



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA

Maestría en Ciencias de la Energía

“Crecimiento de películas delgadas de sulfuro de indio por la
técnica de baño químico para aplicaciones fotovoltaicas
flexibles”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

Maestro en Ciencias de la Energía

PRESENTA

PAOLA ELIDETH RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ

DIRIGIDO POR

Dr. Francisco Javier de Moure Flores.

CU, Santiago de Querétaro, Qro. Noviembre, 2016



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias de la Energía

**Crecimiento de películas delgadas de sulfuro de indio por la técnica de
baño químico para aplicaciones fotovoltaicas flexibles**

Opción de titulación
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestría en Ciencias de la Energía

Presenta:

Ing. Paola Elideth Rodríguez Hernández

Dirigido por:

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Presidente


Firma

Dr. José Santos Cruz
Secretario


Firma

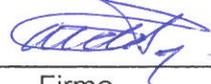
Dra. Sandra A. Mayén Hernández
Vocal


Firma

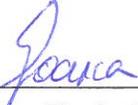
Dra. Lucero Gómez Herrera
Suplente


Firma

Dra. Eugenia Josefina Aldeco Pérez
Suplente


Firma


M.S.P. Sergio Pacheco Hernández
Director de la Facultad


Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

RESUMEN

La producción de fuentes de energía alternativa que puedan ser económicas y limpias es un tema de gran relevancia en la actualidad. Un ejemplo de ello es la energía solar, en donde se ha utilizado un recurso natural a través de dispositivos como lo son las celdas solares, que en los últimos años han sido elaboradas a base de cadmio y selenio. Sin embargo, se ha cuestionado el uso de estos materiales debido a su toxicidad. Con la finalidad de procesar celdas solares libres de elementos tóxicos, se han estudiado compuestos libres de cadmio y selenio. El sulfuro de indio es un compuesto semiconductor con aplicaciones para dispositivos fotovoltaicos debido a sus propiedades físicas y químicas; transparencia, estructura y un amplio valor de su banda prohibida de absorción. Existen diferentes técnicas para depositar películas semiconductoras, una de las más ampliamente usadas es la de baño químico, debido a que puede ser escalable para obtener películas sobre sustratos de área grande a bajo costo. Por otra parte, los dispositivos flexibles han llamado la atención por su peso ligero y que a su vez son fáciles de plegar y transportar; ofrecen una fuente de energía alternativa de bajo costo y amplia área de superficie. El objetivo principal de esta investigación es obtener películas semiconductoras de In_2S_3 con propiedades adecuadas para su uso en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Se controlaron parámetros de crecimiento, como: la temperatura y tiempo de depósito; se empleó ácido acético y ácido cítrico como soluciones acomplejantes para ajustar el pH. El crecimiento de dichas películas se realizó sobre sustratos de PET, debido a que es un sustrato altamente transparente. La caracterización estructural del material se realizó a través de espectrometría Raman que mostró películas policristalinas con la fase estable ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) a temperatura ambiente. Con la espectroscopia UV-Vis, se estimó el ancho de banda prohibido con valor entre 2.06 y 2.73 eV. Finalmente, se obtuvo un material con una conductividad tipo n mediante la técnica de efecto Hall.

(Palabras clave: Técnica de baño químico; Películas de In_2S_3 ; Sustratos flexibles; Celdas solares no tóxicas).

SUMMARY

The importance of alternative energy sources has increased in significance both energy supply and ecological conservation reasons. An example of this, is solar energy, where a natural resource has been used through photovoltaic devices. In recent years, solar cells based on cadmium and selenium have been developed. However, the use of these materials have being questioned due to their toxicity. In order to elaborate nontoxic solar cells, alternative materials have been studied. Indium sulfide is a semiconductor compound with photovoltaic applications because of their structure, transparency and wide band gap. There are several techniques to growing thin films, one of the most widely used is the chemical bath deposition (CBD), which can be scalable to obtain films onto super substrates at low cost. Moreover, flexible devices have drawn attention for their light weight and there are easily to carry and fold. The flexible photovoltaic devices offer an alternative energy source at low cost, and flexible large surface area. There is much demand for these products because they have many applications: Clothing, sport bags and tents. The main objective of this research is to obtained indium sulfide films with suitable properties to use in solar cells. Grown parameters was been controlled, such as temperature and deposition time, acetic acid and citric acid were added as complexing agents to reduce the activity of indium ions and to adjust the pH. The growth of these films were be made on PET substrates, due to it is a highly transparent substrate. Structural characterization was performed by Raman spectroscopy, it showed polycrystalline films with stable fase (β - In_2S_3) at room temperature. Optical properties were determined using UV-Vis spectroscopy, where it was obtained the band gap with values between 2.06 and 2.73 eV. Finally, a n-type conductivity material was known through Hall Effect technique.

(Key words: Chemical Bath Deposition, Indium sulfide films, Flexible substrates, Nontoxic solar cells).

El científico no estudia la naturaleza porque sea útil; la estudia porque se deleita en ella, y se deleita en ella porque es hermosa. Si la naturaleza no fuera bella, no valdría la pena conocerla, y si no ameritara saber de ella, no valdría la pena vivir la vida.

(Henri Poincaré)

Dedicado a cada una de las personas que han contribuido en mayor o menor medida en mi formación y cada uno de mis logros.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme permitido vivir esta segunda oportunidad, ahora sé que las pruebas por más difíciles y dolorosas que sean, siempre conducen a algo mejor; el llegar hasta aquí es un buen motivo para seguir aferrándose a la vida.

A mis padres, no encuentro las palabras y no me alcanzaría la vida para agradecerles todo lo que soy; por su apoyo en cada una de mis decisiones, a pesar de no estar de acuerdo; gracias por alentarme a ser siempre una mejor persona y superarme a mí misma. A ti mamá, por enseñarme que atarse de manos y pies, también es libertad. Papá gracias por permitirme ser y quererme tal cual soy, por conocerme y comprenderme como nadie más lo haría, por ser mi fortaleza en todo momento. Porque a pesar de las dificultades han sabido mantener unida nuestra familia. Siempre estaré en deuda con ustedes. Los quiero.

A mis hermanas Yaneli, Jessica y también a Helba, por tantas experiencias compartidas, porque aunque hemos tomado caminos muy distintos, hemos permanecido siempre juntas, gracias por animarme en todo momento y permitirme ser parte de sus alegrías; no podría imaginarme una vida sin ustedes.

A mis sobrinos Santiago y Gonzalo, porque han sido la razón en cada una de mis decisiones, gracias por mostrarme día a día lo que amor significa; deseo poder ser un digno ejemplo para ustedes.

A mis amigos, de manera especial a Fernando, Adolfo, Marciano y Areli, por quererme y aceptarme con mis múltiples defectos, por extraer siempre lo mejor de mí y porque han sabido ser mi ancla y salvavidas en los momentos más complicados de mi existencia, gracias por la coincidencia, por permitir que nuestras historias fueran tejiéndose a la par y por no soltarme hasta ahora.

A Alejandra, Bruno, Daniel, Daniela, Gustavo, Miguel, Rafael y Tania, por todo su apoyo y hacer esta etapa tan divertida; más que compañeros o amigos, han sido mi familia por elección; este logro también es suyo.

Al Dr. Ciro y la Dr. Paty por la oportunidad que me ofrecieron un día para adentrarme al área de la investigación. Al Ing. Zacarías por alentarme a seguir en este camino.

A Marcela Guerrero, Alejandra García, Ángel Guillén y Enrique Campos del departamento de Física del CINVESTAV, Unidad Zacatenco, por el soporte técnico.

A mis profesores y sinodales, gracias por compartir sus conocimientos y ser parte de mi desarrollo en esta etapa. Al Dr. Santos y la Dra. Mayén, por sus innumerables consejos.

Un agradecimiento especial al Dr. de Moure, por depositar su confianza en mí y brindarme la oportunidad de hacer posible este anhelo; por su apoyo y comprensión durante el desarrollo de este proyecto. Me queda claro que las palabras precisas de un maestro, siempre van a determinar el camino de un alumno; gracias por ayudarme a definir el mío, por ser más que un mentor, infinitas gracias, espero que algún día pueda sentirse retribuido con este esfuerzo.

Finalmente y no menos importante, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo concedido durante mis estudios de maestría. Por el financiamiento otorgado por el FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA a través de CeMIE-sol, dentro del proyecto estratégico número 37; “Desarrollo de nuevos dispositivos fotovoltaicos y materiales semi-superconductores”.

