrar modificaciones de las bandas de los reactivos por separado, que indiquen la formación de complejos.

Las cuales fueron las siguientes:

- Soluciones de reacción:

1. Cloruro de indio 0.1 M

2. Ácido acético 0.5 M

3. Tioacetamida 1 M
4. Cloruro de indio 0.1 M y ácido acético 0.5 M
5. Cloruro de indio 0.1 M y tioacetamida 1 M
6. Ácido acético 0.5 M y tioacetamida 1 M
7. Cloruro de indio 0.1 M, ácido acético 0.5 M y tioacetamida 1 M

Se realizó el estudio de las soluciones mediante RMN ^1H , utilizando un equipo Bruker Avance 400 que opera 400 MHz.

Se prepararon soluciones de concentración 0.01M de InCl_3 , 0.05M CH_3COOH y 0.01M de CH_3CSNH_3 de los reactivos solos, utilizando como solvente dimetil sulfóxido (DMSO) y agua deuterada (D_2O).

La solución de reacción fue caracterizada por UV-Vis utilizando el equipo con que se caracterizaron las películas. Esto se llevo acabo con el fin de monitorear la tioacetamida durante el depósito, ya que este compuesto presenta absorbancia a 261 nm. Para lo cual se realizó una dilución 1:250 mL. El intervalo de monitoreo fue de tiempo 0 hasta las 24 horas por cada hora de reacción.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La deposición de sulfuro de indio utilizando como sustrato al PEN, mostró la formación de películas delgadas transparentes de color amarillo brillante, cubriendo toda el área que fue sumergida en la solución de reacción, (figura 22). Además, se observó que al transcurrir el tiempo de reacción se acentuó la intensidad del color, lo que indica un incremento del grosor de la película.

4.1 Caracterización Óptica

4.1.1 Transmitancia

En la figura 23, se muestran los espectros del PEN y el de las películas a diferentes tiempos de deposición. El sustrato mostró una transmitancia mayor del 80% en el rango de los 434 a 700 nm. Para la película de 24 horas se observa una disminución de la transmitancia sobre todo a menores longitudes de onda. La película de 48 horas de reacción presenta una transmitancia promedio del 68 % por arriba del borde de absorción, el cual se encontró a 480 nm. En el caso de la película de mayor tiempo de deposición (72 horas) presentó un borde de absorción a 538 nm, lo cual muestra un desplazamiento a menor energía, además de un segundo borde de absorción a 456 nm, la transmitancia por encima de los bordes de absorción fue superior al 60 %.

La banda de energía prohibida de transición directa para cada película se determinó graficando el cuadrado del producto de la densidad óptica por energía ($D.O. \times E$)² contra energía (figura 24) obteniendo los valores de 2.72 y 2.62 eV para los tiempos de 48 y 72 horas respectivamente. Ya que la película de 72 horas presentó dos bordes de absorción se le determinó la banda de energía prohibida transición indirecta ($E_{g_{ind}}$), graficando ($D.O. \times E$)^{1/2} contra la energía (figura 25), presentó un valor de 2.17 eV.

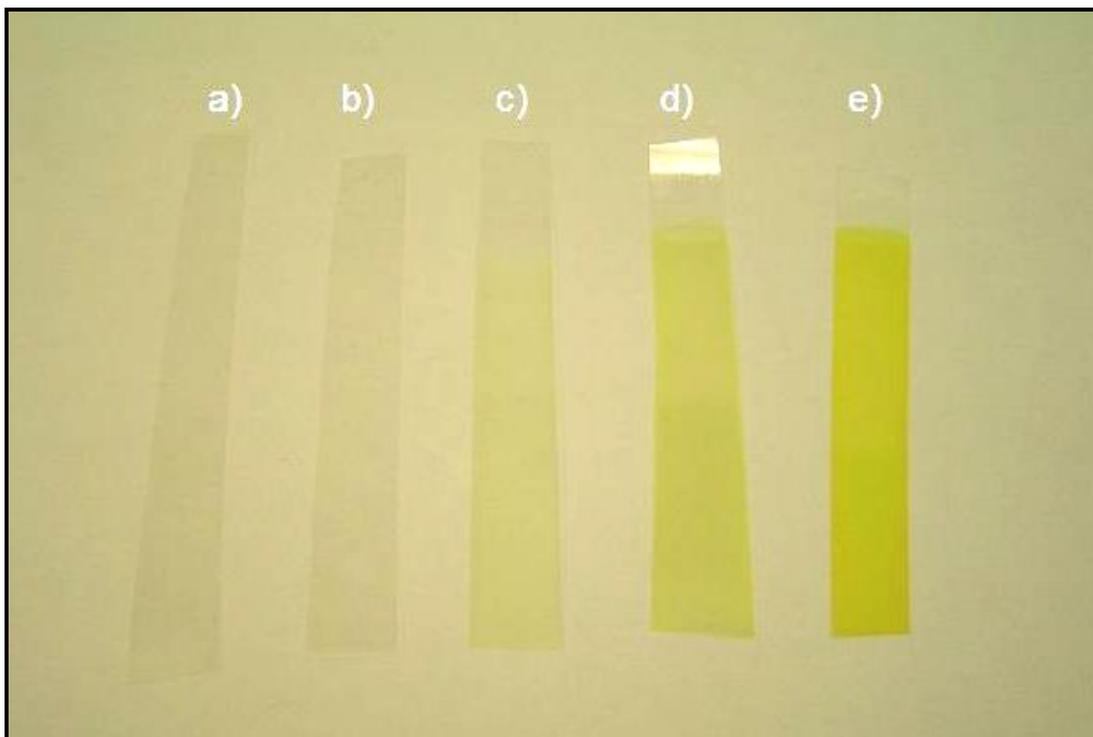


Figura 22. Fotografía de una serie de películas de diferentes tiempos de reacción, a) 7, b) 14, c) 28, d) 48 y e) 72 horas.

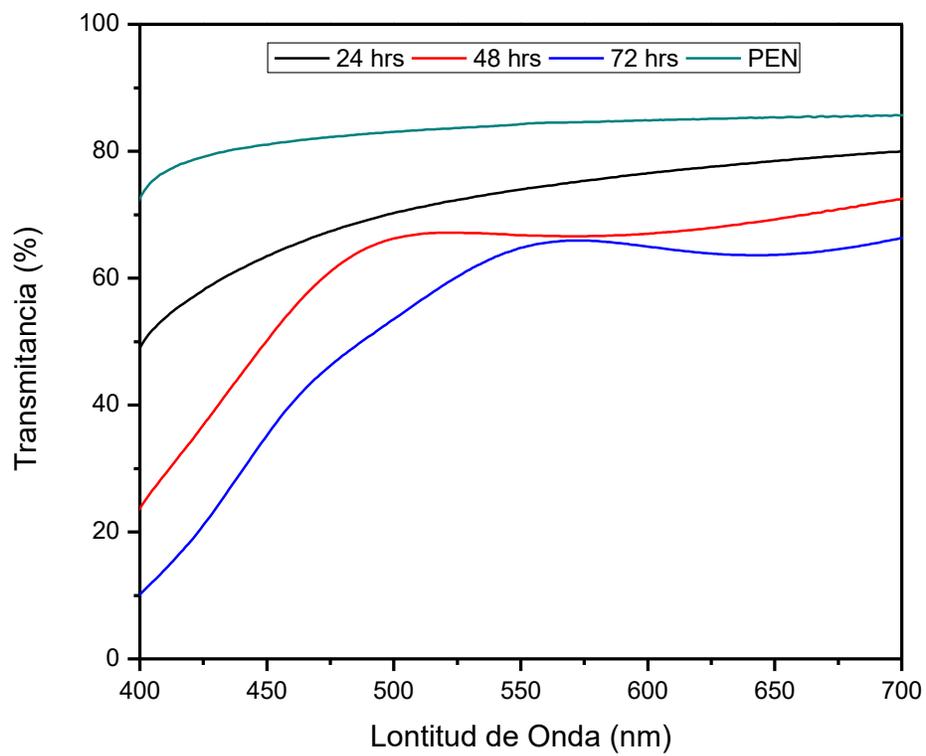


Figura 23. Espectro de transmitancia del PEN y películas a distintos tiempos (24, 48 y 72 hrs).

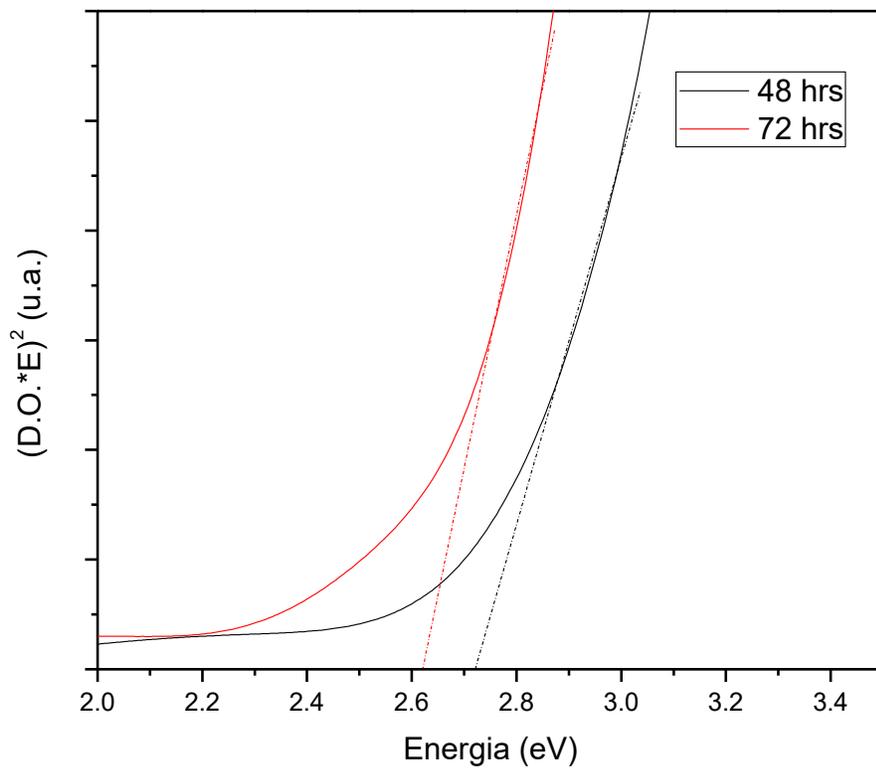


Figura 24. Espectro de $(D.O. *E)^2$ contra E de las películas de In_2S_3 de 48 y 72 horas, y su extrapolación.

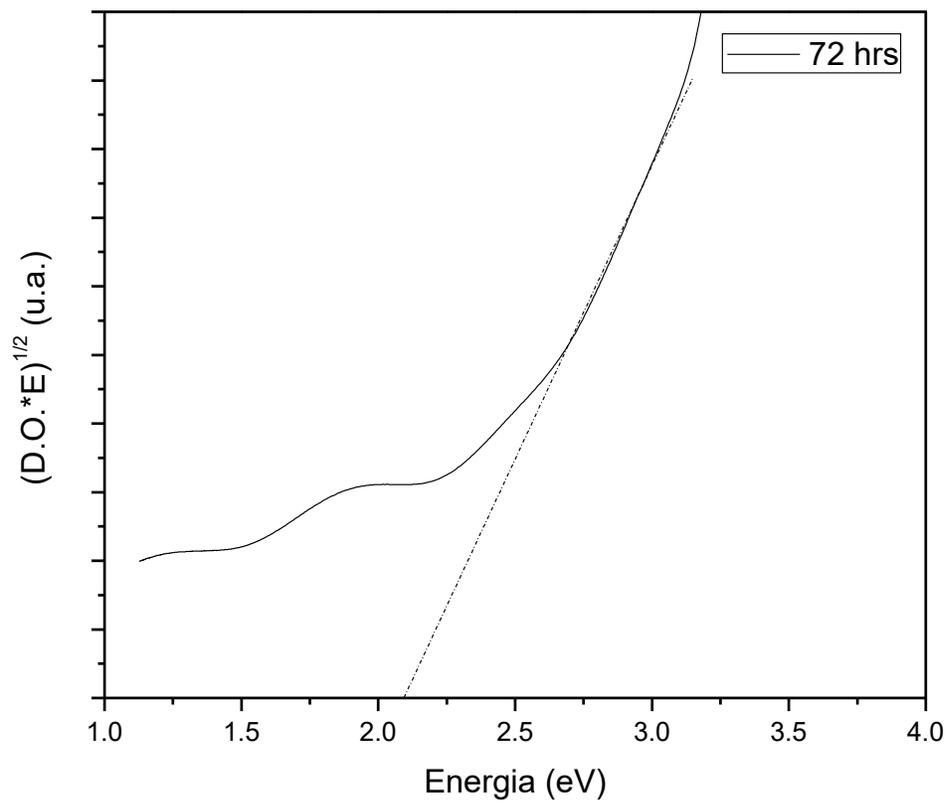


Figura 25. Espectro de $(D.O. * E)^{1/2}$ contra E de las películas de In_2S_3 a 72 horas y su extrapolación.

4.2 Caracterización Estructural

4.2.1 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción para las películas de In_2S_3 depositadas a diferentes tiempos de reacción así como para el PEN se muestran en la figura 26. El patrón de difracción del sustrato muestra un pico de gran intensidad a 2θ de 26.56° , la cual se atribuye al polímero [71], y de acuerdo a lo reportado por Blanton [72], se debe al acomodo del los anillos del grupo naftalato durante el proceso de laminado. El PEN que se utilizó presentó la estructura cristalina α , la cual, se obtiene por un proceso de laminado que se logra por un estiramiento biaxial (con una razón de 4x4) [72].