Sinceramente

Paola

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 15 |
| 2. ANTECEDENTES..... | 17 |
| 3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA..... | 20 |
| 4. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA..... | 22 |
| 4.1 PELÍCULA DELGADA. | 23 |
| 5. OBJETIVOS..... | 26 |
| 5.1 OBJETIVO GENERAL. | 26 |
| 5.2 OBJETIVOS PARTICULARES..... | 26 |
| 6. METODOLOGÍA | 27 |
| 6.1 TÉCNICA DE BAÑO QUÍMICO | 27 |
| 6.1.1 <i>Mecanismo ion por ion.</i> | 28 |
| 6.1.2 <i>Mecanismo de hidróxido.</i> | 30 |
| 6.1.3 <i>Mecanismo descomposición de complejos.</i> | 31 |
| 6.1.4 <i>Cinética de crecimiento</i> | 32 |
| 6.1.5 <i>Sustrato</i> | 33 |
| 6.1.6 <i>Depósito de semiconductores específicos</i> | 34 |
| 6.2 MEDICIONES Y ANÁLISIS | 37 |
| 6.2.1 <i>Microscopia electrónica de Transmisión.</i> | 37 |
| 6.2.2 <i>Espectroscopia Raman</i> | 38 |
| 6.2.3 <i>Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)</i> | 42 |
| 6.2.4 <i>Espectroscopia UV-Vis</i> | 45 |
| 6.2.5 <i>Efecto Hall</i> | 47 |
| 6.2.6 <i>Resistividad por técnica de cuatro puntas</i> | 48 |
| 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 50 |
| 7.1 PELÍCULAS DE In_2S_3, UTILIZANDO ÁCIDO ACÉTICO COMO SOLUCIÓN | |
| ACOMPLEJANTE | 50 |
| 7.1.1 <i>Caracterización estructural.</i> | 50 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 7.1.2 | <i>Caracterización óptica</i> | 63 |
| 7.2 | PELÍCULAS DE In_2S_3, UTILIZANDO ÁCIDO CÍTRICO COMO SOLUCIÓN | |
| | ACOMPLEJANTE | 66 |
| 7.2.1 | <i>Caracterización estructural</i> | 66 |
| 7.2.2 | <i>Caracterización óptica</i> | 71 |
| 7.2.3 | <i>Caracterización eléctrica</i> | 80 |
| 8. | CONCLUSIONES | 84 |
| 9. | REFERENCIAS | 86 |
| 10. | APÉNDICE | 90 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 6.2-1 Láseres comúnmente usados para Espectroscopia Raman | 42 |
| Tabla 7.1-1 Determinación de los planos de difracción correspondientes a las películas de In_2S_3 a distintas temperaturas a partir de la distancia interplanar. | 58 |
| Tabla 7.2-1 Estimación de ancho de banda prohibida para las distintas temperaturas y tiempos de crecimiento de películas de In_2S_3 | 79 |
| Tabla 7.2-2 Determinación de resistividad a partir de valores de resistencia para muestras de PET/ In_2S_3 a 60 °C y 70 °C..... | 80 |
| Tabla 7.2-3 Determinación de resistividad a partir de valores de resistencia para muestras de PET/ITO/ In_2S_3 a 60 °C y 70 °C..... | 81 |
| Tabla 7.2-4 Resistividad por técnica de cuatro puntas para muestras PET/ITO/ In_2S_3 para 60 °C y 70 °C | 81 |
| Tabla 7.2-5 Medición de efecto Hall para películas PET/ In_2S_3 para 60 °C y 70 °C | 82 |
| Tabla 7.2-6 Medición de efecto Hall para películas PET/ITO/ In_2S_3 para 60 °C y 70 °C | 82 |
| Tabla 10-7.2-1 Abreviatura de algunas revistas científicas | 90 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 6.1-1 Diagrama esquemático que muestra los pasos probables involucrados en el mecanismo ion por ion para una película de sulfuro de cadmio. | 30 |
| Figura 6.1-2 Esquema que muestra los pasos involucrados en el mecanismo hidróxido..... | 31 |
| Figura 6.1-3 Esquema que ilustra los pasos probables en el mecanismo descomposición de complejos..... | 32 |
| Figura 6.2-1 Diagrama general de un espectrómetro Raman. 1 Óptica para enfocar el rayo láser en la muestra; 2 Óptica de captación para la radiación dispersa..... | 40 |
| Figura 6.2-2 Diagrama general de un espectrómetro Raman (a) y un espectrómetro Raman de transformada de Fourier (b). | 41 |
| Figura 6.2-3 Microscopio Electrónico de Barrido, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de Rayos – X..... | 43 |
| Figura 6.2-4 Dibujo esquemático del barrido del haz incidente de electrones en una muestra sólida, se muestran algunas de las señales generadas, las cuales pueden ser empleadas para caracterizar la microestructura..... | 44 |
| Figura 6.2-5 Regiones del espectro electromagnético. | 46 |
| Figura 6.2-6 Figura esquemática de efecto Hall en una muestra tipo-p. | 48 |
| Figura 6.2-7 Arreglo de cuatro puntas para mediciones de resistencia..... | 49 |
| Figura 7.1-1 Planos de difracción de películas sintetizadas a 60 °C, 120 minutos de tiempo de depósito para a) 2.667 Å y 2.779 Å; b) 2.026 Å; c)2.038 Å..... | 51 |
| Figura 7.1-2 Planos preferenciales de película de sulfuro de indio a 60 °C, 120 minutos y doble depósito. a) 3.099 Å y 3.245 Å; b) 2.877 Å y 2.675 Å; c) 2.650 Å y 2.606 Å..... | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 7.1-3 Planos de difracción de película de sulfuro de indio a 70 °C y 120 minutos. a) 3.454 Å; b) 3.441 Å..... | 53 |
| Figura 7.1-4 Planos de difracción de película de sulfuro de indio a 70 °C, 120 minutos y doble depósito. a) 2.950 Å; b) 3.517 Å y 3.266 Å; c) 1.972 Å; 1.897 Å y 2.184 Å. | 54 |
| Figura 7.1-5 Planos de difracción de película de sulfuro de indio a 80 °C y 120 minutos para una distancia interplanar de 2.932 Å y 3.368 Å. | 55 |
| Figura 7.1-6 Planos de difracción de película de sulfuro de indio a 80 °C, 120 minutos y doble depósito. a) 2.536 Å; b) 2.642 Å y 2.743 Å; c) 2.164 Å. | 56 |
| Figura 7.1-7 Planos de difracción de película de sulfuro de indio a 90 °C y 120 minutos con depósito sencillo. a) 1.92 Å; b) 1.849 Å..... | 57 |
| Figura 7.1-8 Planos de difracción de película de sulfuro de indio a 90 °C, 120 minutos y doble depósito para una distancia interplanar de 3.597 Å..... | 57 |
| Figura 7.1-9 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio a distintas temperaturas con tiempo de crecimiento de 120 minutos. | 60 |
| Figura 7.1-10 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio a 60 °C con tiempo de crecimiento de 120 minutos, para depósitos sencillo y doble..... | 61 |
| Figura 7.1-11 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio a 70 °C con tiempo de crecimiento de 120 minutos, para depósitos sencillo y doble..... | 62 |
| Figura 7.1-12 Espectros Raman de las películas de sulfuro de indio a 90 °C con tiempo de crecimiento de 120 minutos, para depósitos sencillo y doble. | 62 |
| Figura 7.1-13 Espectros de transmisión de películas de In_2S_3 con un tiempo de crecimiento de 120 minutos depositadas a diferentes temperaturas..... | 63 |

| | |
|--|----|
| Figura 7.1-14 Grafico $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de las películas de In_2S_3 a diferentes temperaturas para determinar ancho de banda prohibida mediante regresión lineal. | 64 |
| Figura 7.2-1 Espectros Raman para películas obtenidas a 60 °C, concentración de ácido cítrico 0.1M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos, respectivamente. | 66 |
| Figura 7.2-2 Espectros Raman para películas obtenidas a 60 °C, concentración de ácido cítrico 0.2M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos, respectivamente. | 67 |
| Figura 7.2-3 Espectros Raman para películas obtenidas a 70 °C, concentración de ácido 0.1M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos. | 68 |
| Figura 7.2-4 Espectros Raman para películas obtenidas a 80 °C, concentración de ácido 0.1M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos. | 69 |
| Figura 7.2-5 Espectros Raman para películas obtenidas a 90 °C, concentración de ácido 0.1 M y tiempos de crecimiento de 120 y 180 minutos. | 70 |
| Figura 7.2-6 Espectros de transmisión de películas de In_2S_3 obtenidas a 60 °C, concentración de ácido cítrico 0.1 M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos. | 71 |
| Figura 7.2-7 Espectros de transmisión de películas de In_2S_3 obtenidas a 60 °C, concentración de ácido cítrico 0.2 M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos. | 72 |
| Figura 7.2-8 Espectros de transmisión de películas de In_2S_3 obtenidas a 70 °C, concentración de ácido cítrico 0.1 M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos. | 73 |

| | |
|--|----|
| Figura 7.2-9 Espectros de transmisión de películas de In_2S_3 obtenidas a $80\text{ }^\circ\text{C}$, concentración de ácido cítrico 0.1 M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos..... | 74 |
| Figura 7.2-10 Espectros de transmisión de películas de In_2S_3 obtenidas a $90\text{ }^\circ\text{C}$, concentración de ácido cítrico 0.1 M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos..... | 75 |
| Figura 7.2-11 $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ de las películas de In_2S_3 a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y concentración de ácido cítrico 0.1 M para determinar ancho de banda prohibida mediante regresión lineal..... | 76 |
| Figura 7.2-12 $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ de las películas de In_2S_3 a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y concentración de ácido cítrico 0.2 M para determinar ancho de banda prohibida mediante regresión lineal..... | 76 |
| Figura 7.2-13 $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ de las películas de In_2S_3 a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y concentración de ácido cítrico 0.1 M para determinar ancho de banda prohibida mediante regresión lineal..... | 77 |
| Figura 7.2-14 $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ de las películas de In_2S_3 a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y concentración de ácido cítrico 0.1 M para determinar ancho de banda prohibida mediante regresión lineal..... | 77 |
| Figura 7.2-15 $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ de las películas de In_2S_3 a $90\text{ }^\circ\text{C}$ para determinar ancho de banda prohibida mediante regresión lineal..... | 78 |
| Figura 10-1 PDF In_2S_3 fase cúbica..... | 91 |
| Figura 10-2 PDF In_2S_3 fase tetragonal | 92 |

1. INTRODUCCIÓN

Durante milenios el hombre basó su consumo energético en las fuentes renovables de energía: desde su origen empleó biomásas para cocinar sus alimentos y calentarse, la energía del viento para propulsar embarcaciones y posteriormente la empleó para moler sus granos y para irrigar sus campos de cultivo. Fue el descubrimiento de grandes yacimientos de combustibles fósiles y el desarrollo de las tecnologías que permitían su explotación, la causa de que cayeran en desuso estos pequeños sistemas descentralizados de aprovechamiento de las fuentes de energía renovable; caracterizados por una sucesión de períodos de entusiasmo seguidos por otros de estancamiento, que han dependido de los costos y disponibilidad de los recursos fósiles (Rincón-Mejía and Aranda-Pereyra, 2006; Carta-González et al., 2009).

En todos los ámbitos de la vida se puede constatar el efecto de la energía para hacer más eficientes y confortables las actividades cotidianas. Contar con un suministro energético adecuado ha sido considerado como una condición esencial para lograr un desarrollo humano adecuado. El uso de la radiación solar como forma alternativa de producción de energía, no afecta la ecología y permite generar un mayor valor agregado al uso del petróleo al permitir su uso en la industria petroquímica en lugar de quemarlo. En el caso de México, debido a su localización geográfica y las características topográficas; la producción de energía mediante dispositivos fotovoltaicos, tiene múltiples ventajas (Gurevich and Meléndez, 2010).

Un material o dispositivo es llamado fotovoltaico cuando éste es expuesto a la luz, la cual puede ser absorbida y es capaz de transformar la energía de los fotones de la luz en energía eléctrica en forma de corriente y voltaje. El concepto es simple y el número de materiales que son capaces de exhibir estas características es grande. Sin embargo, el número de tales materiales que son capaces de hacer la transformación de radiación solar en energía eléctrica con alta eficiencia y estabilidad en la operación, es reducido (Bube, 1998).

El rendimiento de una celda solar fotovoltaica está íntimamente relacionado a las propiedades de los materiales a partir de los cuales están hechas (Bube, 1998). El silicio es la base de la mayoría de los materiales más ampliamente utilizados en el mundo para la construcción de celdas solares (Carta-González et al., 2009).

Dentro de las opciones para reducir el costo de módulos solares y aumentar el volumen de la producción, se encuentran la tecnología de película delgada y el uso de un sustrato barato de gran superficie; como puede ser vidrio, lámina de metal, plástico (Krishna, 2001; Kosyachenco, 2011). Las películas delgadas no sólo son usadas como capas activas en las celdas solares, también son necesarias como ventanas, recubrimientos antirreflejantes, recubrimientos de pasivación y contactos de conducción transparentes; algunos de los materiales mayormente usados son el CdS, ZnCdS, ZnO, SnO, SnO₂, In₂S₃ (Bube, 1998).

Para la elaboración de películas delgadas existen métodos convencionales tales como la evaporación al vacío, sputtering, evaporación por haz de electrones, epitaxia de haz molecular y depósito de vapor químico; así mismo están las técnicas como el rocío pirolítico, depósito electroquímico y la de baño químico (Bube, 1998).

Por otra parte, los dispositivos flexibles han llamado la atención por su peso ligero y que a su vez son fáciles de plegar y transportar. Los dispositivos fotovoltaicos flexibles ofrecen como se ha mencionado una fuente de energía alternativa de bajo costo, amplia área de superficie, flexible, energía silenciosa y limpia para aplicaciones tanto interiores como exteriores (Pagliaro et al., 2008).

2. ANTECEDENTES

El interés por incrementar las eficiencias en celdas solares para aplicaciones terrestres, mediante el uso de técnicas de fabricación sencillas y económicas, representa para la comunidad de científicos y tecnólogos en fotovoltaicos un reto (López-López et al., 2012).

La fabricación de celdas solares de película delgada con eficiencias altas es una de las formas más utilizadas para reducir costos de producción de electricidad usando dispositivos fotovoltaicos. Esto es debido a que se desean sistemas de materiales que se les pueda regular el ancho de banda prohibida, entre 0.8 y 2.7 eV, con un coeficiente de absorción suficientemente alto (10^4 cm^{-1}) para poder absorber la mayor parte del espectro solar (de Moure-Flores et al., 2012). Además se requiere que sus propiedades de transporte sean excelentes, con una alta movilidad y que no sufran degradación de su fotoconductividad bajo prolongadas exposiciones solares (Santana-Rodríguez et al., 2013). Estas características pueden ser alcanzadas si se emplean materiales semiconductores fabricados en la tecnología de película delgada. Este tipo de celdas solares pueden alcanzar teóricamente una eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica de alrededor del 30% (Sze and Kwok, 2007).

Las celdas solares basadas en CdTe y en Cu(In,Ga)Se₂ son dos sistemas muy prometedores los cuales han alcanzado eficiencias record de 19.6% y 20.4%, respectivamente.

Sin embargo, existe una gran controversia sobre el uso de celdas solares que contienen elementos tóxicos, tales como el Cd y Se. En años recientes las celdas solares basadas en películas semiconductoras de CuInS₂ o Cu(In,Ga)S₂ han llamado la atención de diversos grupos de investigación. Este tipo de celdas solares han alcanzado eficiencias hasta del 15% (Thongkham et al., 2013).

Este tipo de celdas solares han sido construidas en la configuración sustrato; vidrio/Mo/CuInS₂/CdS/ZnO, sin embargo también pueden ser procesadas en la configuración supersustrato; vidrio/SnO₂/CdS/CuInS₂/Mo. Con la finalidad de

procesar celdas solares libres de elementos tóxicos, la película de CdS puede ser remplazada por una película semiconductor de In_2S_3 , para de esta forma obtener la heteroestructura ITO/CuInS₂/In₂S₃/Ag (John et al., 2005).

El In_2S_3 es un material que posee aplicaciones opto-electrónicas y fotovoltaicas importantes, además de ser químicamente estable. Ha sido utilizado como capa buffer en películas delgadas de Cu(In, Ga)Se₂ en sustratos de vidrio para la fabricación de celdas solares, mostrando una eficiencia cerca del 15.7% (Gopinath et al., 2013).

Por otro lado se ha investigado también las propiedades de películas en celdas solares híbridas orgánicas / inorgánicas, sobre sustratos de plástico flexibles para aplicaciones fotovoltaicas, por ser un componente con un coeficiente de absorción alto (Fradler et al., 2014).

Un ejemplo de ello son las películas de ZnO impurificado con Ga (GZO) sobre sustratos de PET, depositadas por la técnica de sputtering. Se ha encontrado que la transmitancia del GZO sobre sustratos flexibles (PET) es del 70-84 %, y que su resistividad es de $3.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Lo cual indica que el PET es un material que posee las características apropiadas para ser utilizado como sustrato en el procesamiento de celdas solares flexibles (Kim et al., 2010).

Los módulos solares flexibles tienen el potencial de servir a los mercados de consumo especializado. Para celdas solares flexibles de alto rendimiento, los materiales de absorción más prometedores son Cu(In,Ga)Se₂; en donde la eficiencia alcanzada en celdas solares de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), sobre sustratos de vidrio es de hasta 20% como lo menciona (Wuerz et al., 2011). Sin embargo las celdas CIGS en sustratos libres de Na, no alcanzan el 18%. Dado que este elemento asegura el dopaje de Cu(In,Ga)Se₂ sobre molibdeno (Mo) en las celdas y poliamida (Blösch et al., 2013).

El crecimiento en sustratos poliméricos tiene muchas ventajas comparado con los sustratos de vidrio; como lo muestra (Guo et al., 2013) depositando películas

delgadas de ZnO:Al sobre sustratos de PET por técnica de sputtering a bajas temperaturas.

Debido a sus propiedades termoplásticas, el uso de PET como sustrato flexible, permite la soldadura en frío de capas de oro entre una celda solar de película delgada de GaAs y la película de PET a una baja presión mecánica (0.4 MPa); mostrando una eficiencia de 13.2% (Lee et al., 2015). Hasta el momento no se han reportado crecimientos de películas delgadas de In_2S_3 sobre este tipo de sustratos.

3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La energía solar fotovoltaica se basa en la utilización de celdas solares o fotovoltaicas, fabricadas con materiales semiconductores cristalinos que, por efecto fotovoltaico, generan corriente eléctrica cuando sobre los mismos incide la radiación solar (Carta-González et al., 2009).

Actualmente se está trabajando en la elaboración de celdas solares que no afecten al medio ambiente. El uso de Se en celdas solares, por ejemplo, requiere de técnicas de eliminación adecuadas para evitar la contaminación de las aguas subterráneas. Los peligros tóxicos asociados con Cd son ciertamente menos en la heteroestructura CdS/CuInSe₂ que en las de CdS/CdTe, debido a la menor cantidad de Cd en cuestión (Bube, 1998).

El cadmio es un elemento no esencial para los sistemas biológicos que se encuentra presente como contaminante en agua o aire. Su toxicidad en humanos ha sido objeto de múltiples controversias desde hace algunos años. Los efectos por la exposición a bajas concentraciones han ido en aumento por la producción anual de este elemento y su presencia en productos tales como residuos de baterías y pilas alcalinas (Service, 1999), así como su uso en celdas solares.

Los dispositivos fotovoltaicos convencionales, requieren de un subsistema de captación con una superficie habitual de entre 0.5 m² y 0.8 m² para lograr la conversión de radiación solar en electricidad (Carta-González et al., 2009). Lo que nos indica que la producción a gran escala de energía eléctrica a partir de celdas solares, requiere una superficie lo suficientemente amplia para ser rentable.

Dado el costo de una instalación fotovoltaica, el cual es proporcional a la cantidad y tamaño de los paneles, se comprende la importancia de efectuar un estudio previo para evaluar si la instalación es viable o no viable, en función del presupuesto disponible (Carta-González et al., 2009).

A partir de esta situación, surge la necesidad de tener dispositivos fotovoltaicos como relojes, radios o dispositivos de bolsillo que puedan ser

transportados a cualquier parte y que no requieran de gran área para su almacenamiento. La elaboración películas delgadas que sean depositadas sobre sustratos como PET, hace posible la conversión de los dispositivos convencionales a celdas solares flexibles.

Las celdas solares orgánicas e inorgánicas depositadas sobre sustratos flexibles están ganando camino para la generación de electricidad a bajo costo. Este tipo de tecnología permite crear módulos ligeros y económicos que puedan integrarse sobre cualquier superficie. Proporcionando de este modo electricidad barata y limpia en cualquier lugar.(Pagliaro et al., 2008).

4. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

El desarrollo en las áreas científica y tecnológica en el transcurso de los años ha traído consigo grandes logros para la humanidad y las civilizaciones. Sin embargo, en el afán de hacer cada día más eficientes dichas tecnologías, se ha descuidado el uso de los recursos naturales y por consiguiente el cuidado al medio ambiente. Esto ha llevado a buscar fuentes alternativas de energía que sean renovables para lograr abastecer la demanda energética que se genera a nivel mundial (Bube, 1998).

Se considera renovable a cualquier proceso que no altere el equilibrio térmico del planeta, que no genere residuos irrecuperables, y que la velocidad de su consumo no sea superior a la velocidad de regeneración de la fuente de energía y de la materia prima utilizada (Carta-González et al., 2009).

Dentro de las múltiples alternativas para la producción de energía renovable la basada en el aprovechamiento de la radiación solar, que es prácticamente ilimitada, toma cada vez mayor importancia (Gurevich and Meléndez, 2010). Algunas ventajas que tiene este tipo de energía es que su fuente de generación (el sol), es considerada ilimitada y se encuentra disponible en cualquier sitio, no genera contaminación ambiental, no requiere de mantenimiento.

La radiación del sol depositada sobre la superficie de la tierra es de 120,000 TW, que es mucho mayor las necesidades actuales de energía. Vale la pena recordar que el sol es la fuente natural de energía para la tierra y que da lugar a la circulación mundial del viento y las corrientes marinas, la evaporación y condensación del agua que forma ríos y lagos y los ciclos biológicos de la fotosíntesis y la vida. Si se cubriera el 0.16 % de la superficie terrestre con sistemas de conversión de energía solar con una eficiencia de 10 % se producirían 20 TW de potencia, casi el doble de las necesidades actuales y el equivalente a 20,000 plantas nucleoelectricas con capacidad de generación de 1 GW3. La energía del sol puede emplearse mediante tres vías: 1) producción de electricidad empleando sistemas fotovoltaicos para su empleo terrestre y en sistemas espaciales, 2) Sistema solares

térmicos que convierten la luz del sol en energía térmica almacenable y fácil de distribuir y 3) combustibles solares que permitan la conversión de la energía solar en combustibles fáciles de almacenar y transportar (Gurevich and Meléndez, 2010).

La producción de energía a través de la utilización de sistemas fotovoltaicos posee el atractivo de contar con una base científica sólida y desarrollos tecnológicos que están aumentando la eficiencia en forma sistemática. El desarrollo y producción de sistemas fotovoltaicos ha dependido grandemente del apoyo decidido de los diversos gobiernos; en forma significativa a partir de la crisis del petróleo en los años setenta (Gurevich and Meléndez, 2010).

Sin embargo desde el punto de vista económico, la generación fotovoltaica (FV) tiene limitaciones debido a que el costo del KWh generado fotovoltaicamente es considerablemente mayor que el generado convencionalmente. Dentro de las estrategias para reducir costos se encuentra la tecnología de películas delgadas en la fabricación de módulos fotovoltaicos (Vallejo-Lozada and Gordillo-Guzmán, 2011).

4.1 Película delgada.

Se define película delgada a aquel material creado desde un inicio por nucleación al azar y procesos de crecimiento de condensación, reacción atómica, iónica o molecular sobre un sustrato. Las propiedades físicas, químicas y estructurales de este tipo de materiales son fuertemente dependientes de un gran número de parámetros de crecimiento y también del espesor. Las películas delgadas pueden abarcar un considerable intervalo de espesor, variando desde unos pocos nanómetros a decimas de micras (Poortmans and Arkhipov, 2006).

Se puede obtener una película delgada mediante numerosos métodos (llamados técnicas de película delgada), como plasma, sputtering, evaporación, deposito por fase líquida (Poortmans and Arkhipov, 2006).

La tecnología de películas delgadas se encuentra por detrás de la tecnología convencional en términos de eficiencia, pero es la más barata y ligera; por lo que es óptima para su colocación en tejados (Carta-González et al., 2009; Kosyachenko, 2011).

Esta tecnología usa semiconductores de ancho de banda directo, depositados sobre sustratos de área grande flexibles o rígidos; tales como vidrio, metales o plásticos (Krishna, 2001; Kosyachenko, 2011).

Un semiconductor de ancho de banda directo, puede absorber la radiación solar con un espesor mucho más pequeño que el de una oblea de silicio (Kosyachenko, 2011). Ejemplos de esto, son GaAs, CdTe, CuInSe₂ y In₂S₃.

Debido a sus propiedades físicas y químicas, el sulfuro de indio es un material semiconductor no tóxico que puede ser empleado en la fabricación de celdas solares. Existen diferentes técnicas para obtener películas semiconductoras de In₂S₃, entre las cuales están: erosión catódica, rocío químico pirolítico, evaporación y depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés). La técnica de CBD es una técnica ampliamente usada para depositar películas de materiales semiconductores, debido a que es una técnica de bajo costo y es fácilmente escalable para obtener películas en sustrato de área grande (Lugo-Loredo et al., 2014). Debido a su simplicidad no requiere de instrumentos sofisticados y se emplea muy poco material para realizar un depósito. También, tiene la ventaja de que permite obtener películas semiconductoras a temperatura ambiente.