El estudio mostró la deformación de este pico conforme pasa el tiempo de deposición, con el fin de descartar que la deformación de este pico se debía a la degradación del polímero ocasionada por acción del pH o la temperatura, se sometió un sustrato a un vaso con agua a la cual se le agrego el ácido clorhídrico suficiente para mantener un pH de 2.5, todo esto a la misma temperatura utilizada en la deposición de las películas, y se dejó en contacto durante 48 horas. Los resultados de este tratamiento no mostraron cambios en su fase cristalina, demostrando que la pérdida de la fase cristalina del sustrato se debe al crecimiento del semiconductor.

De acuerdo al tipo de deformación que presentó la señal a 2θ de 26.56° en la figura 25 y el estudio realizado por Blanton y colaboradores [72], el semiconductor produce un estiramiento biaxial con una relación 5x1, el cual se puede explicar basándonos en el hecho de que la superficie del PEN es muy irregular y muestra una infinidad de huecos y canales,

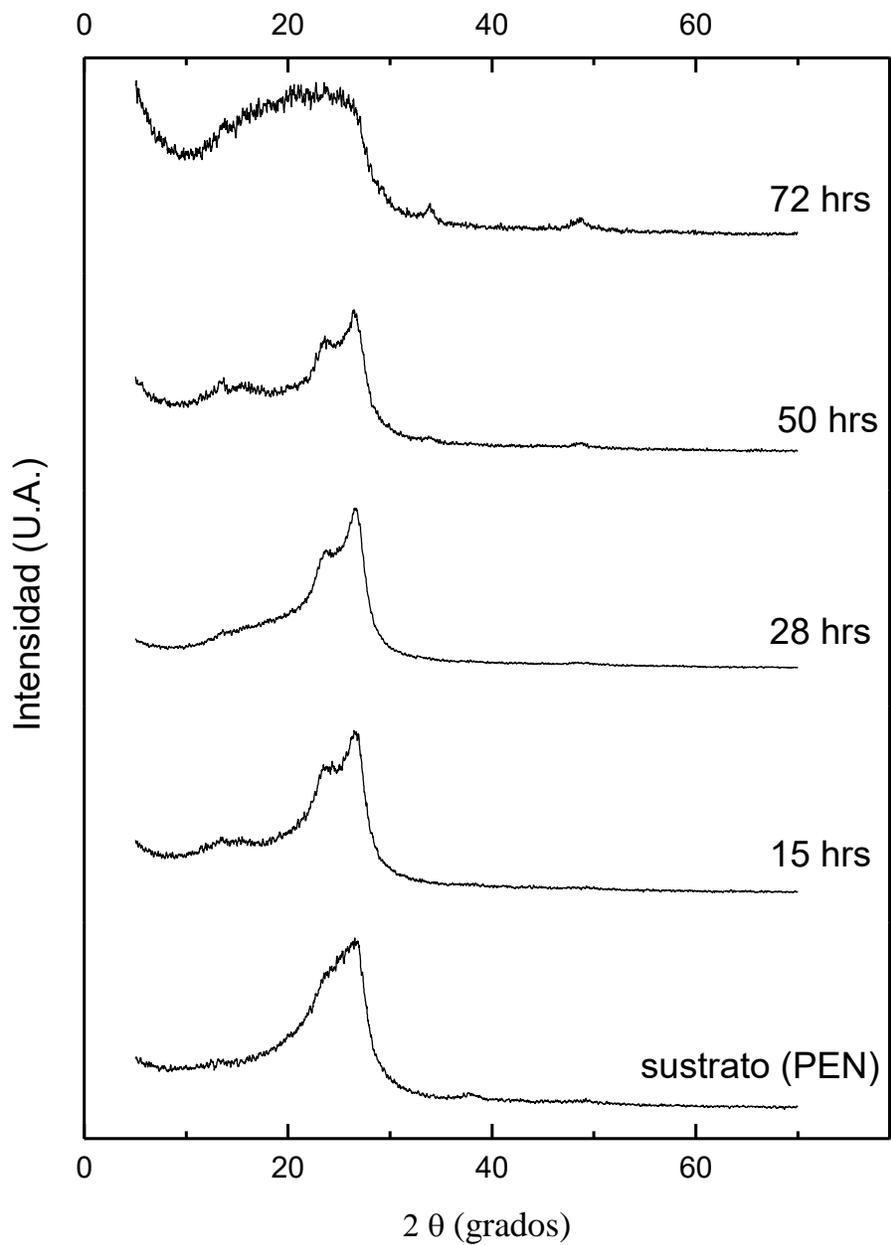


Figura 26. Difractograma del Polientielenaftalato (PEN) y de las películas de In_2S_3 sobre PEN depositadas a varios tiempos de reacción (15, 28, 50 y 72 hrs).

en los cuales se presenta el crecimiento del sulfuro de indio, y conforme aumenta de tamaño el aglomerado de cristales del semiconductor, este tiende a empujar las paredes del hueco, provocando un estiramiento en las primeras capas del polímero como se ejemplifica en la figura 27.

La relación de estiramiento biaxial de 5x1 se debe a que la forma de los cristales es rectangular, lo que provoca que durante el crecimiento de los núcleos, tienda a desplazarse más rápido en uno de los ejes, esto se pudo observar en un estudio previo que realizamos del crecimiento del In_2S_3 en vidrio mediante Microscopía de Fuerza Atómica, ver anexo II [73].

Otro de los cambios en los patrones de difracción es la aparición de dos picos a 2θ de 33.9° y 48.78° en las muestras 50 y 72 horas, y se atribuyen a los planos cristalinos (0012) y (2212) de la fase tetragonal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (JCPDS # 25-0390), o por los planos cristalinos (400) y (440) de la fase cúbica $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (JCPDS # 32-0456), o bien, por los planos cristalinos (200) y (220) de la fase cúbica $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ (JCPDS # 05-0731).

4.3 Caracterización Química

4.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier

En esta etapa se procedió a caracterizar cada una de las partes que intervienen en la formación de la película (In_2S_3 en polvo, PEN, soluciones de reacción y $\text{In}_2\text{S}_3/\text{PEN}$) por FT-IR con el fin de identificar las distintas vibraciones las cuales corresponden al tipo de enlace y los elementos que participan en él. A su vez los cambios de forma, desplazamientos, ausencia de bandas o presencia de nuevas bandas, estable si la unión entre el In_2S_3 y el PEN es un fenómeno físico o químico.

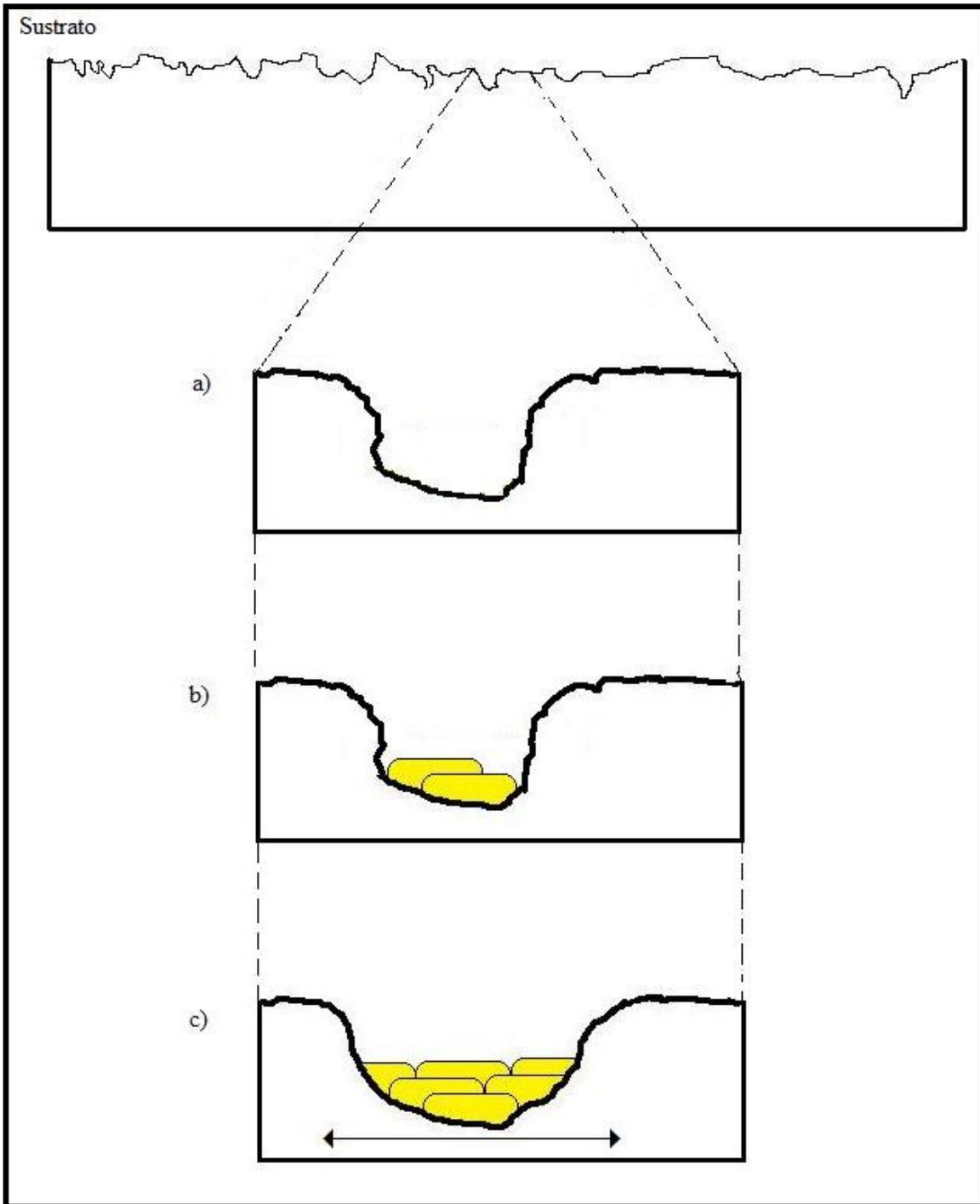


Figura 27. Esquema del crecimiento de sulfuro de indio sobre polietilennaftalato.

4.3.1.1 Polietilennaftalato. El espectro del PEN se muestra en la figura 28 el cual se dividió en dos zonas para hacer facilitar la identificación de la bandas.

La primera zona, que va de los 4000 a los 2500 cm^{-1} . Se asignaron las bandas de la siguiente forma: las intensas que se encuentra a los 2969 cm^{-1} (a) y (b) a los 2905 cm^{-1} , ambas pertenecen al estiramiento del enlace C-H del grupo etileno; la banda (c) que se encuentra a los 3066 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace C-H de los anillos aromáticos del grupo naftalato. Las señales (e) y (d) a mayores frecuencias (3547 y 3423 cm^{-1}) el primero se atribuye a un sobretono del enlace carbonilo y a la vibración del enlace O-H proveniente de hidroxilos (OH) proveniente de impurezas del medio ambiente o del proceso de elaboración del polímero.

En la segunda zona, de los 1800 a los 800 cm^{-1} (figura 28-zona b) que corresponde a la zona de huella digital del material, se identificaron las siguientes bandas: a los 1710 cm^{-1} (f) aparece una banda de gran intensidad la cual se asocia a la vibración de estiramiento del carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) del éster en fase amorfa. La señal localizada a 1601 cm^{-1} , (g), corresponde al doble enlace entre carbonos ($\text{C}=\text{C}$) del naftaleno; a 1368 cm^{-1} , (h), se encontró la vibración de flexión fuera del plano del CH_2 en la unidad de repetición $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ en conformación gauche. Las bandas que aparecen a 1296 cm^{-1} y 1118 cm^{-1} (i y j) corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica de la unidad C-O-C [13,18,74,75].

4.3.1.2 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{PEN}$. Para seguir la evolución de la deposición delgadas de In_2S_3 en la lámina de PEN se tomaron los espectros a diferentes tiempos de reacción. En la figura 29 se muestran los espectros obtenidos entre 12 y 72 horas de reacción, además del espectro del PEN para su comparación.

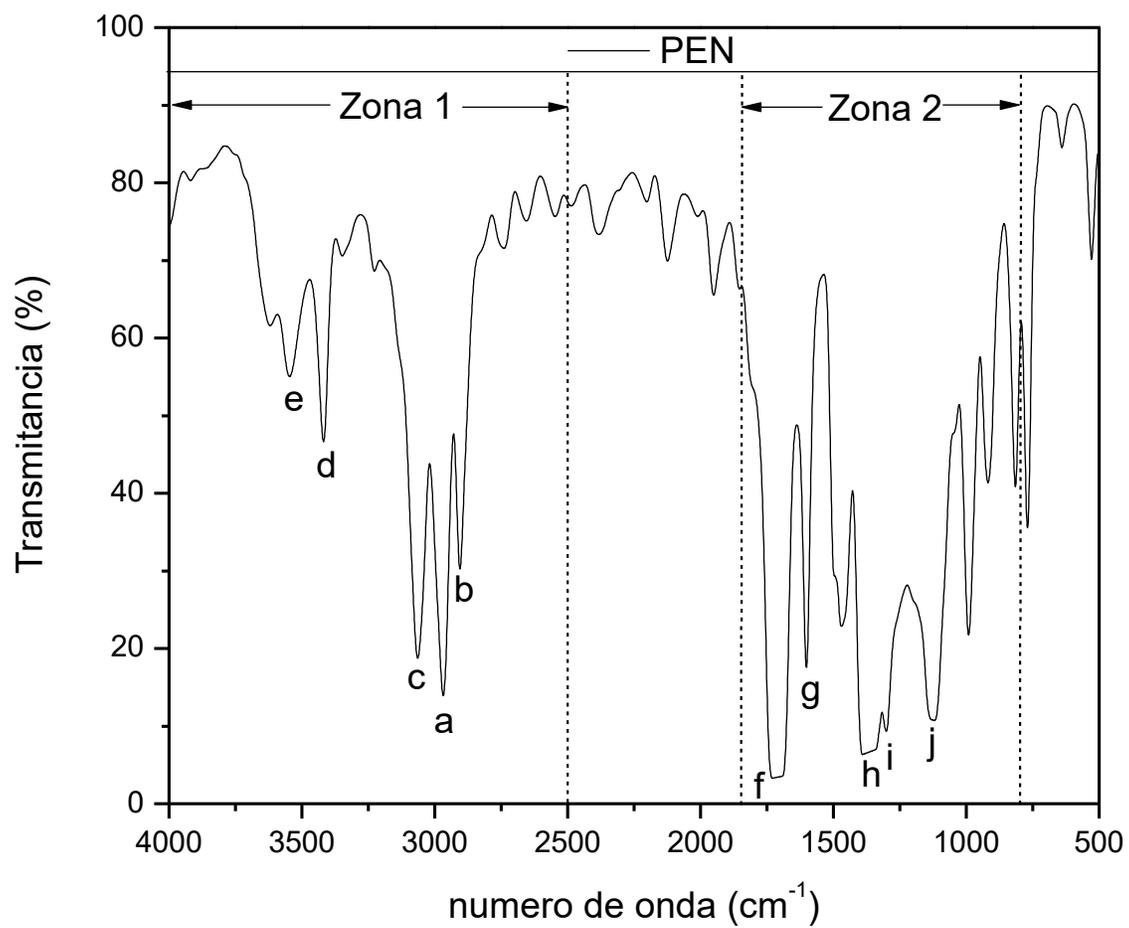


Figura 28. Espectro de FT-IR del PEN en el rango de 4000 a 500 cm^{-1} .

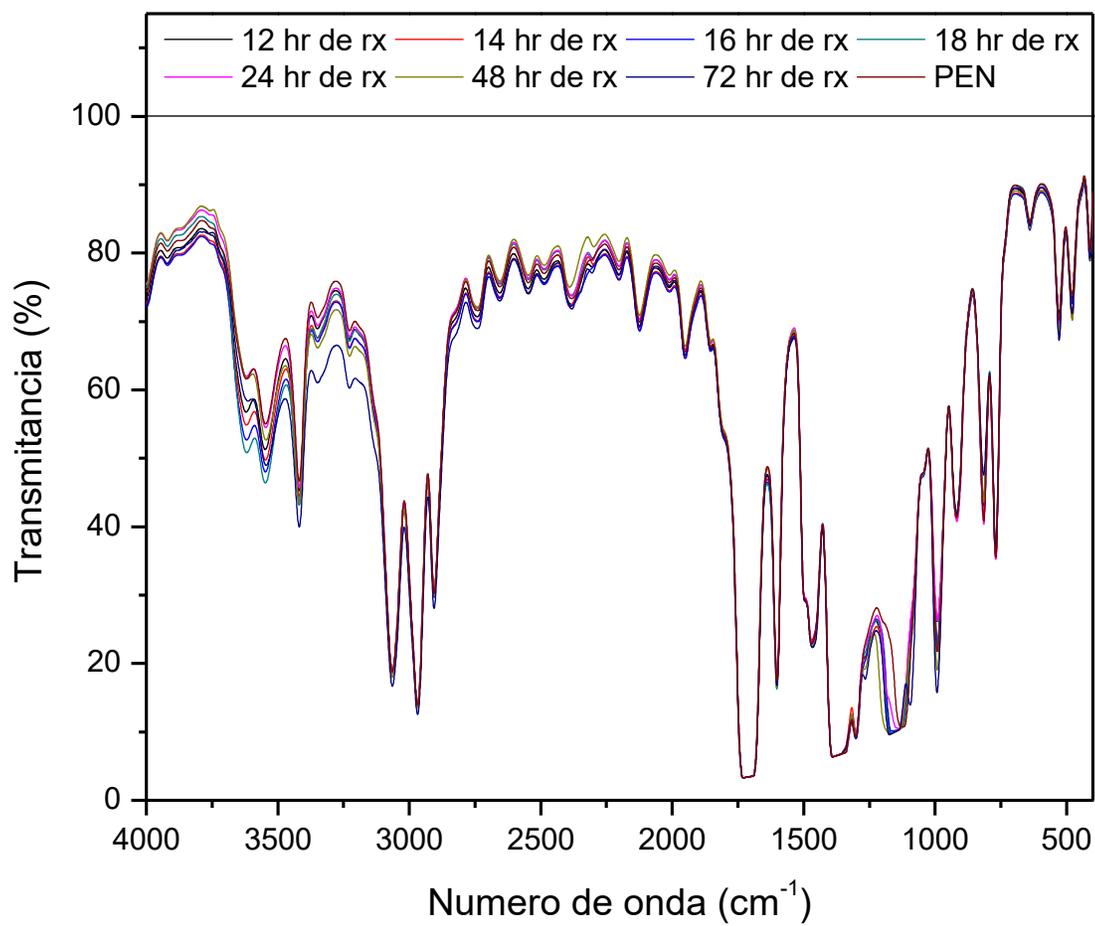


Figura 29. Espectro de infrarrojo para películas de sulfuro de indio sobre PEN depositadas a diferentes tiempos de reacción.

Se puede observar en la figura 29 cambios en la región de 4000 a 3250 cm^{-1} y en la región de 1500 a 1000 cm^{-1} .

En la primera región, que corresponde al sobretono del grupo C=O y al enlace O-H, pueden intensificarse por la presencia del complejos hidroxilados. En la región de los 1500 a 1000 cm^{-1} las señales cambiaron con respecto al tiempo. En la figura 30 se muestran los espectros de las películas de los tiempos de 2 a 8 horas y el PEN. En la película de 8 horas se presenta un cambio importante en la banda de 1118 cm^{-1} que corresponde a la vibración C-O-C de la unión del grupo carbonilo y el grupo etileno de la unidad de repetición del polímero, presenta un desplazamiento a mayor número de onda y un ensanchamiento. Estos cambios sugieren una interacción intermolecular entre las especies responsables de la formación de la película de In_2S_3 con el oxígeno de la unión del grupo carbonilo y el grupo etileno. Esto se corrobora de acuerdo a lo reportado por Sotelo-Lerma [73], donde mediante estudios de AFM se muestra que para estos tiempos no hay formación de material.

A partir de la película de 12 horas de depósito se identificó una nueva banda a 1266 cm^{-1} (figura 31). Esta banda se atribuye al cambio conformacional que presenta el PEN por el crecimiento de la película, como lo muestra el difractograma de la película $\text{In}_2\text{S}_3/\text{PEN}$ de 15 horas de depósito (figura 26) donde se observa una deformación del pico a $26.56^\circ 2\theta$, lo que indica un reacomodo de las cadenas poliméricas, sin embargo no se descarta la formación de enlace entre el sustrato y la película, ya que se presenta a las 12 horas y se intensifica con respecto al tiempo de depósito. En la muestra de 72 horas de reacción aparece otra banda a 1094 cm^{-1} (figura 32), que se atribuye al sustrato en su forma amorfa.

Se realizó una deposición sobre polietileno (PE), con el fin de comparar la deposición de la película de In_2S_3 en diferentes sustratos. Se observó película bien adherida y homogénea sobre el PE, y en la caracterización por infrarrojo no se encontraron bandas nuevas, ni modificaciones de las bandas del PE por la presencia In_2S_3 , (figura 33).

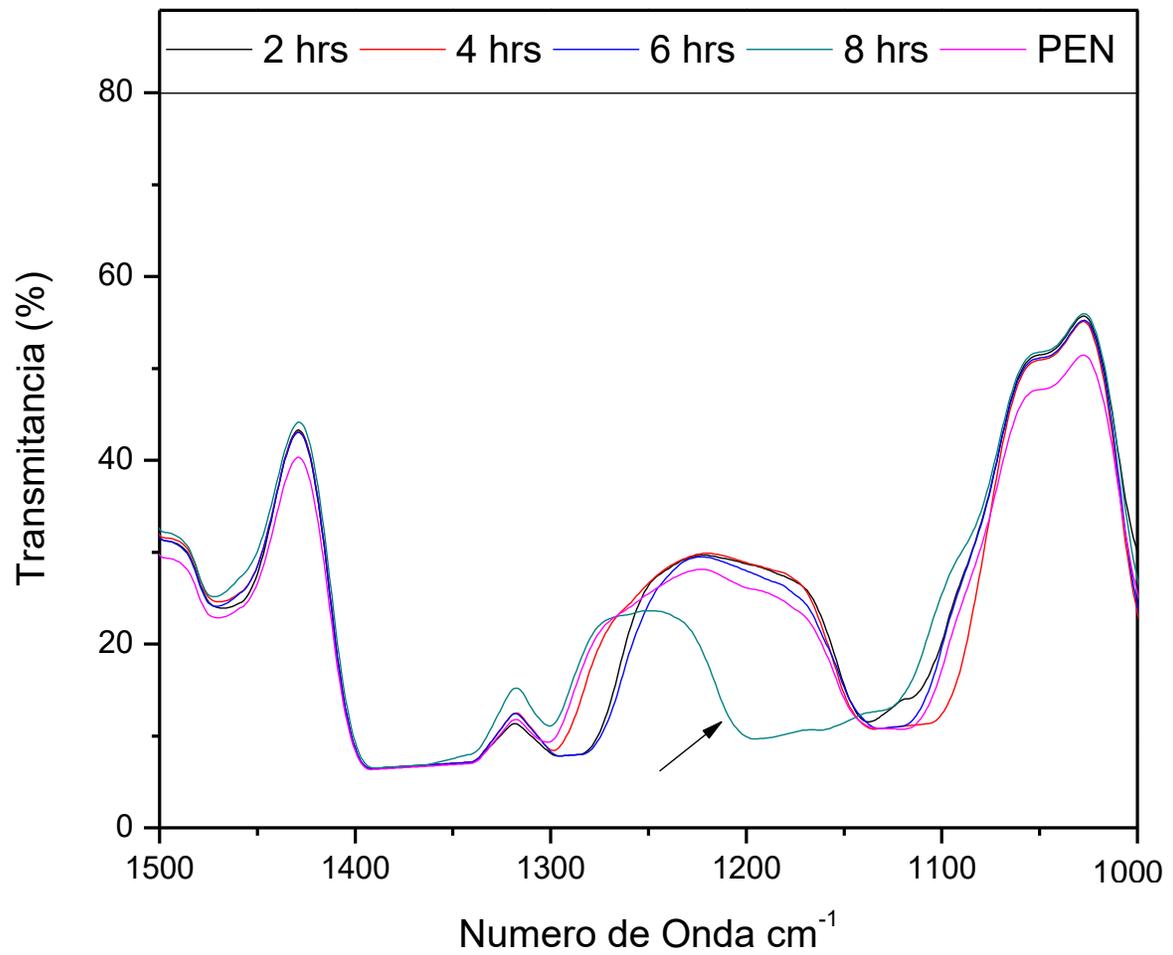


Figura 30. Espectro de infrarrojo del PEN y de las películas de sulfuro de indio a 2, 4, 6 y 8 horas de tiempos de reacción.

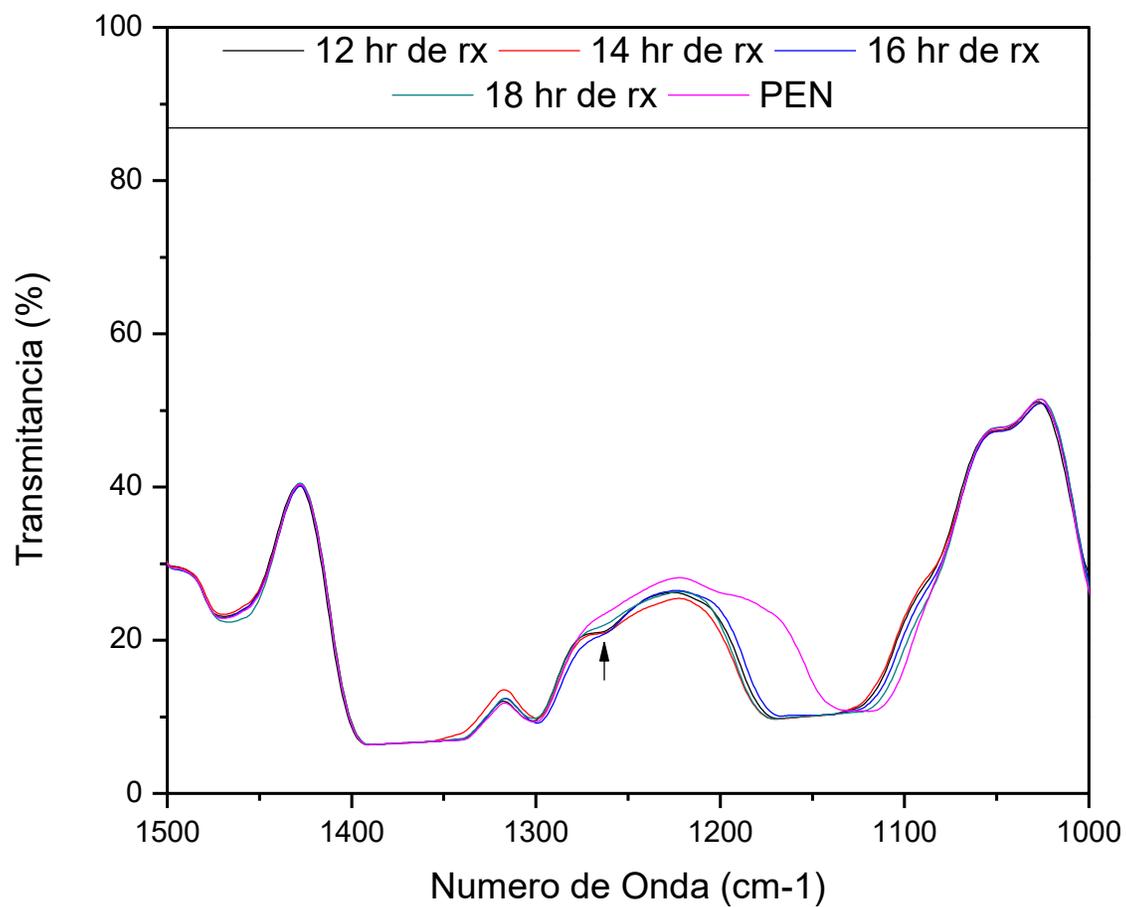


Figura 31. Espectro de infrarrojo del PEN y de las películas de sulfuro de indio depositadas a 12, 14, 16 y 18 horas de tiempos de reacción.