Aunque podría cuestionarse la disponibilidad del indio, debido a que la abundancia en la tierra está estimada en 0.05 ppm en la corteza terrestre y 0.072 ppm en la corteza oceánica (Schwarz-Schampera and Herzig, 2002). Globalmente, la mitad de obtención de indio tiene lugar en China y es usado principalmente en pantallas planas, monitores de ordenador y teléfonos inteligentes (Schwarz-Schampera and Herzig, 2002; Bauer et al., 2010). La producción de películas delgadas de óxido de indio impurificado con óxido de indio (ITO), es una de las principales razones de los altos precios de indio; sin embargo, su costo a gran

escala podría reducirse mediante el uso de películas delgadas, utilizando aleaciones como CuGaInSe_2 , en el que 25% de indio se sustituye por galio y celdas de reciclaje (Bube, 1998; Bauer et al., 2010).

Se han realizado esfuerzos por distintos grupos de investigación para remplazar las películas de CdS debido a su toxicidad, usando como alternativa semiconductores que tengan una banda prohibida de absorción amplia. El In_2S_3 ha sido reconocido como un material alternativo debido a su estabilidad, transparencia, su fotoconductividad y por su banda prohibida de absorción, la cual puede variar entre 2.5 eV y 2.75 eV, dependiendo de la composición (Lugo-Loredo et al., 2014). Las propiedades de estas películas dependen de distintos factores como la concentración de los precursores, la temperatura y el tiempo de depósito; las cuales se modifican para obtener las condiciones adecuadas y de este modo obtener una película uniforme que pueda ser aplicada en celdas solares (Asenjo et al., 2010).

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo General.

Obtener películas de sulfuro de indio (In_2S_3) sobre sustratos de PET mediante la técnica de baño químico con propiedades físicas y químicas apropiadas para aplicaciones fotovoltaicas flexibles.

5.2 Objetivos Particulares.

Obtener películas de In_2S_3 sobre sustratos de PET mediante la técnica de baño químico a las temperaturas de 60 °C, 70 °C, 80 °C y 90°C.

Determinar la temperatura óptima de crecimiento (T_0) de las películas de In_2S_3 mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), espectroscopia Raman, espectroscopia UV-vis y mediciones de efecto Hall.

Obtener películas de In_2S_3 sobre sustratos de PET mediante CBD, a una T_0 , con distintos espesores variando el tiempo de crecimiento.

Evaluar el efecto que tiene el cambio en el espesor sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis y mediciones de efecto Hall de las películas de In_2S_3 obtenidas por la técnica de CBD.

6. METODOLOGÍA

El presente proyecto se centró al procesamiento de películas semiconductoras de In_2S_3 por la técnica de baño químico (CBD), por sus siglas en inglés. Es un método que tiene varias ventajas; debido a su simplicidad no requiere de instrumentos sofisticados. Además, se emplea muy poco material para realizar un depósito, por lo que esta técnica permite realizar crecimientos de películas semiconductoras sobre sustratos de área grande a bajo costo y a temperatura ambiente.

Las propiedades estructurales de las películas delgadas se evaluaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y espectroscopia Raman. Se realizaron mediciones de espectrometría de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) para conocer la composición química de las distintas películas obtenidas. Por último, para determinar el tipo y densidad de portadores, así como la movilidad del material en la película; se llevaron a cabo mediciones de efecto Hall.

6.1 Técnica de baño químico

Esta técnica fue descrita por primera vez en 1869 y ha sido utilizada para el depósito de películas de diferentes semiconductores. El rango de materiales depositados por CBD fue extendida gradualmente, particularmente en la década de los 80's, incluyendo sulfuros y selenuros de algunos metales, algunos óxidos y compuestos ternarios. Probablemente es el método disponible más simple para este propósito; todo lo que se necesita es un recipiente para contener la solución acuosa hecha a base de compuestos químicos generalmente, un sustrato en el cual depositar; un mecanismo de agitación y calentamiento, para mantener una temperatura específica y constante (Hodes, 2002).

CBD ha sido enfatizada como una técnica para formar recubrimientos solares. Los recubrimientos solares han sido concebidos para su uso en ventanas en climas cálidos y poseer la característica de moderar la transmisión visible para

proveer una iluminación adecuada. Este método es adecuado para preparar este tipo de recubrimientos en áreas de vidrio grandes (Hodes, 2002).

El baño químico se refiere al depósito de películas sobre un sustrato a partir de una reacción que ocurre en una solución. Dicho baño puede llevarse a cabo en soluciones ácidas y alcalinas (Hodes, 2002).

La técnica de baño químico puede ser usada para depositar cualquier compuesto que satisfaga cuatro requisitos básicos (Hodes, 2002):

- El compuesto puede formarse por una simple precipitación. Esto generalmente se refiere a la formación de un compuesto estequiométrico formado por reacción iónica.
- El compuesto debe ser relativamente insoluble en la solución usada.
- Debe ser químicamente estable en la solución
- Si la reacción procede vía anión libre, entonces este anión debe ser generado relativamente despacio. Si la reacción es del tipo descomposición compleja, la descomposición del complejo metálico debe ocurrir relativamente despacio.

El mecanismo de baño químico puede ser dividido en dos procesos diferentes: Formación del compuesto requerido mediante reacciones iónicas que impliquen aniones libres y la descomposición de los complejos metálicos (Hodes, 2002).

La formación de la película, basada en la formación de iones calcogenuros, puede ocurrir mediante dos procesos fundamentalmente diferentes (Hodes, 2002).

6.1.1 Mecanismo ion por ion.

El mecanismo más simple, a menudo se supone que es el único en general, comúnmente es llamado mecanismo ion por ion, ocurre mediante reacciones secuenciales iónicas (Hodes, 2002).

Para que la nucleación ocurra homogéneamente en una solución de partículas libres mediante en proceso ion por ion, usualmente es requerido un alto grado de supersaturación. La presencia de una superficie (el sustrato o las paredes del reactor) introduce un grado de heterogeneidad que facilita la nucleación. Por esta razón los crecimientos que proceden vía ion por ion, tienden a ocurrir principalmente sobre el sustrato u otras superficies. La superficie puede ser considerada un catalizador en la nucleación (Hodes, 2002).

La fuerza más importante involucrada en la adherencia de la película al sustrato en general, es la fuerza de atracción de van der Waals. En las etapas iniciales de crecimiento, puede haber interacciones químicas específicas entre el depósito y el sustrato. Por ejemplo, si el oro es usado como sustrato; S, Se y algunos de estos compuestos interactúan químicamente con el oro para formar enlaces S(Se) – Au. Sin embargo, la interacción de van der Waals entre los cristales en una solución fuertemente iónica es suficiente en muchos casos para asegurar la adherencia de los cristales a otro (Hodes, 2002).

El hecho de que películas razonablemente adherentes puedan crecer sobre sustratos aparentemente no reactivos, tal como los plásticos o incluso en materiales inertes e hidrofóbicos como el teflón, sugiere que mientras las interacciones específicas entre semiconductor y sustrato pueden mejorar la adherencia al sustrato, no son esenciales para la formación de la película (Hodes, 2002).

Una vez que la nucleación ha empezado sobre el sustrato, generalmente se vuelve más fácil el crecimiento para la película, ya que el depósito usualmente se produce más fácilmente en la superficie nucleada que en la superficie limpia; tal como se observa en la Figura 6.1-1 (Hodes, 2002).

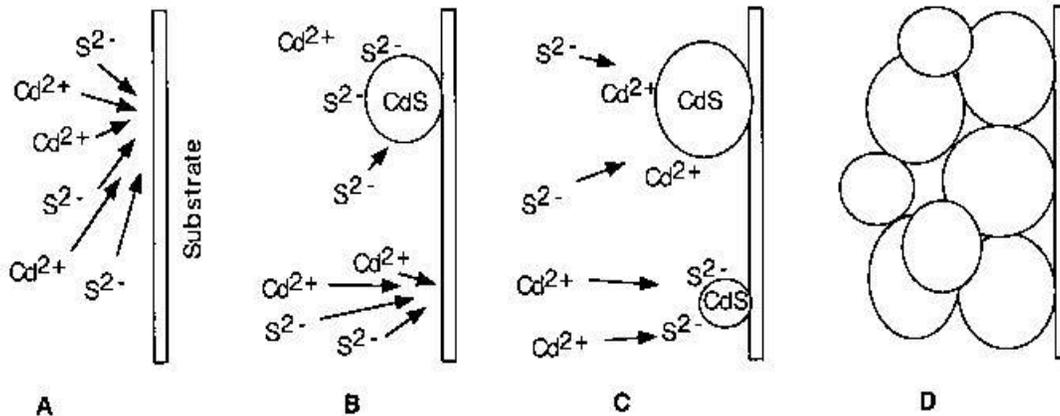


Figura 6.1-1 Diagrama esquemático que muestra los pasos probables involucrados en el mecanismo ion por ion para una película de sulfuro de cadmio.

A: Difusión de los iones de Cd^{2+} y S^{2-} sobre el sustrato. B: Nucleación de los iones Cd^{2+} y S^{2-} facilitado por el sustrato para formar núcleos de CdS. C: Crecimiento de los núcleos CdS por adsorción de Cd y S de la solución y la nucleación de nuevos cristales de CdS. D: Crecimiento continuo de cristales de CdS, los cuales se adhieren a otro mediante las fuerzas de van der Waals.

6.1.2 Mecanismo de hidróxido.

La nucleación de los calcogenuros es mucho más simple en este proceso, desde que una fase sólida ya está presente y el proceso pasa por una reacción de sustitución en esta fase sólida. En este caso el paso inicial en el crecimiento es la adherencia del hidróxido al sustrato. Este es un proceso de agregación, consecuencia de las fuerzas de Van Der Waals (Hodes, 2002).

La formación de la película ocurre cuando las partículas de alta energía superficial (nanocristales individuales o pequeños agregados) alcanzan el sustrato (o cualquier otra superficie) antes de que precipiten en forma de grandes agregados (Hodes, 2002).

Una esperada diferencia entre los mecanismos ion por ion e hidróxido (o cualquier otro mecanismo de agrupación) es que este último, el tamaño del cristal no cambia extremadamente con el espesor de la película. Para el crecimiento ion por ion, es probable que el crecimiento del cristal ocurra en núcleos ya presentes

en el sustrato, y por lo tanto el tamaño del cristal aumente con el incremento del depósito (Hodes, 2002).

En la Figura 6.1-2 se muestran los pasos para la formación de la película en el mecanismo de hidróxido (Hodes, 2002).

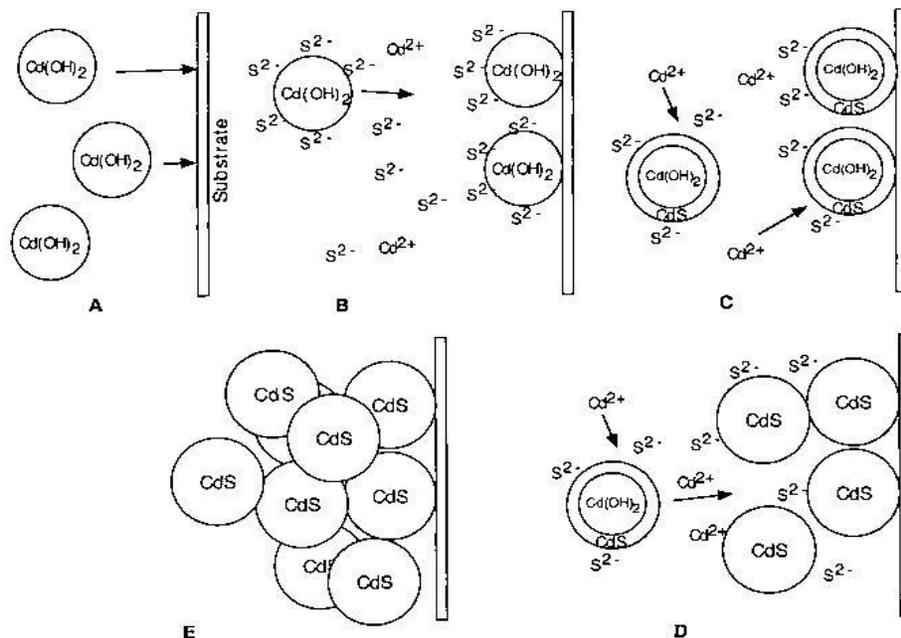


Figura 6.1-2 Esquema que muestra los pasos involucrados en el mecanismo hidróxido.
A: difusión de las partículas coloidales de hidróxido al sustrato, donde se adhieren **(B)** y reaccionan con iones S^{2-} (ambos generados homogéneamente en solución o catalizadas por la superficie de hidróxido). Esta reacción resulta en el intercambio de hidróxido por sulfuro, probablemente empezando en la superficie del coloide y procediendo al interior **(C)**. Esta reacción ocurrirá tanto en la superficie como en los coloides adsorbidos y en los dispersos en la solución. La reacción continuará (tanto como continúe el suministro de sulfuros) hasta que la mayoría de hidróxido sea transformado en sulfuro **(D)**; eventualmente las partículas primarias de CdS se adherirán a otra para formar una película agregada **(E)**; generalmente las partículas no adsorbidas se agregarán y precipitarán en la solución.