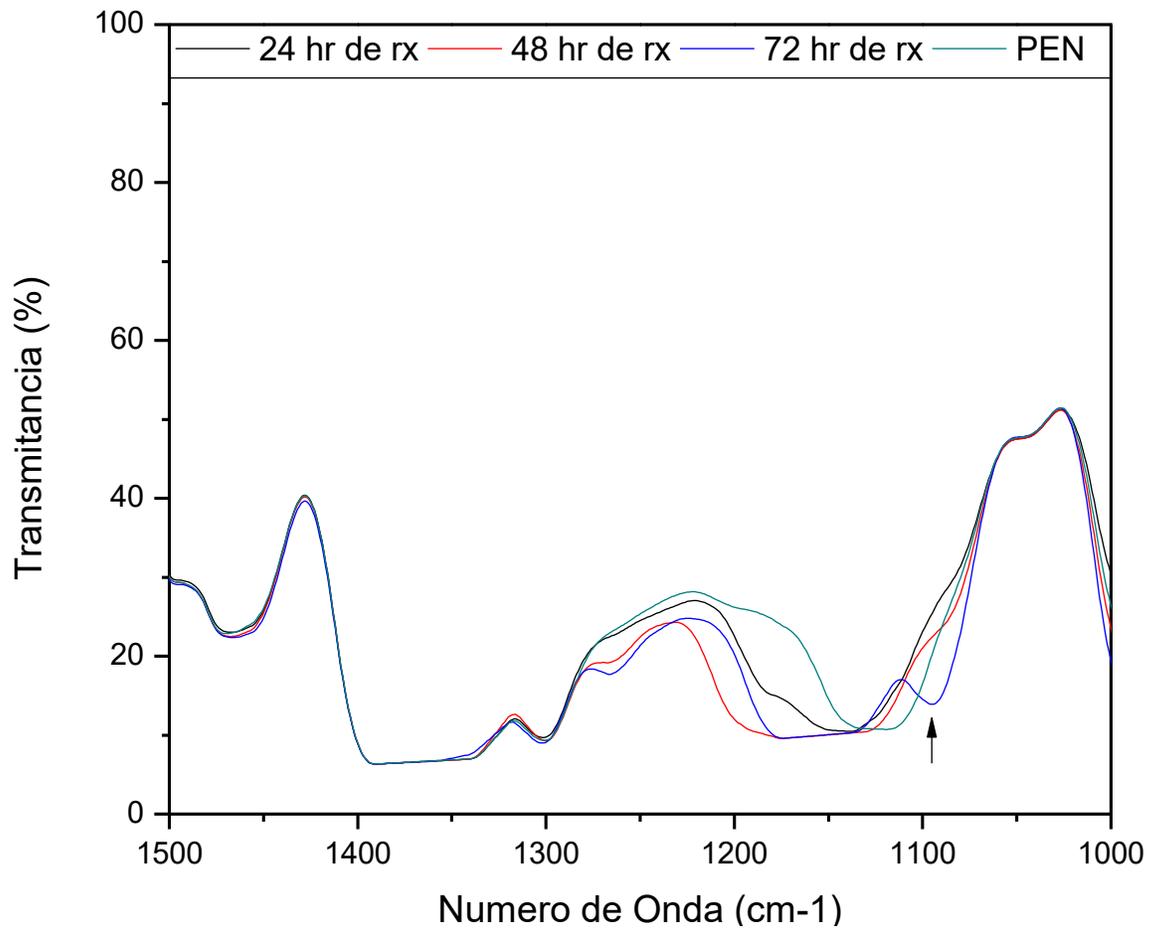


Figura 32. Espectro de infrarrojo del PEN y de las películas de sulfuro de indio de 24, 48 y 72 horas de tiempos de reacción.

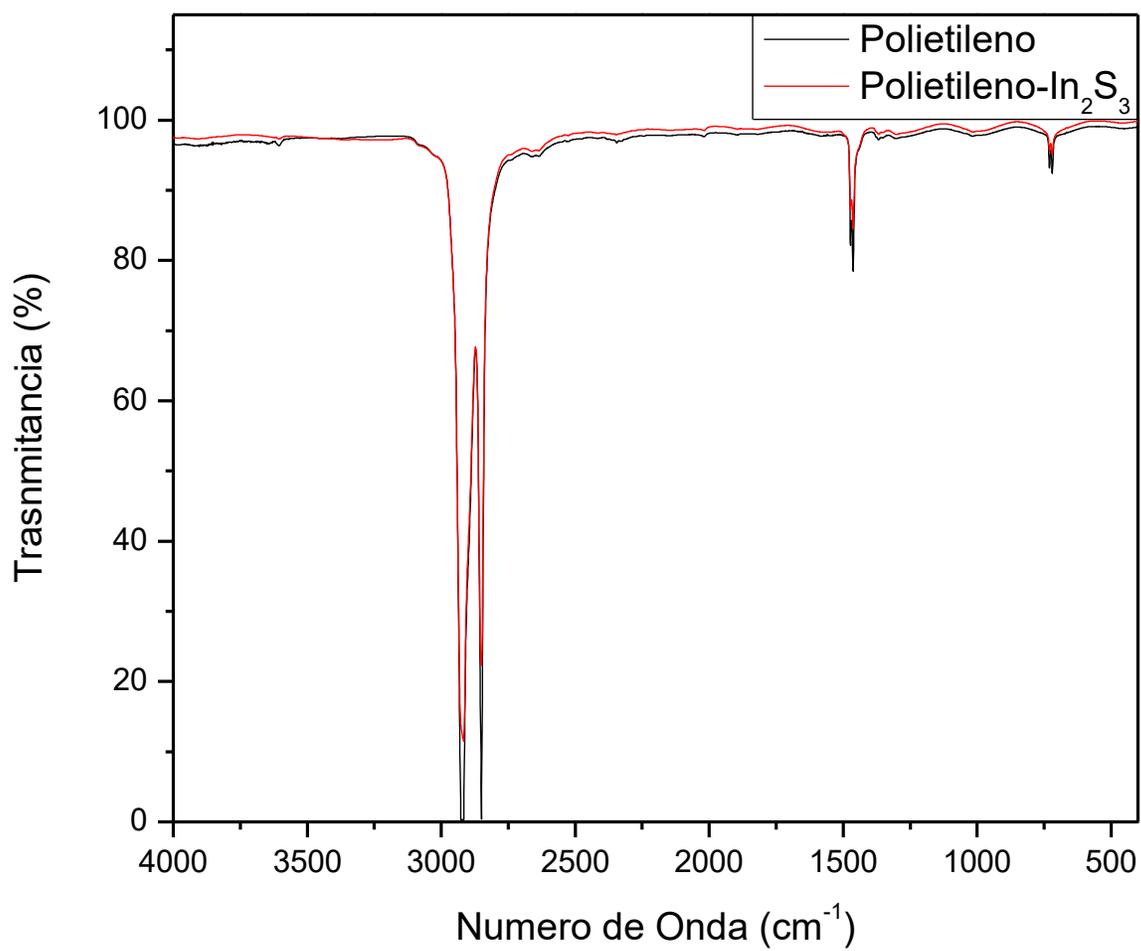


Figura 33. Espectro de infrarrojo del polietileno (PE) y de la película de sulfuro de indio de 48 horas de tiempo de reacción.

4.3.1.2 Sulfuro de indio. El espectro de infrarrojo del sulfuro de indio en polvo (figura 34) presenta varias bandas. En la bibliografía sólo se encontró reportes para dos de ellas, la de 3342 cm^{-1} que pertenece al estiramiento del OH , la banda que se observa a los 1644 cm^{-1} coincide con la banda de deformación de la molécula de agua (1640cm^{-1}) [12].

Para las bandas a 1506 , 1401 , 1296 , 1119 , 1037 , 964 y 697 cm^{-1} no se encontraron reportes en la bibliografía, solo una banda de estiramiento S-In, en complejos [76] y no en películas delgadas del semiconductor. En un estudio realizado por Asenjo y colaboradores [12] se presenta un espectro de FT-IR de películas de In_2S_3 variando tanto el método como el tiempo de deposición, presentando el mismo tipo y número de bandas que el reportado en este trabajo. Además de acuerdo con estudios cristalográficos y de simetría [77] se ha identificado que el sulfuro de indio pertenece al grupo puntual D_{4h} , y de acuerdo a tablas de la bibliografía [78] se encontró que este grupo presenta 7 modos normales de vibración (representación irreducible) lo que sugiere que las bandas encontradas pertenecen al In_2S_3 .

4.3.1.3 Soluciones utilizadas para la obtención de las películas. El estudio de las soluciones se hizo con la finalidad de determinar si las bandas que aparecieron en las películas corresponden a la formación de complejos en las soluciones. Para este estudio se utilizaron celdas de CaF_2 , colocando una gota de la solución a analizar, como solvente se utilizo agua destilada.

En la figura 35, se observa el espectro del agua donde se aprecian 4 señales, la banda a mayor número de onda (a) (5199 cm^{-1}) se debe a la combinación de varios modos vibracionales, la banda que aparece a los 3414 cm^{-1} , (b), corresponde a la vibración de estiramiento del enlace O-H, la banda localizada a 2140 cm^{-1} , (c), es el resultado de dos vibraciones (flexión de tijera y la de balanceo, ambos en el plano) y por último

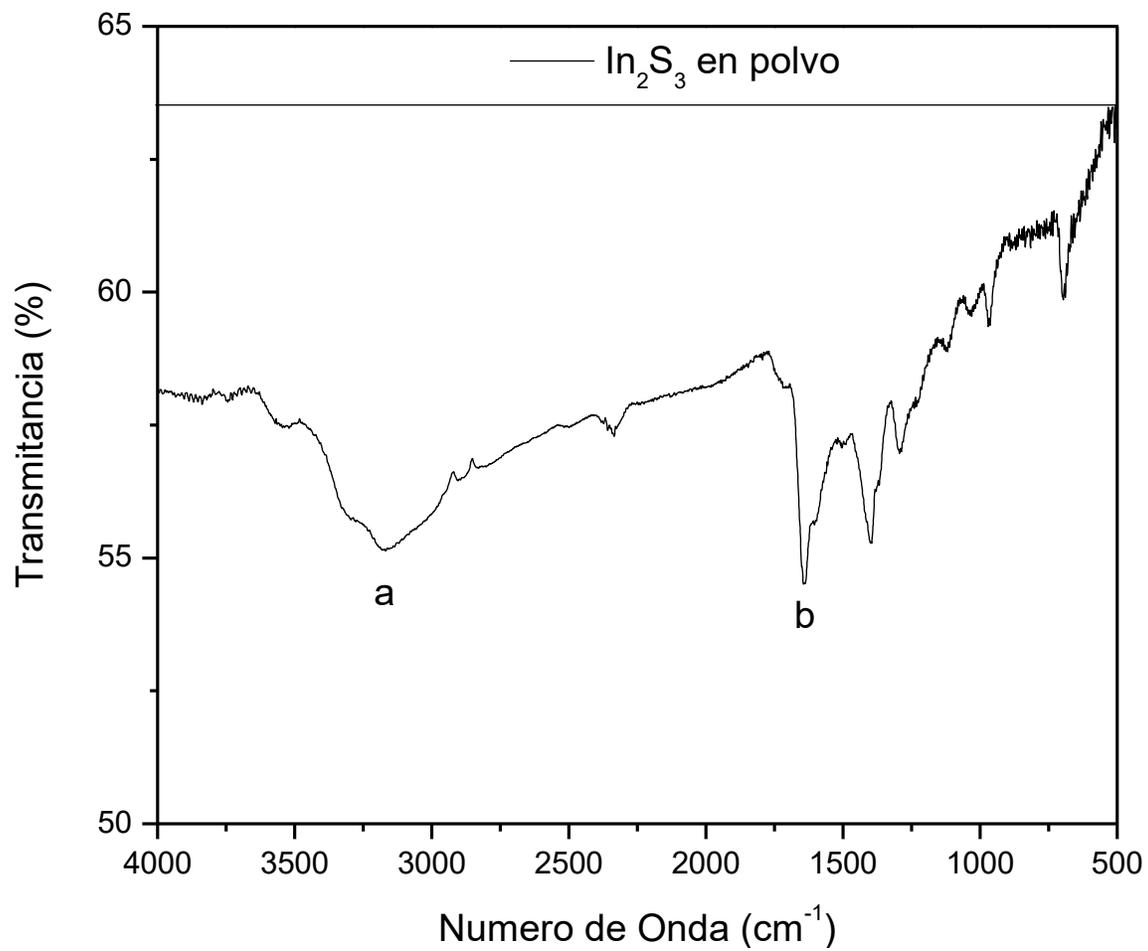


Figura 34. Espectro infrarrojo de sulfuro de indio en polvo.