6.1.3 Mecanismo descomposición de complejos.

Los precursores de calcogenuros además de formar iones calcogenuros, también forman complejos con iones metálicos. Los procesos pueden dividirse de acuerdo a dos mecanismos básicos: la participación de iones libres de sulfuro (el

mecanismo comúnmente aceptado en muchos casos), y la descomposición de un complejo metal / calcógeno sin la formación de sulfuros libres. La formación de la película procederá de manera similar al mecanismo de hidróxido. En la figura 6.1-3 se muestra el crecimiento molécula por molécula (Hodes, 2002).

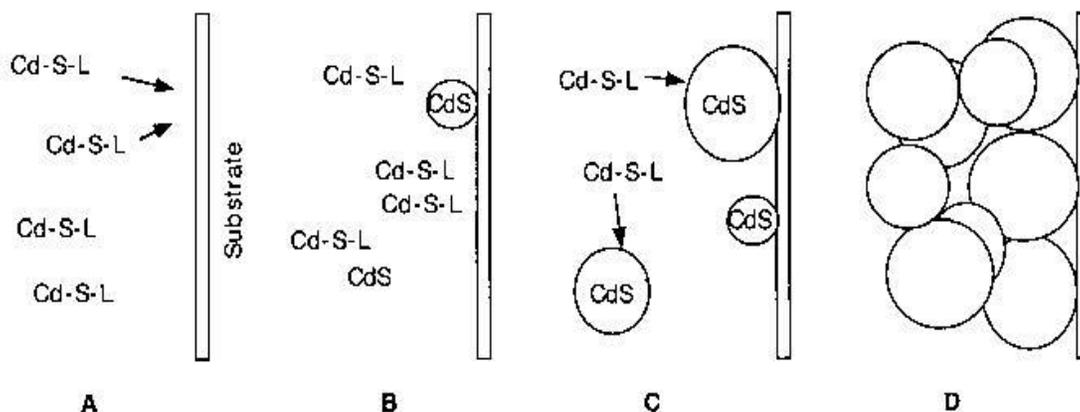


Figura 6.1-3 Esquema que ilustra los pasos probables en el mecanismo descomposición de complejos.

Los complejos (Cd-S-L , en donde L es un ligando, que puede ser un óxido o el ión OH^- , o parte de la formación de especies S^-) se descompone al CdS sobre el sustrato y en mayor o menor medida, lo hace homogéneamente en la solución (A, B). Los núcleos de CdS formados por adsorción y descomposición de más especies de complejos crecen (C) hasta que una película de cristales agregados se forma (D) de la misma manera que los dos mecanismos previos.

6.1.4 Cinética de crecimiento

La cinética puede variar ampliamente de un depósito a otro, los estudios de cinética en el crecimiento de películas por baño químico, muestran en la mayoría de los casos, un período de inducción al principio de los procesos, en donde no es claramente observable que ocurre en el crecimiento. Para el crecimiento ion por ion, el depósito comienza únicamente cuando la concentración de calcogenuros es suficientemente alta para permitir que ocurra la nucleación. Cuando el reactivo limitante es agotado, el crecimiento empezará a disminuir y finalmente se detendrá debido al agotamiento de los reactantes (Hodes, 2002).

Si se permite que la reacción proceda hasta la etapa de terminación, el espesor final de muchas películas de baño químico es típicamente de cientos de nanómetros, también se encuentran alrededor de una micra o más en algunos casos. Este espesor dependerá en gran medida de los parámetros de crecimiento (Hodes, 2002).

6.1.5 Sustrato

Las películas pueden ser depositadas mediante baño químico en cualquier superficie. Existen ciertas excepciones, como los sustratos que son inestables en solución o “sucios”. Sin embargo, una importante ventaja del baño químico es que la forma del sustrato no es generalmente importante, se pueden usar sustratos con forma irregular. La naturaleza del sustrato es importante a fin de obtener una película adherente, algunos sustratos tienen mayor adherencia que otros (Hodes, 2002).

Los óxidos (esto incluye vidrio, óxidos conductores como el óxido de estaño y óxido de indio dopado con estaño, son de hecho un poco reactivos en términos de sus propiedades de absorción. Esto es debido a la presencia de grupos hidroxilo en la superficie, con los cuales pueden formar enlaces de hidrogeno bastante fuertes (Hodes, 2002).

Los metales son buenos sustratos en general, ya sea porque los calcogenuros tienden a absorber fuertemente en los metales nobles o los no metales nobles son recubiertos con una capa de óxido (Hodes, 2002).

Una gran variedad de películas por baño químico han sido depositadas en diferentes polímeros, sometidos a varios tratamientos de activación (Hodes, 2002).

Al final, la adherencia de la película es una función de los parámetros de crecimiento (en contraste con la naturaleza del sustrato), generalmente no puede predecirse con fiabilidad y no hay sustituto para la experiencia experimental (Hodes, 2002).

6.1.6 Depósito de semiconductores específicos

Existen varios semiconductores que han sido depositados por la técnica de baño químico. Los grupos de semiconductores se pueden dividir de muchas maneras (Hodes, 2002):

- II–VI.
- IV–VI.
- Sulfuros y selenuros binarios.
- Óxidos, Otros semiconductores binarios y Se elemental.
- Compuestos ternarios.

6.1.6.1 *Compuestos II–VI*

Comprende el grupo más estudiado e incluye CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, HgS, HgSe y varias mezclas de estos compuestos (Hodes, 2002).

6.1.6.2 *Compuestos IV–VI*

La mayor parte de los estudios de estos compuestos, respecto a baño químico, se enfocan en PbS, seguido por PbSe, dadas sus propiedades fotoconductoras. Para un uso óptimo como fotoconductores, las películas depositadas, son tratadas bajo atmosferas de oxígeno (Hodes, 2002).

6.1.6.3 *Sulfuros y Selenuros Binarios*

Un amplio rango de sulfuros metálicos y selenuros han sido depositados por CBD. Los sulfuros de Bi, Cu y Ag; y Cu–Se han sido objeto de muchas investigaciones (Hodes, 2002).

6.1.6.4 *Óxidos, haluros y Se elemental*

- Óxidos.

Las películas son mayormente formadas por reacción de los iones hidrácido con una sal metálica. Mientras se esperaría que el producto sea un hidróxido en lugar de un óxido, en muchos casos repostados, los óxidos se forman directamente. Esto se debe probablemente a dos factores: Algunos de los iones metálicos usados

(Pb, Sn, Tl) no forman fácilmente hidróxidos simples; otros (Ag, Cu, Mn) son fácilmente oxidados incluso en soluciones acuosas (Hodes, 2002).

- Haluros.

Los haluros de plata, en particular AgI y AgBr, han sido depositados por hidrólisis de halogenoalcoholes (halo hidrinas) a iones libres de haluro en una solución de Ag^+ bajo condiciones ácidas. El tamaño de cristal en estas películas de haluros de plata es grande, comparado con la mayoría de las películas obtenidas por CBD, raramente menor que 100 nm y algunas veces tan grandes como una micra (Hodes, 2002).

- Se elemental.

Todos los semiconductores depositados mediante baño químico son compuestos semiconductores, la única excepción es el Se elemental. Este ha sido depositado a partir de soluciones de selenosulfato, la cual forma rápidamente Se si se acidifica. Mediante control de pH, esta reacción puede ser controlada, para permitir que el crecimiento de Se ocurra (Hodes, 2002).

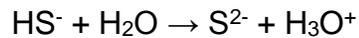
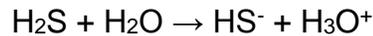
Como se ha mencionado anteriormente, la técnica de baño químico es utilizada para depositar diversos materiales, a través de los diferentes procesos de formación. A continuación se describen las posibles reacciones, que tuvieron lugar en la formación del compuesto, para cada una de las soluciones que se utilizaron como agente acomplejante en este proyecto.

Para el depósito de películas de In_2S_3 se requiere preparar soluciones acuosas de tricloruro de indio (InCl_3) y tioacetamida (CH_3CSNH_2), los cuales son empleadas como fuentes de indio y azufre, respectivamente. Además, se sabe que la descomposición de la tioacetamida se da a valores bajos de pH, es decir en soluciones ligeramente ácidas ($\text{pH} > 2$). Para obtener un pH de 2 se puede agregar algún ácido, tal como ácido acético. La descomposición de la tioacetamida en un medio líquido (Puspitasari et al., 2008) la describe como:

$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{SH})\text{NH}$; en presencia del ácido acético:

$\text{CH}_3\text{C}(\text{SH})\text{NH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{H}_2\text{S}^+)\text{NH}$; este compuesto intermedio se disocia para dar H_2S :

$\text{CH}_3\text{C}(\text{H}_2\text{S}^+)\text{NH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CNH}^+ + \text{H}_2\text{S}$; en un medio acuoso el H_2S se disocia como:

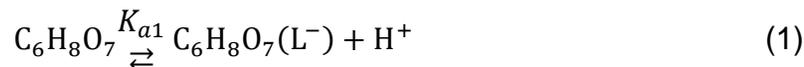


Entonces al agregar una solución que contiene iones de indio el mecanismo ion-por-ion ocurre:



Para el caso de ácido cítrico, (Gao et al., 2012) describe el mecanismo de formación, de la siguiente manera:

Equilibrio iónico del agente acomplejante en agua:



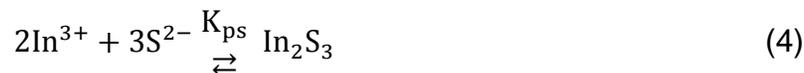
Formación / disociación de los complejos metal–ligando InL_3 .



Hidrolisis de la fuente de calcogenuros;



Formación de la película de In_2S_3 .



En donde K_a es la constante de ácida, K_w indica la constante de disolución del agua y K_{ps} indica el producto o constante de solubilidad.

6.2 Mediciones y análisis

6.2.1 Microscopia electrónica de Transmisión.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM), es una herramienta central para una caracterización completa a nano escala, de materiales y dispositivos. Los microscopios electrónicos de transmisión vienen en una amplia variedad: HRTEM, HVEM, IVEM, STEM y AEM (Williams and Carter, 2009).

Los materiales que han sido examinados son metales, aleaciones, cerámicos, polímeros, semiconductores y mezclas de estos materiales. Mediante esta herramienta se tiene la habilidad de entender y controlar a escala de 1 a 100 nanómetros (Williams and Carter, 2009).

Un microscopio se define como un instrumento para magnificar objetos que son muy pequeños para distinguirlos a simple vista. La distancia más pequeña entre dos puntos que podemos distinguir con el ojo es entre 0.1 – 0.2 mm. Esta distancia es la resolución o más adecuadamente el poder de resolución de nuestros ojos. Ningún instrumento que pueda mostrar imágenes, revela detalles más finos que 0.1 mm (Williams and Carter, 2009)

Una parte integral de cualquier microscopio electrónico es una pantalla de visualización, que muestra la intensidad de electrones como intensidad de luz, la cual se puede observar primero y después se graba fotográficamente o se almacena digitalmente (Williams and Carter, 2009).

Los electrones son un tipo de radiación ionizante, que es el término general que se le da a la radiación capaz de eliminar los electrones de las capas internas, fuertemente unidos desde el campo de atracción del núcleo mediante la

transferencia de parte de esta energía a los átomos individuales en la muestra (Williams and Carter, 2009).

El término profundidad de campo de un microscopio es una medida de la cantidad de un objeto que se está buscando permanece en foco al mismo tiempo. El término profundidad de foco se refiere a la distancia sobre la cual la imagen puede moverse con respecto al objeto y todavía permanecen en enfoque (Williams and Carter, 2009).

La difracción de electrones es una parte indispensable de un TEM y es podría decirse, el aspecto más útil para la ciencia de materiales y nanotecnología, en la estructura cristalina que es una característica esencial cuando se trata de controlar propiedades (Williams and Carter, 2009).

Un TEM puede producir imágenes de resolución atómica, puede generar una variedad de señales que informan acerca de la cristalografía y composición química de tu muestra (Williams and Carter, 2009).

La muestra debe ser delgada si se quiere obtener cualquier información usando electrones de transmisión en el TEM. “Delgado” es un término relativo, pero en este contexto significa electrones transparentes. Para una muestra que sea transparente a los electrones, tiene que ser lo suficientemente delgada como para transmitir suficientes electrones de tal manera que la cantidad suficiente caiga en la pantalla o plato fotográfico para dar una imagen interpretable en un tiempo razonable. Muestras menores a 100 nm deben usarse siempre que sea posible (Williams and Carter, 2009).

6.2.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica óptica no destructiva, basada en la dispersión inelástica de fotones con excitaciones vibratorias elementales en el material. Es una herramienta analítica para la evaluación química y cristalina de las películas (Abou-Ras et al., 2011)

Al incidir un haz de luz sobre un medio material ocurren varios fenómenos fáciles de observar a simple vista. No obstante, cuando la luz atraviesa un medio material, ocurren otros fenómenos no siempre fáciles de observar a simple vista. En los fenómenos llamados de dispersión, una pequeña fracción de la luz, mediante interacción con el medio, abandona su trayectoria primitiva y se dispersa en todas las direcciones (Tobergte and Curtis, 1988).

Cabe esperar que algunos de estos choques sean elásticos y que en otros, por el contrario, haya transferencia (ganancia o pérdida) de energía, es decir sean choques inelásticos. De acuerdo a este razonamiento, al observar la luz dispersada por la muestra, una fracción conservará la frecuencia de la luz incidente (dispersión elástica o Rayleigh) y otra tendrá diferente frecuencia (dispersión Raman, inelástica), bien por haber cedido energía al medio (dispersión Stokes) o por haber tomado energía de él (dispersión antistokes) (Tobergte and Curtis, 1988).

La dispersión Raman brinda información espectral sobre el medio material que la produce y su análisis. A diferencia de las espectroscopias de absorción, en este caso no es necesario que la radiación incidente sea resonante con el medio, es decir, que su energía coincida con alguna diferencia de energía entre niveles del mismo (Tobergte and Curtis, 1988).

Cuando se usa la Espectroscopia Raman, un haz monocromático intenso de radiación electromagnética es centrado en la muestra y la intensidad de la radiación dispersa es medida en función de su longitud de onda, Figura 6.2-1. Usualmente en un espectro Raman la intensidad es trazada como una función del número de onda Raman, expresado en cm^{-1} , el cual está relacionado a la diferencia en la frecuencia entre la luz dispersa y la radiación electromagnética incidente (Vandenabeele, 2013).

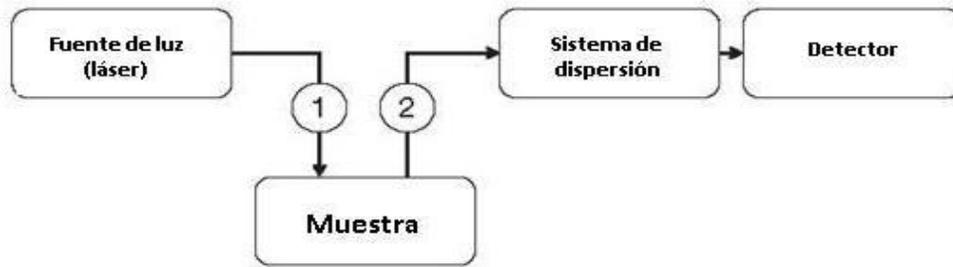


Figura 6.2-1 Diagrama general de un espectrómetro Raman. 1 Óptica para enfocar el rayo láser en la muestra; 2 Óptica de captación para la radiación dispersa.

La posición de la banda Raman en un espectro es determinada por dos factores: la masa reducida de los átomos y la constante de fuerza del enlace (Abou-Ras et al., 2011). El medio químico no influye en la masa reducida, sin embargo si lo hace en la constante de fuerza del enlace químico. Un medio químico diferente puede causar un corrimiento en la banda de posición Raman. Si cada uno de estos enlaces presentes en el volumen medido de la muestra no tiene el mismo medio químico, puede existir una gama ligeramente diferente de constantes de fuerza, que pueden causar consecuentemente un ensanchamiento de bandas. Esto explica claramente porque la banda Raman de un material amorfo es más ancho que la de un material cristalino (Vandenabeele, 2013).

Existen dos tipos importantes de espectrómetros en el mercado, los espectrómetros dispersivos que usan una rejilla para la separación de la luz en sus componentes; y los espectrómetros Raman de transformada de Fourier, los cuales usan un interferómetro de Michelson; tal como lo muestra la Figura 6.2-2 (Vandenabeele, 2013).

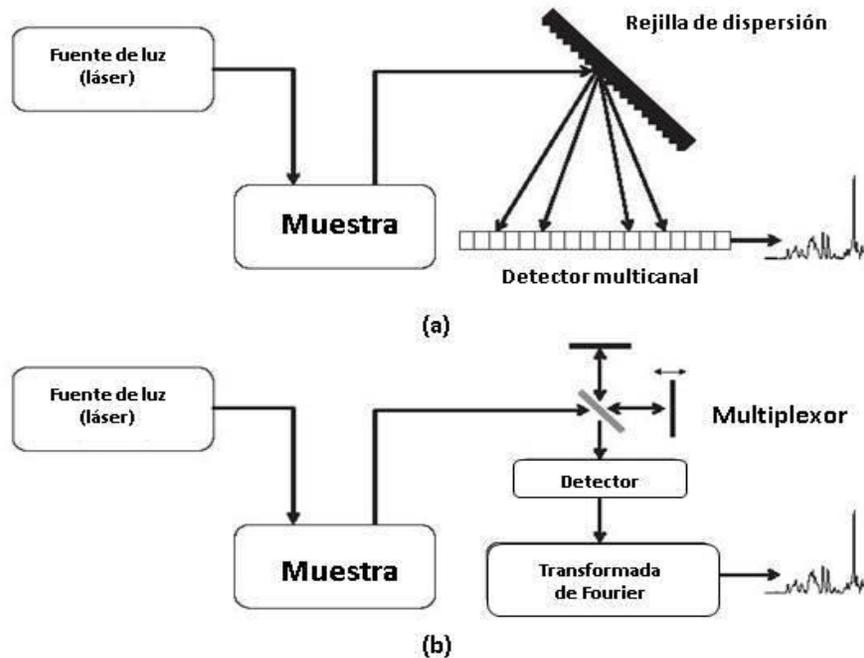


Figura 6.2-2 Diagrama general de un espectrómetro Raman (a) y un espectrómetro Raman de transformada de Fourier (b).

Un láser es una fuente intensa de luz monocromática que puede ser usada para la espectroscopia Raman. Existen algunas características importantes de un láser que lo hace conveniente para este propósito (Vandenabeele, 2013):

- Ser intensos.
- Ser monocromáticos.
- Tener una divergencia pequeña.
- Estar polarizados.
- Ser fuentes de luz coherente.

Los espectrómetros Raman que usan láseres con una longitud de onda más pequeña que 750 nm son los instrumentos Raman dispersivos, mientras que los espectrómetros de Transformada de Fourier utilizan longitudes de onda más largas. En la práctica, los láseres para espectroscopia Raman son usados con longitudes de onda en el intervalo del UV (<200 nm) hasta el infrarrojo cercano (1064 nm). En la Tabla 6.2-1 se mencionan de manera resumida las longitudes de onda de los láseres más frecuentemente usados (Vandenabeele, 2013).

Tabla 6.2-1 Láseres comúnmente usados para Espectroscopia Raman

| Tipo de láser | Longitud de onda usada frecuentemente en espectroscopia Raman (nm) |
|-------------------------|--|
| HeNe | 632.8 |
| Kr+ | 413.1, 647.1 |
| Ar+ | 488.0, 514.5 |
| Diodo | 660 – 880 |
| Nd:YAG | 1064 |
| Nd:YAG doble frecuencia | 532 |

La interpretación de moléculas inorgánicas algunas veces puede estar obstaculizada por la aparición de un cambio del espectro, dependiendo de la orientación del cristal. El número de enlaces observados depende de la simetría del ion, sin embargo, la simetría de los huecos puede influenciar en esta. La posición de la banda Raman no es sólo dependiente de los átomos constituidos, también del contraíón o la presencia de cristales de agua puede causar serios cambios (Vandenabeele, 2013).

6.2.3 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Un microscopio electrónico usa un haz de electrones para producir una imagen aumentada de la muestra. Los tres principales microscopios electrónicos son: Barrido, transmisión y emisión (Schroder, 2006).

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), por sus siglas en inglés, provee imágenes mediante un haz incidente de electrones, que se asemejan de manera significativa a lo que la fisiología del ojo y el cerebro esperan (Brandon and Kaplan, 2008).

Con el microscopio electrónico de barrido equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos – X (EDS), por sus siglas en inglés, se puede obtener un análisis cualitativo o incluso semicuantitativo de una muestra en corto plazo. Son fácilmente detectables los elementos presentes en abundancia de uno por ciento en

peso e incluso menos. (Severin, 2004). Un SEM consiste en un cañón de electrones, un sistema de lentes, bobinas de barrido, un colector de electrones y un tubo de rayos catódicos; Figura 6.2-3 (Schroder, 2006).