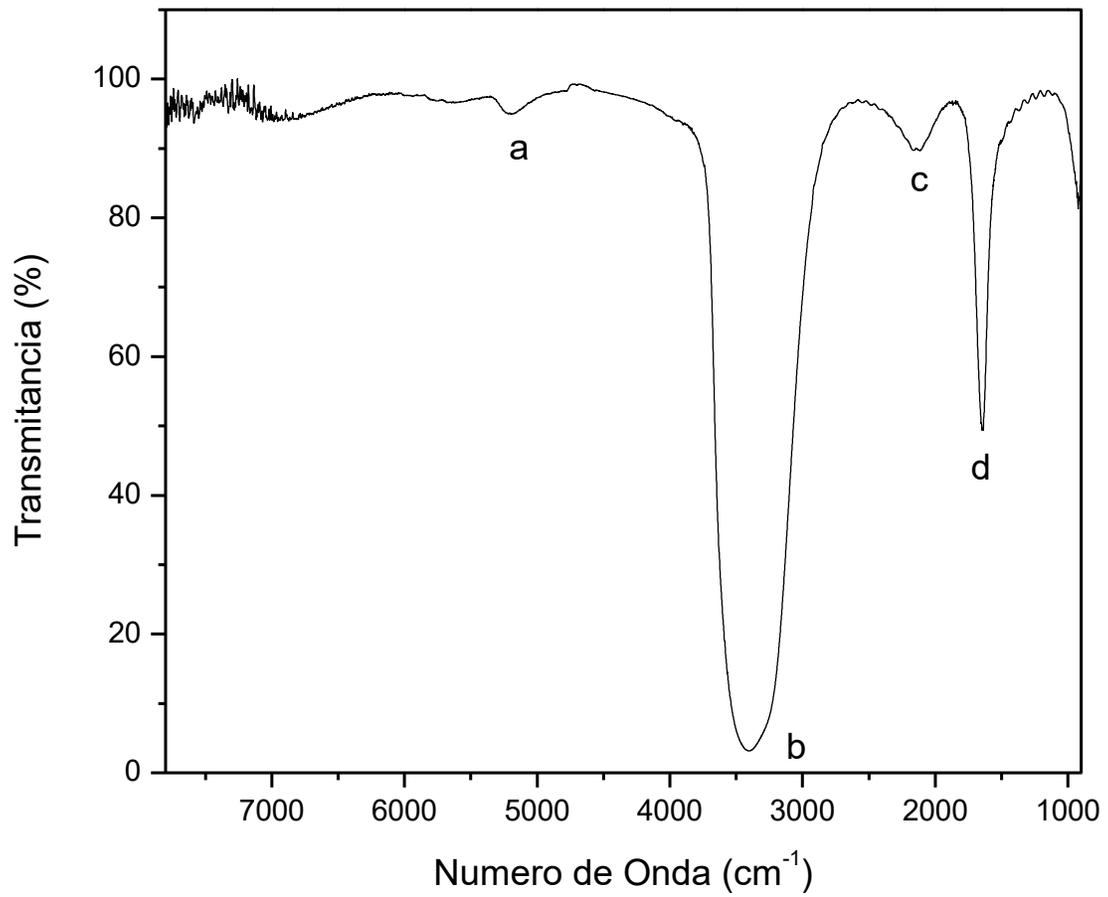


Figura 35. Espectro de infrarrojo del agua destilada.

se encontró la banda a 1642 cm^{-1} , (d), que corresponde a la vibración de flexión del enlace entre el O-H [79].

Los espectros de las soluciones cloruro de indio 0.1 M, ácido acético 0.5 M y tioacetamida 1 M se muestran en la figura 36, como se observa predominan las señales del agua. En el caso de la solución de InCl_3 sólo presenta bandas del agua, esto se explica basándose en el hecho de que es una sal y como tal esta se disocia en sus iones una vez que se pasa a un medio acuoso. Para los otros dos reactivos se observa la aparición de nuevas bandas en la región de 1000 a 1500 cm^{-1} .

De acuerdo a lo reportado por Conley [18], el ácido acético presenta tres bandas a 3550 , 1420 y 1250 cm^{-1} , las cuales se deben al acoplamiento de la vibración de tensión del O-H, de flexión del O-H y de tensión del enlace C-O. En este trabajo el ácido acético presentó 2 bandas, a 1393 cm^{-1} y 1281 cm^{-1} . El desplazamiento de las bandas se debe a la formación de puentes de hidrógeno que la molécula del ácido acético establece con las moléculas de agua.

Las bandas de la tioacetamida se encuentran a 1283 cm^{-1} y la segunda banda está compuesta dos picos uno a 1376 y 1407 cm^{-1} , además una pequeña señal a los 1481 cm^{-1} , estas bandas se atribuyen al enlace C=S, que cuando el carbono se encuentra unido a un nitrógeno se desplaza a la región entre 1405 y 1290 cm^{-1} [18].

La figura 37 muestra los espectros de IR de las mezclas de reacción a diferentes tiempos. No se observaron nuevas bandas, solo las descritas en los espectros del solvente y las pertenecientes a la tioacetamida, banda de mayor intensidad en la región de 1000 a 1500 cm^{-1} (1303 y 1311 cm^{-1}), corresponde a la banda a 1308 cm^{-1} de la tioacetamida ya que se encuentra en mayor concentración que el ácido acético, por lo que predomina.

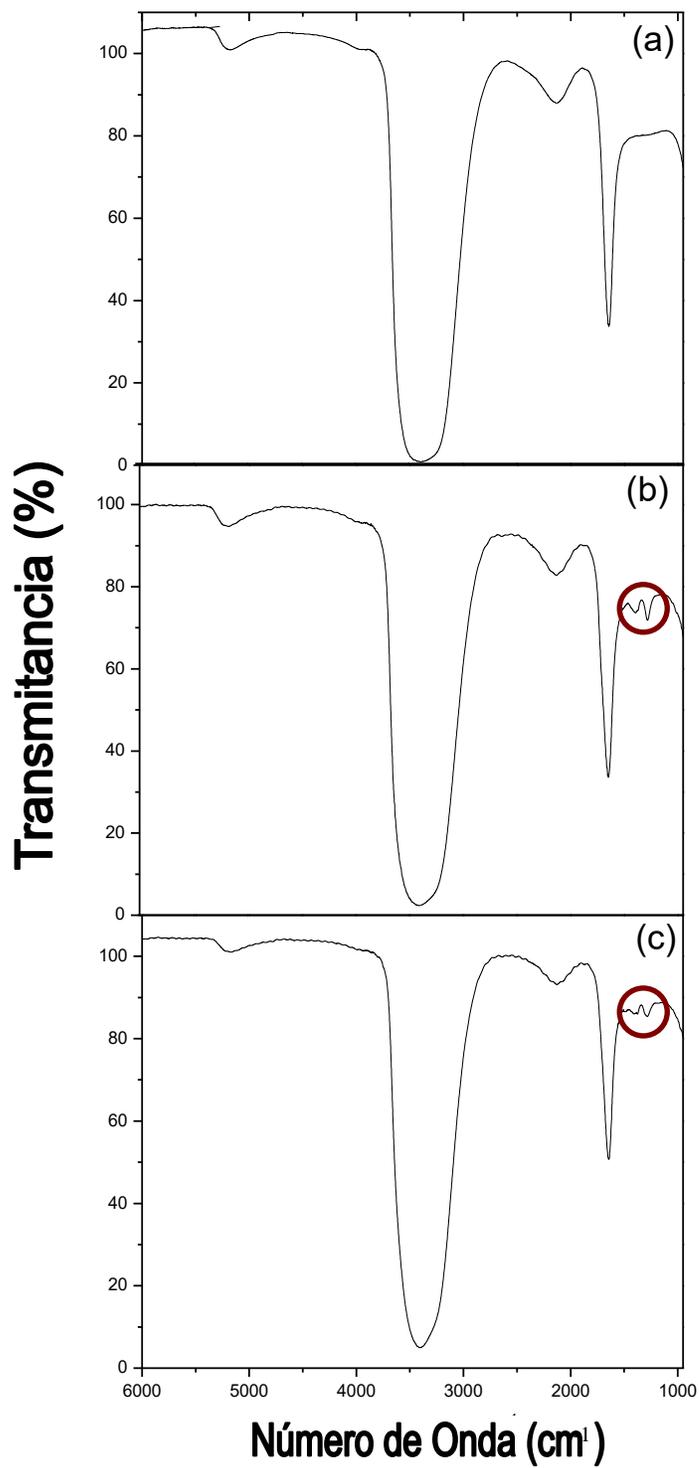


Figura 36. Espectros del cloruro de indio 0.1 M (a), ácido acético 0.5 M (b) y Tioacetamida 1 M (c).

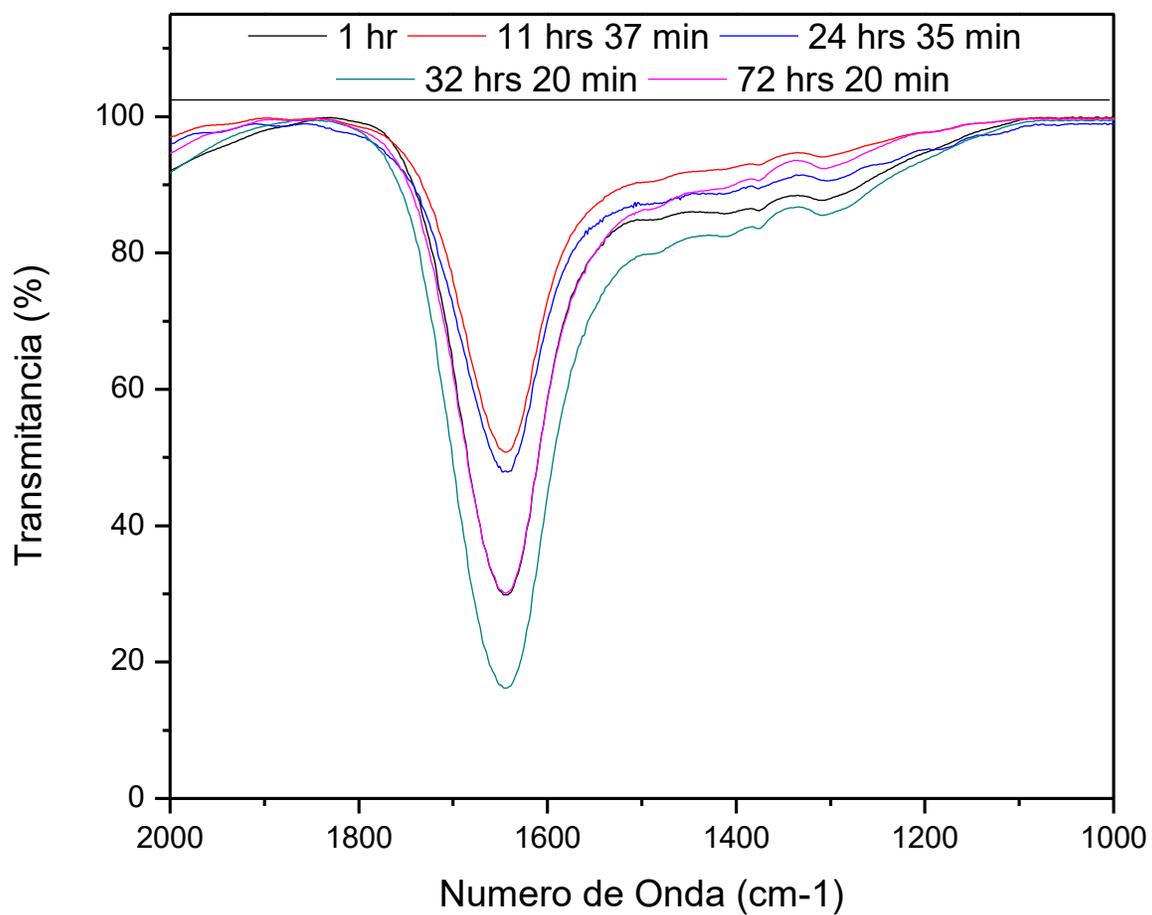


Figura 37. Espectro de infrarrojo de la solución de reacción de sulfuro de indio a diferentes tiempos de reacción.

4.3.2 Caracterización de la solución de reacción por RMN ^1H .

El estudio de RMN ^1H se realizó con el fin de identificar posibles interacciones entre los reactivos presentes en la solución de reacción. En la figura 38 se muestran los espectros de las soluciones en DMSO- d_6 .

La figura 38-c corresponde al espectro de tioacetamida donde la señal del CH_3 aparece a 2.35 ppm y la señal del grupo NH_2 aparece a 9.3 ppm. En el espectro 38-b muestra el espectro de la mezcla entre tioacetamida y ácido acético, además de la señal las señales descritas anteriormente aparece en 1.90 ppm la señal del CH_3 del ácido acético, sin embargo las señales de la tioacetamida no sufren ningún desplazamiento químico, lo que indica que no existe interacción detectable por esta técnica. En el espectro 38-a se muestra el espectro de la mezcla de los tres reactivos (tioacetamida, ácido acético y cloruro de indio) y nuevamente no se observan cambios en el desplazamiento químico de las señales de los reactivos. La muestra se dejó en reposo por 24 horas y se volvió a analizar mostrando las mismas señales.