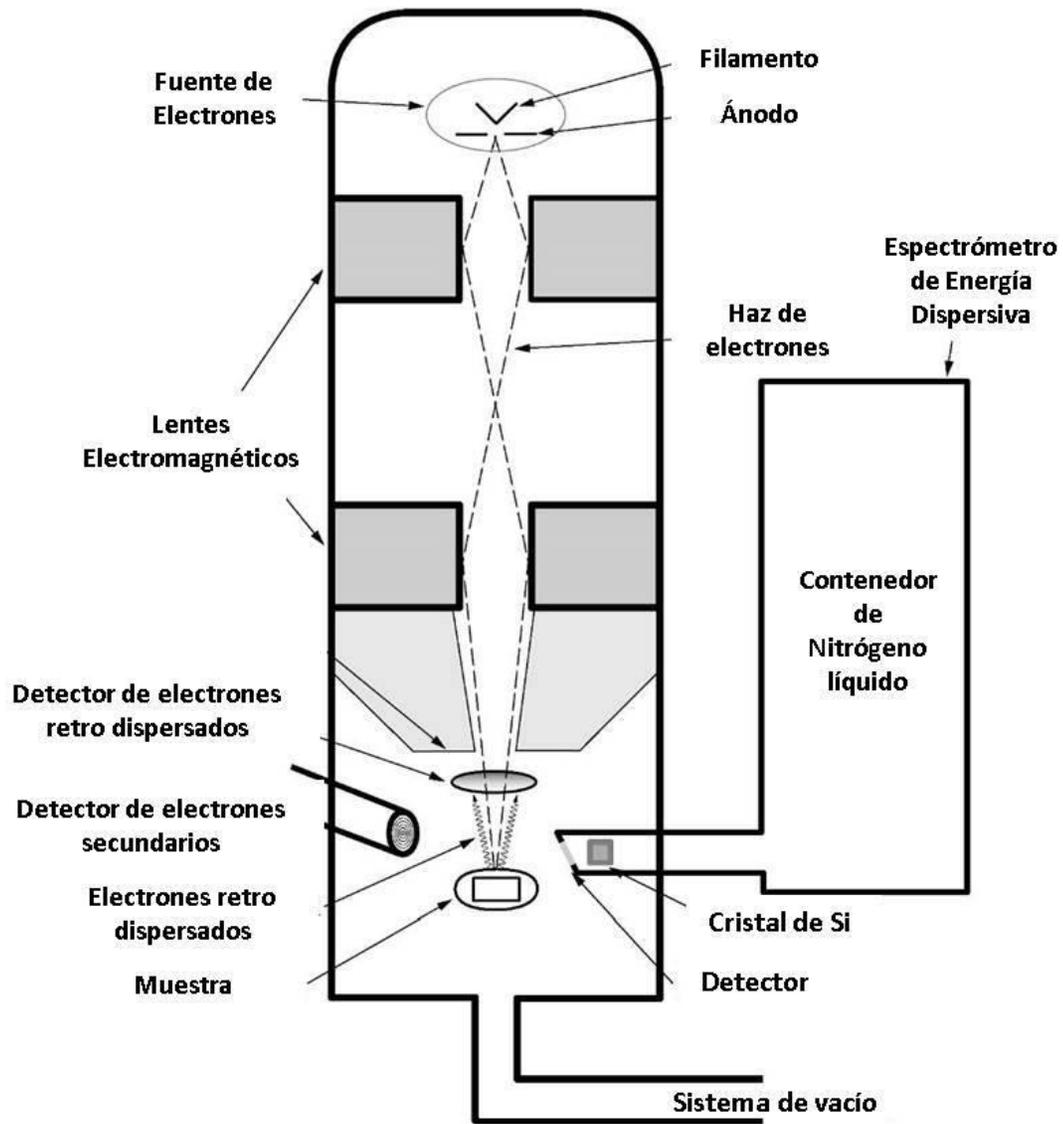


Figura 6.2-3 Microscopio Electrónico de Barrido, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de Rayos – X.

En un SEM la muestra es bombardeada con electrones. Un haz es formado a partir de los electrones que son producidos en una fuente de electrones, como el

filamento de tungsteno, acelerado a través de un potencial de 2 a 30 o más kilovoltios (kV) y enfocado en un punto fino mediante una serie de lentes electromagnéticas. El potencial que acelera los electrones es conocido como voltaje de aceleración y permanece constante. Todos los electrones en el haz tienen aproximadamente la misma energía e igual al voltaje de aceleración. Típicamente se usan voltajes de aceleración de 15 a 25 kV (Severin, 2004).

La mayoría de los sistemas de señal de detección del microscopio electrónico de barrido son construidos dentro de la columna. Los detectores de señal más comunes incluyen los de electrones de alta energía (retrodispersados), electrones de baja energía (secundarios), rayos – X excitados (característicos), entre otras señales, Figura 6.2-4. En la espectroscopia de energía dispersiva, los fotones excitados son colectados como función de su energía y del espectro de la energía dependiente, la foto intensidad es analizada para determinar la composición química de la región de la muestra excitada bajo el haz de electrones. Los detectores EDS colectan los rayos – X excitados simultáneamente en un intervalo amplio de energía y son por lo tanto, altamente eficientes. Sin embargo, tienen una resolución de energía restringida, que en algunas ocasiones puede resultar en un traslapeo inaceptable de los picos característicos en la señal de rayos – X generada por diferentes componentes químicos de la muestra (Brandon and Kaplan, 2008).

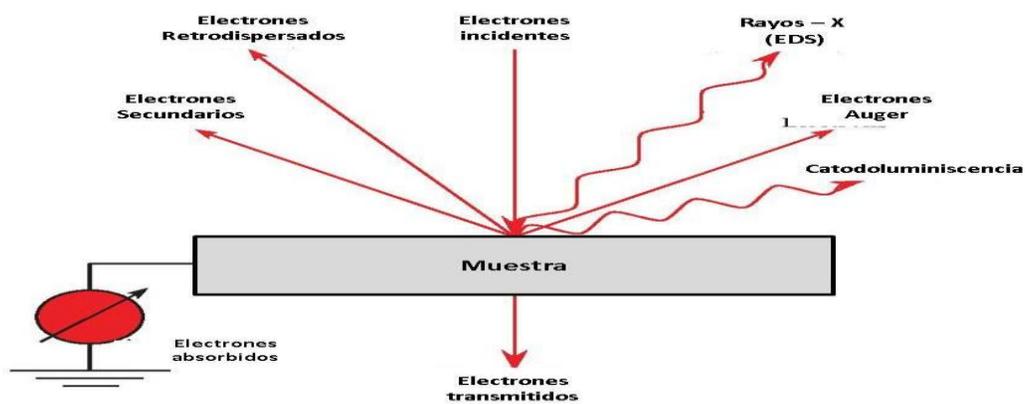


Figura 6.2-4 Dibujo esquemático del barrido del haz incidente de electrones en una muestra sólida, se muestran algunas de las señales generadas, las cuales pueden ser empleadas para caracterizar la microestructura.

El haz de electrones interactúa con la muestra de distintas formas. Dos tipos de interacciones inelásticas son las más importantes para la generación de rayos – X. En el primer tipo de interacción el haz de electrones simplemente desacelera a medida que pasan los átomos en la muestra. Como los electrones son frenados, pierden parte o toda su energía. Dicha energía es cedida como un fotón con energía equivalente a la que se perdió durante las desaceleraciones y puede variar entre 0 keV hasta la energía de aceleración de voltaje del haz de electrones. La mayoría de estos fotones caen en el intervalo de energía entre 100 eV y 1000 keV (Severin, 2004).

6.2.4 Espectroscopia UV-Vis

Las diferentes espectroscopias están fundamentadas en fenómenos básicos: absorción, reflexión, emisión o dispersión de la materia por radiación en un selectivo intervalo de frecuencias, bajo ciertas condiciones (García-Solé et al., 2005).

La radiación ultravioleta o visible es comúnmente requerida para producir estados electrónicos excitados de las moléculas. La muestra es sometida a un haz de radiación y la energía transmitida es detectada como una función de la frecuencia (Wold and Dwight, 1993).

La espectroscopia de emisión se limita en gran medida a las regiones del ultravioleta y del visible, en donde los espectros se pueden producir en un arco o descarga por excitación láser. La espectroscopia de absorción es, generalmente hablando, una técnica más frecuentemente usada en todas las regiones del espectro (Hollas, 2004).

La espectroscopia de absorción en la región del ultravioleta (UV) y visible (VIS), está caracterizada por la información de la Figura 6.2-5; dicha espectroscopia ocupa sólo una muy estrecha frecuencia o región de número de onda. Sin embargo, este intervalo es de extrema importancia, dado que las diferencias de energía corresponden a los estados electrónicos de átomos y moléculas. Además, en la

región espectral visible, las interacciones entre materia y radiación electromagnética se manifiestan como color (Perkampus, 1992).

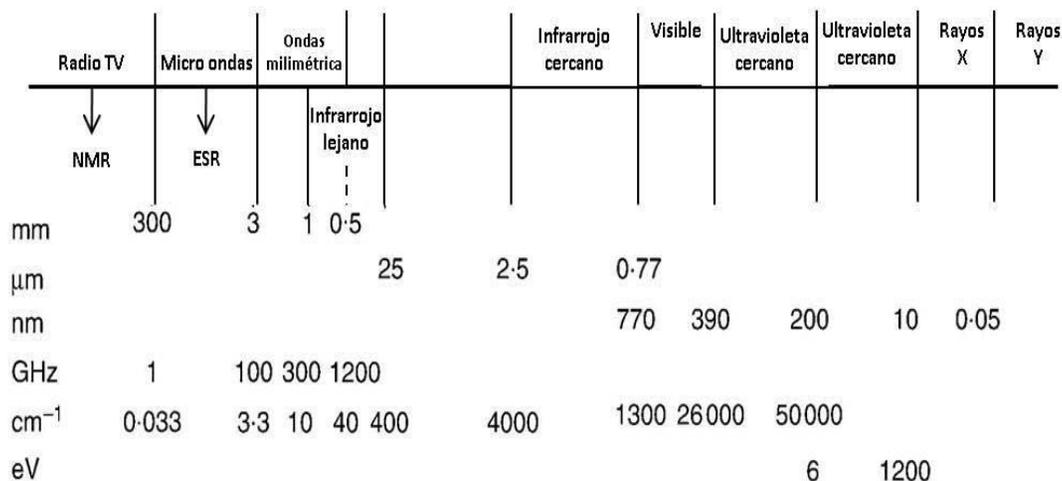


Figura 6.2-5 Regiones del espectro electromagnético.

Generalmente, la región de longitud de onda de 350 a 700 nm, es definida como la región visible del espectro. La radiación ultravioleta es comúnmente definida dentro de las longitudes de onda de 200 a 350 nm (Ahuja and Diehl, 2006).

La absorbancia es definida como:

$$A = -\log T = (\%T/100)$$

La ley de Lambert – Beer asume que la radiación electromagnética absorbida es monocromática (Ahuja and Diehl, 2006).

Todos los espectrómetros tiene las siguientes unidades básicas: Una fuente de radiación electromagnética, un dispositivo de dispersión, portamuestras, dispositivos ópticos de enfoque y colimación, dispositivo de detección y lector de datos o sistema de almacenamiento (Ahuja and Diehl, 2006).

6.2.5 Efecto Hall

La técnica de mediciones de efecto Hall ha sido ampliamente usada en la caracterización de materiales conductores, ya que determina la resistividad, densidad de portadores, tipo de portadores y la movilidad (Schroder, 2006).

La teoría Hall, predice el coeficiente Hall R_H

$$R_H = \frac{r(p - b^2n)}{q(p + bn)^2}$$

Donde $b = \mu_n/\mu_p$ y r es el factor de dispersión, el cual tiene un valor entre 1 y 2, dependiendo del mecanismo de dispersión en el semiconductor. Este factor está también en función del campo magnético y la temperatura. El factor de dispersión puede determinarse midiendo R_H en el límite superior del campo magnético ($r \rightarrow 1$).

El coeficiente Hall es determinado experimentalmente como:

$$R_H = \frac{tV_H}{BI}$$

Donde t es el espesor de la muestra, V_H es el voltaje Hall, I la corriente y B el campo magnético (Schroder, 2006).

Hall encontró que al campo magnético de un conductor, se aplica un flujo de corriente en dirección perpendicular; produciendo un campo eléctrico transversal al campo magnético y a la corriente como se observa en la Figura 6.2-6. La intensidad de corriente I fluye en la dirección-x indicada por los huecos y un campo magnético se aplica en la dirección-z (Schroder, 2006).