Este mismo experimento se volvió a hacer en otro solvente (D_2O) en este caso si se observó un ligero cambio en el desplazamiento químico en la señal del CH_3 de la tioacetamida. Cuando el reactivo esta solo la señal aparece a 2.401 ppm, al adicionarle CH_3COOH la señal se desplaza a campo alto a 2.393 ppm y al adicionarle el InCl_3 la señal aparece a 2.931 ppm.

Además del cambio de desplazamiento, se observó que la señal esta formada (figura 39) por dos picos con desplazamiento químico muy parecido, esto nos indica que existen dos especies.

Estos estudios indican que para la formación de las películas el agua tiene una participación importante, esto se deduce por el comportamiento observado en los dos sistemas. Los dos solventes son polares, uno prótico y el otro aprótico.

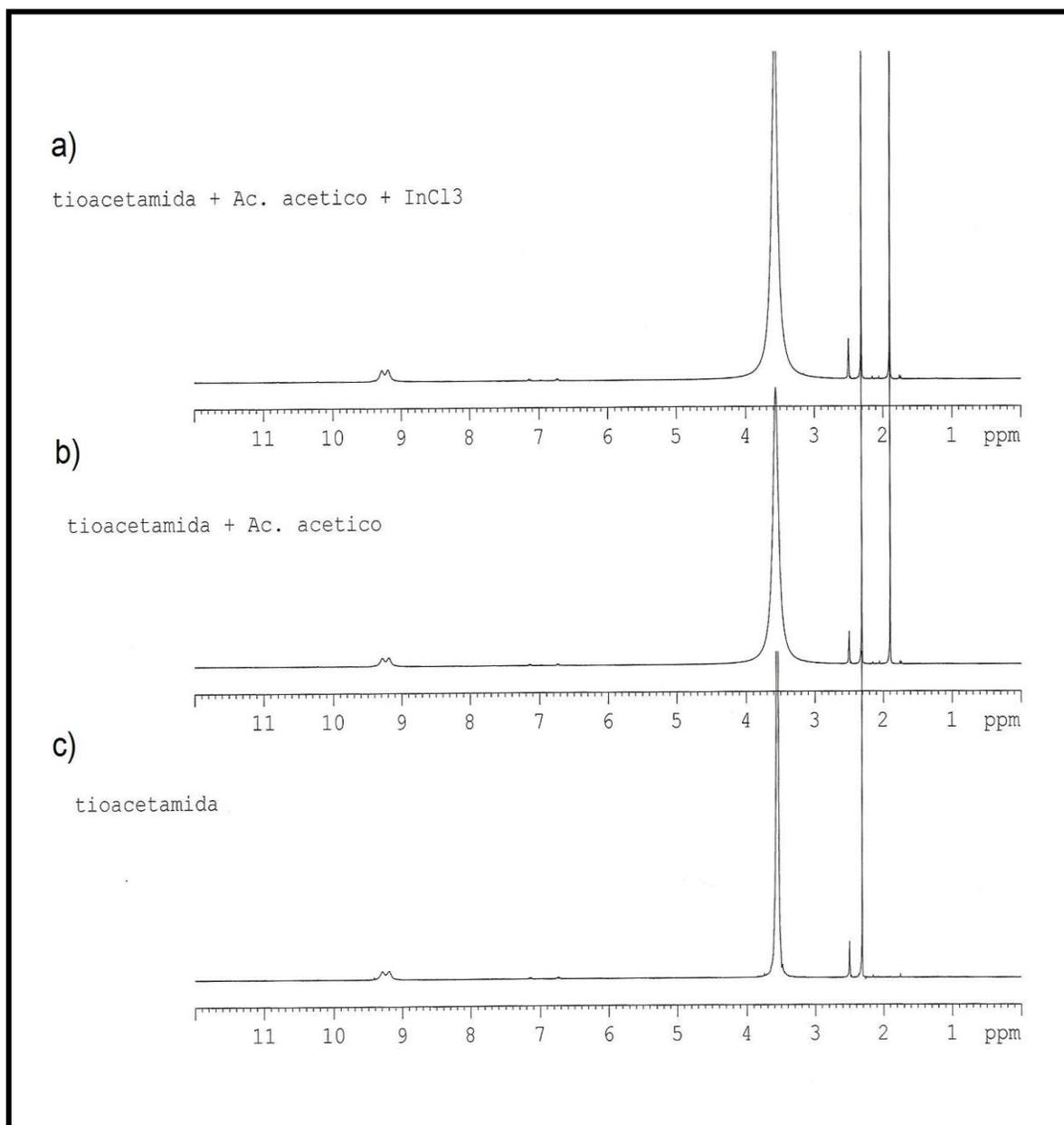


Figura 38. Espectro de RMN-H de los reactivos para la deposición de sulfuro de indio.

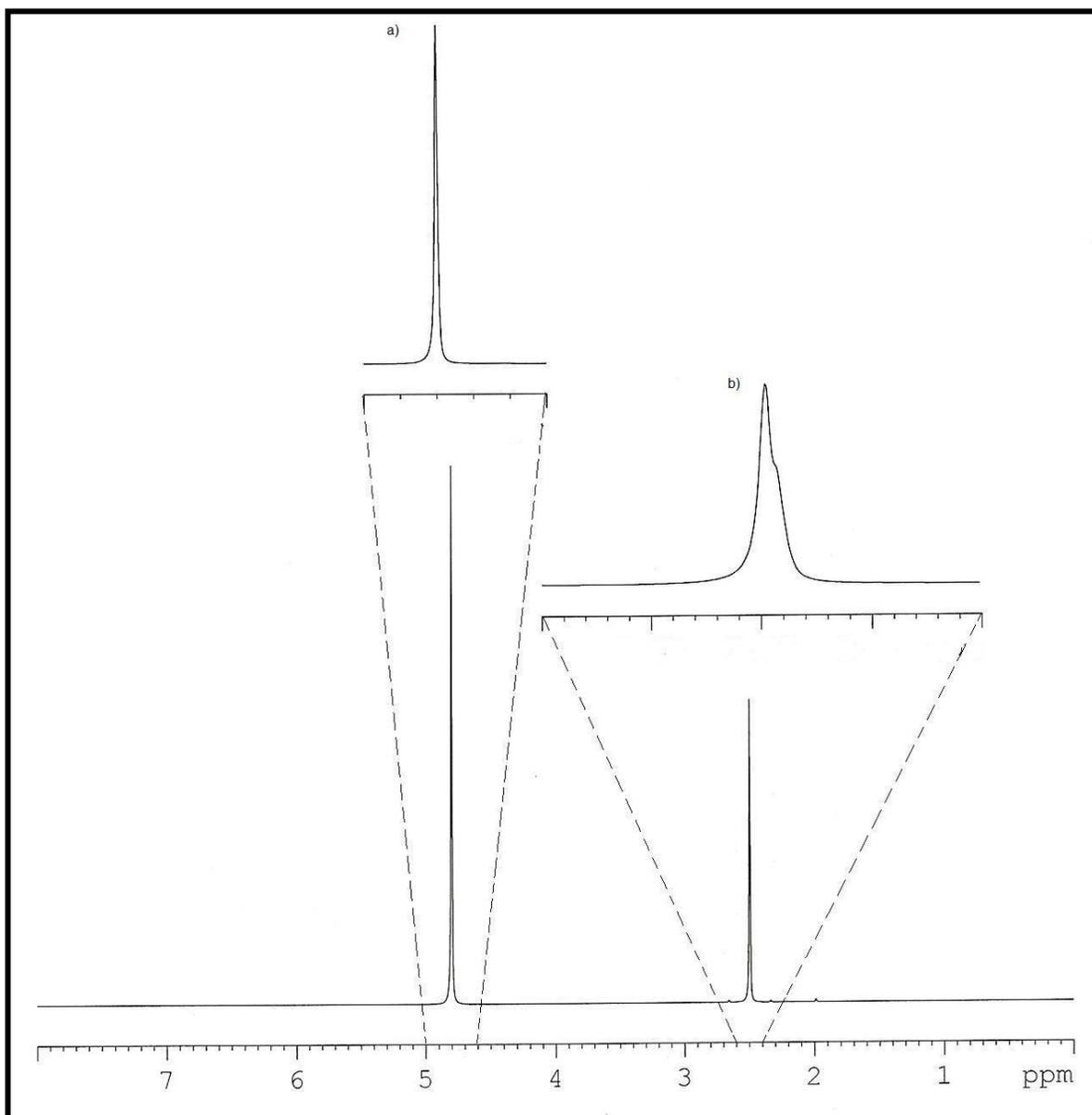


Figura 39. Espectro de RMN-H de la solución tioacetamida mas InCl_3 . a) agua deuterada
b) tioacetamida.

4.3.3 Caracterización de la solución de reacción por Espectroscopía de UV-VIS

Con la finalidad de determinar como varían las especies en la solución se realizó un estudio por UV-Vis. De los compuestos presentes en la solución de reacción la única que presenta banda de absorción es la tioacetamida, que es la fuente de iones calcogenuros.

En la figura 40 se muestran los espectros de las soluciones a diferentes tiempos de reacción. Los espectros no mostraron cambios en la longitud de onda de los mínimos de transmitancia (261 y 225 nm) por la presencia de los otros reactivos, sólo indican un ligero cambio en el porcentaje de transmitancia.

Tomando los datos de la señal a 261 nm se graficaron las variaciones con respecto al tiempo de reacción. En la figura 41 se muestra observa la línea de tendencia de la tioacetamida en la solución de reacción. Se ajustó por el método de mínimos cuadrados para obtener una recta y con la ecuación de la recta ($y = mx + b$) se obtuvo la velocidad de cambio de la transmitancia, la cual fue 0.5462 y con la ecuación 51 se obtuvo que se hidrolizan .06 mol/L por hora.

Con el fin de evaluar si el metal tiene actividad en la hidrólisis de la CH_3CSNH_3 se realizó el mismo estudio pero quitando de la solución de reacción al metal y los resultados se muestran en la figura 42, y presentando una velocidad de hidrólisis de 0.0366 mol/L por hora.

De acuerdo con diversos estudios [80] se propone el mecanismo de hidrólisis de la tioacetamida en medio ácido (figura 43-a), que se inicia con la unión de un protón al átomo de azufre ocasionando una serie de reacciones que llevan a la descomposición de la tioacetamida en ácido acético, hidróxido de amonio y ácido sulfhídrico, lo cual se ve corroborado con los resultados de RMN ^1H donde se observa que la reacción no se lleva a cabo en un solvente aprótico. La presencia de un ión metálico, en este caso indio, debilita el enlace carbono-azufre, ya que el indio funciona como un ácido de Lewis el cual forma un complejo muy fuerte con un par de electrones no enlazados del azufre [81].

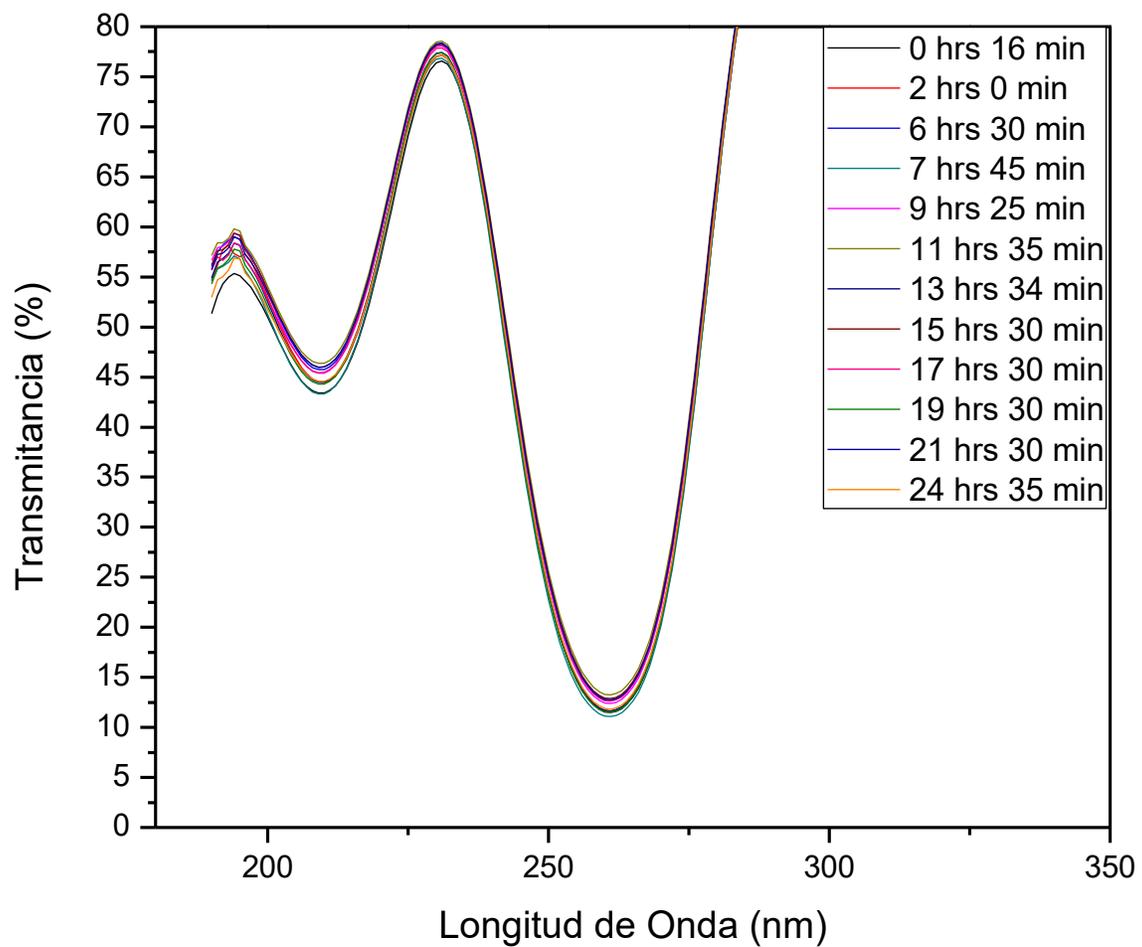


Figura 40.- Espectro UV-VIS de la solución de reacción, seguimiento de la señal a 261 nm correspondiente a la tioacetamida.

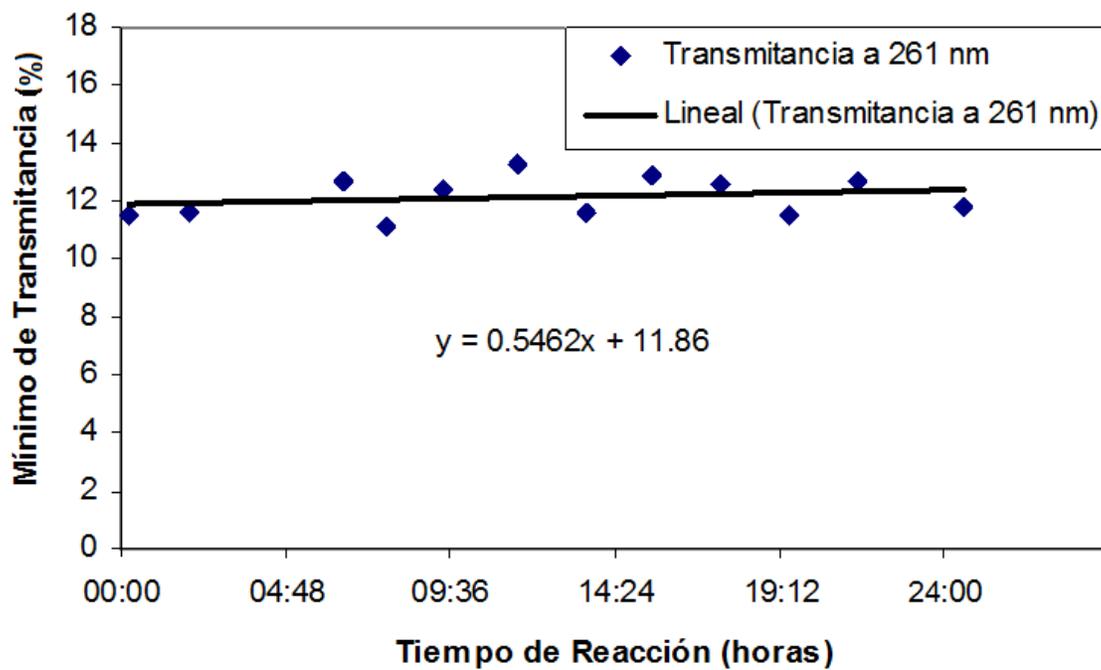


Figura 41. Gráfica de los mínimos de transmitancia con respecto al tiempo de la solución de reacción y la ecuación de la línea de tendencia.

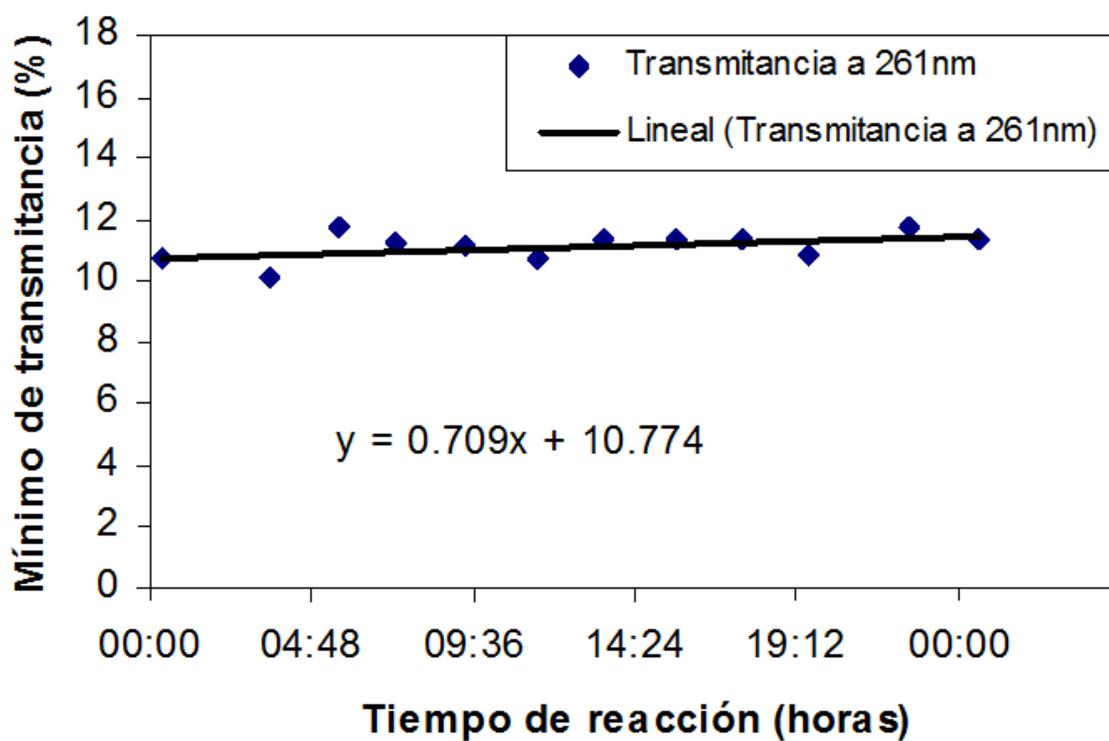


Figura 42. Gráfica de los mínimos de transmitancia con respecto al tiempo de la solución de tioacetamida y ácido acético y la ecuación de la línea de tendencia.

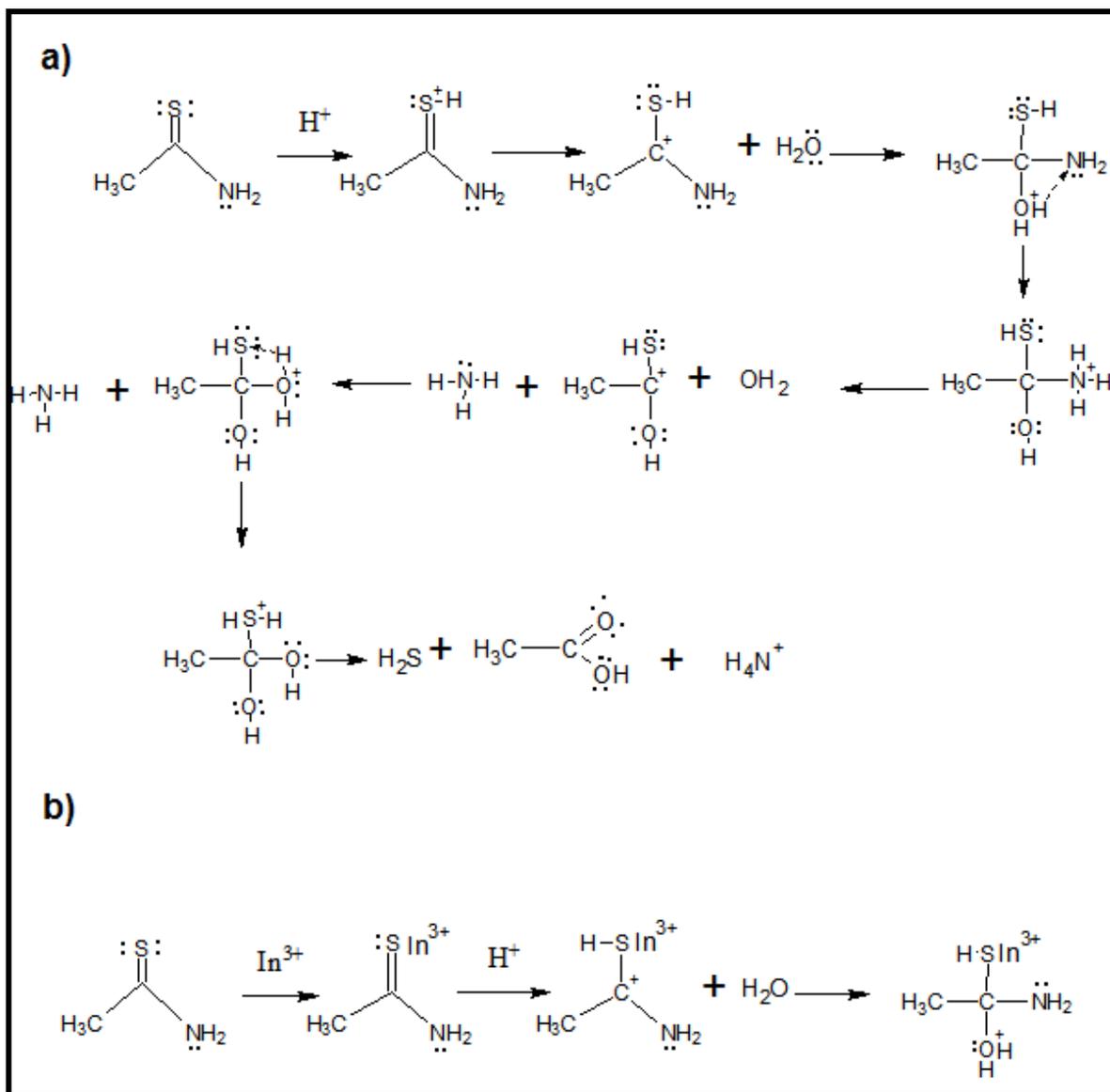
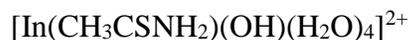


Figura 43. Hidrólisis de la tioacetamida en presencia de protones (a) y en presencia de un metal (b).

5. CONCLUSIONES

1. Se demostró la existencia de interacción entre In_2S_3 -PEN mediante espectroscopía de infrarrojo, al identificar la deformación de la banda a 1120 cm^{-1} , lo cual sugiere que el proceso de nucleación se basa en una interacción intermolecular entre el oxígeno que une al grupo etileno y al grupo carboxilo (-C-O-C-) con un complejo.
2. Se propone que la aparición de la banda a 1266 cm^{-1} establece que a las 12 horas de reacción se comienza a dar la deformación del sustrato, sin embargo no se descarta que se deba a una interacción In_2S_3 /PEN con el oxígeno que une al grupo etileno y al grupo carboxilo (-C-O-C-). Además se sugiere que la banda a 1094 cm^{-1} se debe a un efecto por la separación de los anillos del grupo naftalato en la fase amorfa.
3. Se evidenció que la pérdida de la fase cristalina α del sustrato se debe al estiramiento al que se ve sometido por el crecimiento del semiconductor.
4. El indio funciona como un ácido de Lewis, el cual al unirse con el azufre debilita el enlace C-S acelerando la hidrólisis de la tioacetamida.
5. La tioacetamida se encuentra en exceso, por lo que se propone modificar la formulación para la deposición del In_2S_3 disminuyendo la concentración de la tioacetamida con el fin de hacer este proceso más amigable con el medio ambiente.
6. En base a los resultados presentados en este trabajo y con el apoyo de estudios previos realizados por el grupo de trabajo, se propone lo siguiente:
 - i) La etapa de incubación se lleva a cabo en cuanto se agregan los reactivos, demostrado por los resultados de RMN-H y UV-VIS.
 - ii) Posteriormente se inicia la etapa de nucleación en la cual interviene la especie que posee tanto el metal como la fuente de iones azufre.



y va a interactuar con la -C-O-C- de la molécula del PEN por un enlace de coordinación. Siendo estos los primeros núcleos de la película de sulfuro de indio.

iii) La etapa de crecimiento se inicia entre las 12 y 15 horas de depósito, que es donde aparece la banda a 1266 cm^{-1} , además de la deformación del pico correspondiente al PEN en los difractogramas.

Esta etapa se lleva a cabo por un proceso mixto, donde además de la formación de los núcleos, se está llevando a cabo el crecimiento de la película tanto por el mecanismo de *ión por ión* como el de aglomerados, siendo este último el que predomina a tiempos mayores.

6. PERSPECTIVAS

- Estudiar el efecto de dopado en el mecanismo de reacción.
- Caracterización de la deposición de In_2S_3 sobre PEN mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.
- Identificar las bandas presentes a 1506, 1401, 1296, 1119, 1037, 964 y 697 en el espectro de FT-IR del sulfuro de indio precipitado.

BLIOGRAFÍA

- [1] Asociación Española de Operadores de Productos Petroleros, <http://elpetroleo.aop.es/Tema4/Index1.asp>
- [2] A.A. Concheiro, L. Rodríguez Viqueira. Alternativas Energéticas. 1ª edición. México: Fondo de la cultura. 23. **1985**.
- [3] Gary Hodes. Chemical solution deposition of semiconductor films. New York: Marcel Dekker. 30-33, 46-50, 72-81, 232-234. **2003**.
- [4] R. Sharma, Kiran Jain, A. Rastogi. *Current Applied Physics*, **2003**, 3:199-204.
- [5] M.G. Sandoval-Paz, M. Sotelo-Lerma, J.J. Valenzuela-Jáuregui, M. Flores-Acosta, and R. Ramírez-Bon. *Thin Solid Films*, **2005**, 472:5-10.
- [6] B. Yahmadi, N. Kamoun, R. Bennaceur, M. Mnari, M. Dachraoui, K. Abdelkrim. *Thin Solid Films*. **2005**, 473:201-207.
- [7] C. Guillen, J. Herrero. *Thin Solid Films*.**2003**. 431-432:403-406
- [8] J. Lee, H Jung, D. Lim, K. Jang, W. Song, J. Yi. *Thin Solid Films*.**2005**. 480-481:157-161.
- [9] S.K. Bhagat, H. Han, Y. Zoo, J. Lewis, S. Grego, K. Lee, S. Iyer, T.L. Alford. *Thin Solid Films*.**2008**. 516:4064-4069.
- [10] Y. Zhag, S. Mukoyama, Y.Hu, C. Yan, Y. Ozaki, I. Takahashi. *Macromolecules*. **2007**. 40:4009-4015.
- [11] D.H. Lee, K.H. Park, Y.H. Kim, H.S. Lee. *Macromolecules*. **2007**. 40:6277-6282.
- [12] B. Asenjo, C. Sanz, C. Guillén, A. M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, *Thin Solid Films*, **2007**, 515, 6041-6044.

- [13] N. Vasanthan, D. R. Salem, *Macromolecules*, **1999**, 32:6319-6325.
- [14] Hailin Hu, P.k. Nair. *Journal of crystal growth*. **1995**, 152:150-157.
- [15] Skoog D. West D. Holler F. Crouch S. Química analítica. 7ª edición. McGraw-Hill. México. **2001**. 567-634.
- [16] Wade L.G. Jr. Química Orgánica. 5ª edición. Pearson Educación S. A. España. **2004**. 666-674.
- [17] Skoog D., Holler F., Nieman T. Principios de análisis instrumental. 5ª edición. McGraw-Hill/Interamericana de España. **2001**.
- [18] Conley R. Espectroscopía infrarroja. 1ª edición. Editorial Alhambra S. A. España. **1979**.
- [19] Velazquez E. Notas para el curso de espectroscopia: “Espectroscopia de Infrarrojo”. Universidad de Sonora. **1995**.
- [20] Levine I. N. Química cuántica. 5ª edición. Pearson Educación S. A. España. **2001**.
- [21] D.C Harris, M.D Bertolucci. Symmetry and spectroscopy. 1ª edición. Dover Publications. Estados Unidos. **1989**. 93-109
- [22] F. Kimura, T. Kimura, A. Sugisaki, M. Komatsu, H. Sata, E. Ito. *Journal of Polymer Science*. **1997**. 37,2741-2747.
- [23] N. Barreau, J.C. Bernede, H. El Maliki, S. Marsillac, X. Castel, J. Pinel. *Solid State Communications*. **2002**. 122,445-450.
- [24] W. F. Smith, J. Hashemi. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales. 4ª edición. McGraw-Hill Interamericana. España. **2006**, 790-809.
- [25] Shackelford J.F. Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros. 6ª edición. Person educación. España. **2005**. 12-14, 472-488, 555-557, 599-630.
- [26] Vigil O., Martel A., Picquart M. Física de semiconductores. 1ª edición. Trillas.

- [27] Mazón Montijo, D. A. Estudio del Mecanismo de Crecimiento de Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS) Depositadas por Baño Química. Tesis profesional de la Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México. **2006**.
- [28] T. Schulmeyer, R. Hunger, A. Klein, W. Jaegermann, S. Niki. *Applied Physics Letters*, **2004**, 84,16.
- [29] J. Britt, C. Ferekides. *Applied Physics*. **1993**, 62 (22), 2851–2852.
- [30] Sandoval Paz M. G. Películas delgadas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ depositadas por baño químico, caracterización óptica y estructural. Tesis de Maestría. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México. **2004**.
- [31] C.Guillén, T.Garcíaa, J.Herreroa, M.T.Gutiérrez, F.Briones. *Thin Solid Films*. **2004**, 451–452,112–115.
- [32] A. Timoumi, H. Bouzouita, M. Kanzari, B. Rezig. *Thin Solid Films*, **2005**. 480–481,124–128.
- [33] Escamilla Esquivel A. Crecimiento por Ablación Láser y Caracterización de Celdas Solares en Base al Compuesto CdS/CdTe. Tesis de Doctorado. Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Nacional Politécnico. Distrito federal, México. **2005**.
- [34] Smart, L., y Moore E. Química del estado sólido. 1ª edición. Delaware:Addison-Wesley Iberoamericana. **1995**. 87-93.
- [35] Peña Méndez Y. Películas Delgadas Semiconductoras de compuestos V-VI por Depósito Químico para Aplicaciones en Celdas Solares. Tesis de Doctorado. Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México. Temixco, Morelos, México. **2006**.

- [36] Cherng-Tsong Kuo, Hwa-Yuh Shina, Hwen-Fen Hong, Chih-Hung Wu, Cheng-Dar Lee, I.-Tao Lung, and Yao-Tung Hsua. *Renewable Energy*. **2009**, 34 (8), 1931-1933.
- [37] J. Hofhuis, J. Schoonman, A. Goossens, *The Journal of Physical Chemistry*, **2008**, 112, 15052-15059.
- [38] Habibe Bayhan. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2004**, 65:1817–1822.
- [39] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, A. Modesta. *Solar Energy* **2004**, 77:795–801.
- [40] Castelo Gonzalez O. A. Preparación y caracterización de películas delgadas de In_2S_3 por la técnica de Baño Químico sobre láminas de polietilennaftalato (PEN). Tesis de Licenciatura. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México. **2007**.
- [41] Chopra K.L. Thin film phenomena. 1ª edición. McGraw-Hill. Estados Unidos. **1983**. 10-51.
- [42] H. El Malikia, J.C. Berne`dea, S. Marsillaca, J. Pinelb, X. Castelb, J. Pouzeta. *Applied Surface Science*. **2003**. 205:65–79.
- [43] C.D. Lokhande, A Ennaoui, P.S. Patil, M. Giersing, K. Diesner, M muller, H. Tributsch. *Thin Solid Films*. **1999**, 340:18-23.
- [44] P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. García, O.L. Arenas, Y. Peña, A, Castillo, I.T. ayala, O. Gomezdaza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu, R Suarez, M.E. Rincón. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **1998**, 52:313-344.
- [45] R. Bayón, C. Maffiotte, J. Herrero. *Thin Solid Films*. **1999**, 353:100-107.
- [46] Contreras M. A., Egaas B., Ramanathan K., Hiltner J., Swartzlander A., Hasoon F., Noufi R. *Prog. Photovoltaics*, **1999**, 7, 311.
- [47] J. Herrero, J. Ortega. *Solar Energy Materials*. **1988**, 17, 357.

- [48] Valenzuela Jáuregui J. J. Estudio de películas de PbS depositadas por baño químico bajo diferentes condiciones de temperatura, exposición a un campo magnético, adición de buffer y exposición a la luz. Tesis de Maestría. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Querétaro. Querétaro, Querétaro, México. **2000**.
- [49] Estrada Raygoza I. C. Obtención de películas de plata por deposición en baño químico: Estudio estructural y morfológico. Tesis de Maestría. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México. **2004**.
- [50] P. O'Brien, J. Mc Aleese. *Journal of materials chemistry*. **1998**. 8 (11), 2309-2314.
- [51] C. Kaufmann, R. Bayón, W. Bohne, J. Röhrich, R. Klenk, and Dobson, *Electrochem. Soc.* **2002**. 149, C1-C9.
- [52] K. Govender, D. S. Boyle, P. O'Brien, *Journal of Material Chemistry*. **2003**, 13, 2242-2247.
- [53] I. Puspitasari, T.P. Gujar, K. Jung, O. Joo. *Journal of Materials Processing Technology*. **2008**. 201:775-779.
- [54] R. Ortega-Borges, D Lincot. *Journal of Electrochemical Society*. **1993**. Vol 140, No 12, 3464-3473.
- [55] J.M. Doña, J. Herrero. *Journal of Electrochemical Society*. **1997**. Vol 144, No 11, 4081-4091.
- [56] C. Voss, Y.-J. Subramanian, S.O. Ryu, T.-J. Lee, C.-H. Chang. *Journal of the Electrochemical Society*. **2004**. 151(10) C655-C660.
- [57] H. Glescova, S. Wagner, V. Gasparik, P. Kovac. *Applied Surface Science*. **2001**, 175-176,12-16.
- [58] Página Web: Macrogalleria, el maravilloso cybermundo de los polímeros, <http://www.pslc.ws/spanish/pet.htm>

- [59] D. Hariskos, M. Ruckh, U. Rühle, T. Walter, H. W. Schock, J. Hedström, L. Stolt, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **1996**. 41-42,345.
- [60] R. Bayón, J. Herrero. *Thin Solid Films*. **2001**. 387,111.
- [61] C. Kaufmann, R Bayón, W. Bohne, J. Röhrich, R. Klenk, P. J. Dobson. *Journal of The Electrochemical Society*. **2002**. 149 (1) C1.
- [62] C. Guillen, T. García, J. Herrero, M. T. Gutiérrez, F. Briones. *Thin Solid Films*. **2003**. 451-452:112.
- [63] L. Larina, K. H. Kim, K. H. Yoon, M. Konagai, B. T. Ahn, *Journal of The Electrochemical Society*. **2004**. 151 (12):C789.
- [64] B. Asenjo, A. M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, C. Maffiotte, *Thin Solid Films*. **2005**. 151:480-481.
- [65] N. Barreau, J.C. Bernède, H. E. Maliki, S. Marsillac, X. Castel, J. Pinel. *Solid State Communications*. **2002**. 122:445.
- [66] García Valenzuela J. A. Identificación Potenciométrica de las Especies Químicas Responsables de la Formación de CdS Sintetizado por Baño Químico de Dos Diferentes Formulaciones Químicas. Tesis de Maestría. Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México. **2009**.
- [67] Karapentians M. J., Drakin S. I. Estructura de la Sustancia. 2ª edición. Editorial Mir. URSS. **1979**. 329-330.
- [68] Página Web: <http://132.248.103.112/organica/teoria1411/13.ppt>
- [69] K. A. Rubinson, J. F. Rubinson. Análisis instrumental. 1ª edición. Editorial Pearson educación, S. A. España. **2001**. 489-512.
- [70] Página Web: <http://www.sparknotes.com/chemistry/bonding/molecularorbital/section1.htm>

- [71] H. Tetsuka, Y. J. Shan, K. Tezuka, H. Imoto, *Vacuum*, **2006**, 80, 1038-1041.
- [72] T. N. Blanton, *Powder Diffraction*, **2002**, 17 (2), 125.
- [73] M. Sotelo-Lerma, O.A. Castelo-Gonzalez, R. Ramírez-Bon, F.J. Espinoza-Beltran. *Materials Research Society*. **2006**. Vol. 945.
- [74] Y. C. Chua, X. Lu, *Langmuir*, **2007**, 23, 1701-1710.
- [75] Y. S. Hu, R. Y. F. Liu, L. Q. Zhan, M Rogunova, D. A. Schiraldi, S. Nazarenko, A. Hiltner, E. Bear, *Macromolecules*, **2002**, 35, 7326-7337.
- [76] D.P. Dutta, G. Sharma, A.K. Tyagi, S.K. Kulshreshtha. *Material Science and Engineering B*. **2007**. 138, 60-64
- [77] Página Web: Center for Computational Material Science, <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/bin2s3.html>.
- [78] D.C. Harris. Symmetry and spectroscopy, an introduction to vibrational and electronic spectroscopy. 1ª edición, Dover Publications. E.U. **1989**. 135-146.
- [79] Página web: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html>
- [80] D. Rosenthal, T.I. Taylor. *Journal of American Chemical Society*. **1957**. 79 (11), 2684-2690.
- [81] P. Yurkanis. Química orgánica. 5ª edición. Editorial Pearson Educación. México. **2008**. 432.

ANEXOS

Anexo I. Tabla de identificación de bandas de infrarrojo para PEN reportadas por Kimura y colaboradores [22].

Numero de onda (cm ⁻¹)	Enlace	Identificación
3420	C=O	Sobretono
2998	CH ₂	Estiramiento asimétrico para la fase α
2990	CH ₂	Estiramiento asimétrico para la fase β
2971	CH ₂	Estiramiento asimétrico para la fase α y β
2959	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	Estiramiento asimétrico en conformación Gauche
2906	CH ₂	Estiramiento simétrico para la configuración <i>trans</i> para la fase α y β
2890	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	Estiramiento simétrico en conformación Gauche
1724	C=O	Estiramiento en la conformación <i>trans</i> en la fase amorfa
1710	C=O	Estiramiento en fase α
1476	CH ₂	Deformación de tijera en la conformación <i>trans</i> de las dos fases cristalinas y la amorfa
1453	CH ₂	Deformación de tijera en la conformación Gauche
1375	CH ₂	Aleteo fuera del plano en la conformación Gauche
1348	CH ₂	Aleteo fuera del plano en la fase cristalina β
1339	CH ₂	Aleteo fuera del plano en la conformación <i>trans</i> en la fase cristalina α
1331	CH ₂	Aleteo fuera del plano en la conformación <i>trans</i> en la fase cristalina α
1275	C-O	Estiramiento de la fase amorfa
1267	C-O	Estiramiento de la fase cristalina α
1253	anillo	Estiramiento de la fase amorfa

Anexo II. Imagen en dos dimensiones de AFM de la película de In_2S_3 de 11 horas de reacción. La imagen de la izquierda corresponde a perfiles de altura y la de la derecha a las señales de los perfiles de fase. Fuente: [73]