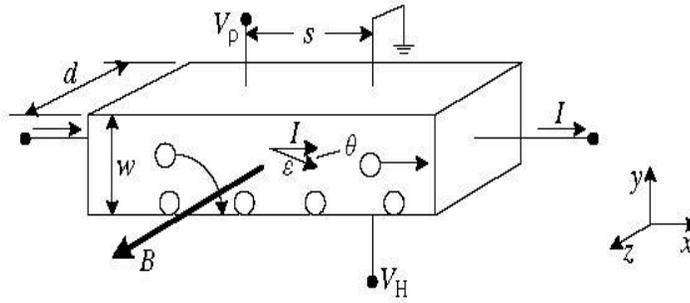


Figura 6.2-6 Figura esquemática de efecto Hall en una muestra tipo-p.

6.2.6 Resistividad por técnica de cuatro puntas

La resistividad ρ de un semiconductor es importante para los dispositivos semiconductores, porque contribuye a la resistencia de los dispositivos, la capacitancia y otros parámetros (Schroder, 2006).

La resistividad depende de los electrones libres y densidad de huecos n y p , y movilidades de electrones y huecos μ_n y μ_p de acuerdo a la relación (Schroder, 2006).

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)}$$

ρ puede ser calculada a partir de la medición de densidad de portadores y movilidades. Para materiales extrínsecos en donde la densidad de portadores mayoritarios es mucho mayor a la densidad de portadores minoritarios, es generalmente suficiente saber la densidad y movilidad de portadores mayoritario (Schroder, 2006).

La técnica de cuatro puntas es comúnmente usada para medir la resistividad de un semiconductor. Es una medición absoluta sin recursos de calibración; y es usada en algunas ocasiones para proveer estándares para otras medidas de resistividad (Schroder, 2006).

En la técnica de cuatro puntas, la corriente es transmitida a través de dos puntos; mientras que el voltaje es medido con dos contactos adicionales; tal como se muestra en la Figura 6.2-7 (Schroder, 2006).

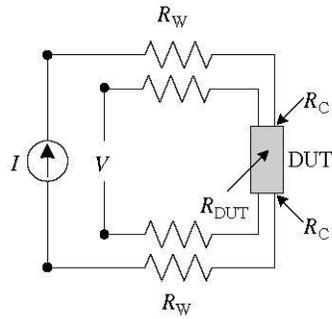


Figura 6.2-7 Arreglo de cuatro puntas para mediciones de resistencia.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas de sulfuro de indio (In_2S_3) depositadas a distintas temperaturas. Como se ha mencionado anteriormente, se experimentó con dos tipos de ácidos como solución acomplejante. Para efectos prácticos, primero se muestran los resultados para ácido acético y posteriormente para ácido cítrico.

7.1 Películas de In_2S_3 , utilizando ácido acético como solución acomplejante

Se depositaron películas a 60 °C, 70 °C, 80 °C y 90 °C, experimentando con depósito sencillo y doble, respectivamente. Al hablar de un doble depósito, se hace referencia a la repetición del depósito a las mismas condiciones bajo las que se realizó el primero.

7.1.1 Caracterización estructural.

Utilizando el microscopio electrónico de transmisión (TEM), se observaron los planos de difracción presentes en las películas In_2S_3 depositadas por baño químico. En la figura 7.1-1, se presentan los planos de difracción (0 0 12), (2 0 8), (2 1 13) y (1 0 15) de una muestra crecida a 60°C a un tiempo de 120 minutos; correspondientes a la fase ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$).

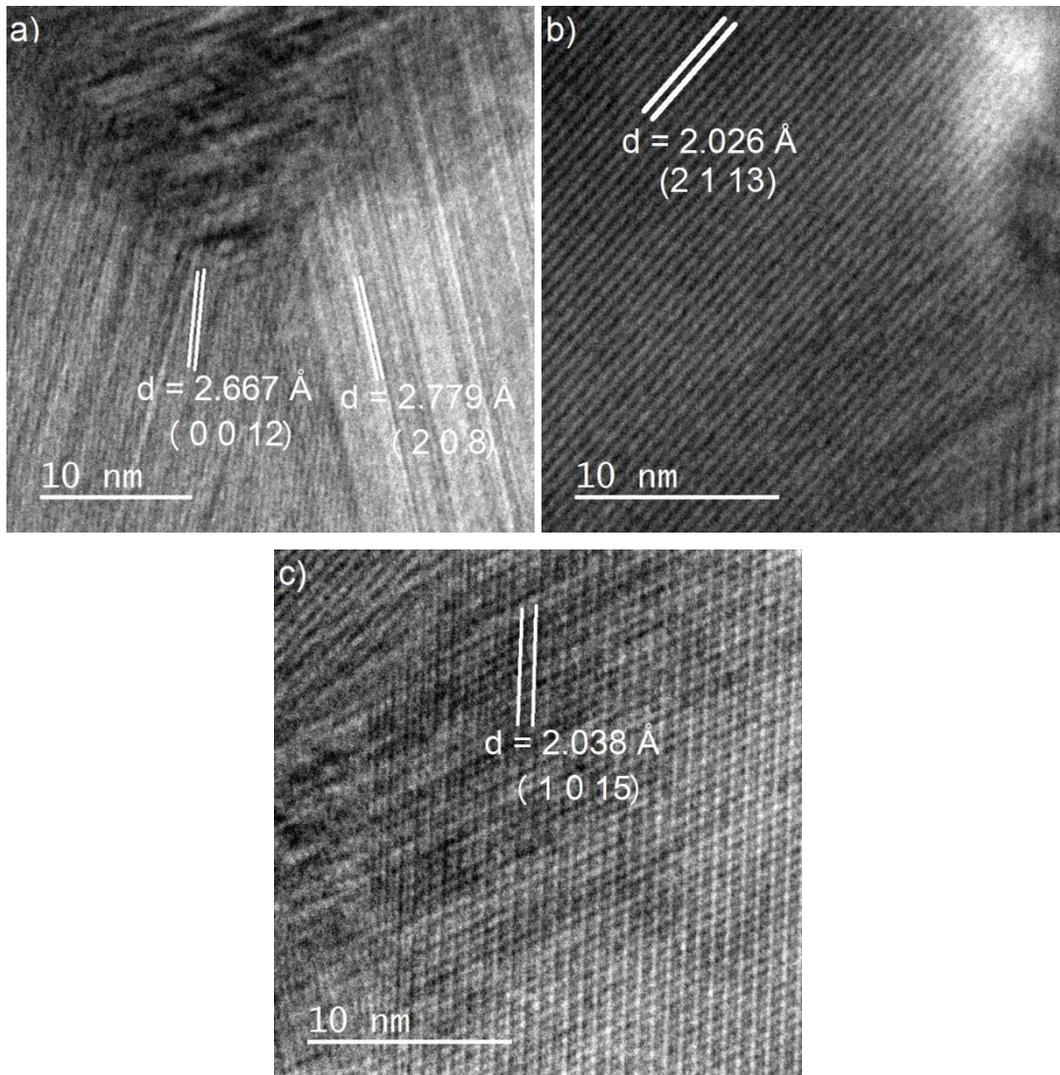


Figura 7.1-1 Planos de difracción de películas sintetizadas a 60 °C, 120 minutos de tiempo de depósito para a) 2.667 Å y 2.779 Å; b) 2.026 Å; c) 2.038 Å.

Realizando un doble depósito a 60 °C se obtuvieron los planos de difracción (2 0 6), (1 0 9), (2 0 8) y (0 0 12) de la fase (β - In_2S_3); como lo muestra la Figura 7.1-2.

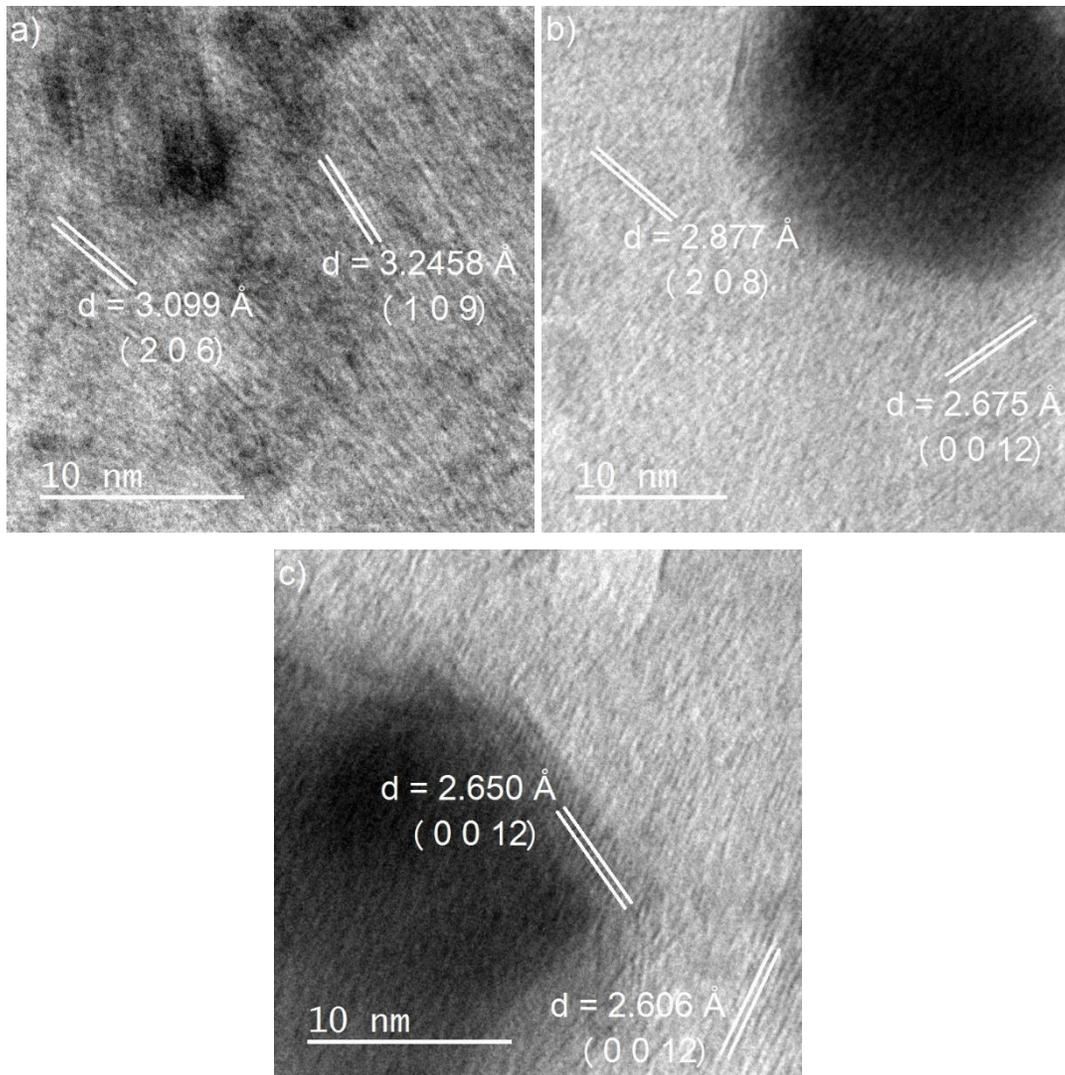


Figura 7.1-2 Planos preferenciales de película de sulfuro de indio a 60 °C, 120 minutos y doble depósito. a) 3.099 Å y 3.245 Å; b) 2.877 Å y 2.675 Å; c) 2.650 Å y 2.606 Å.

Para películas obtenidas a 70 °C, los planos de difracción son (2 0 4), para depósito sencillo correspondientes a la fase (β - In_2S_3), Figura 7.1-3.

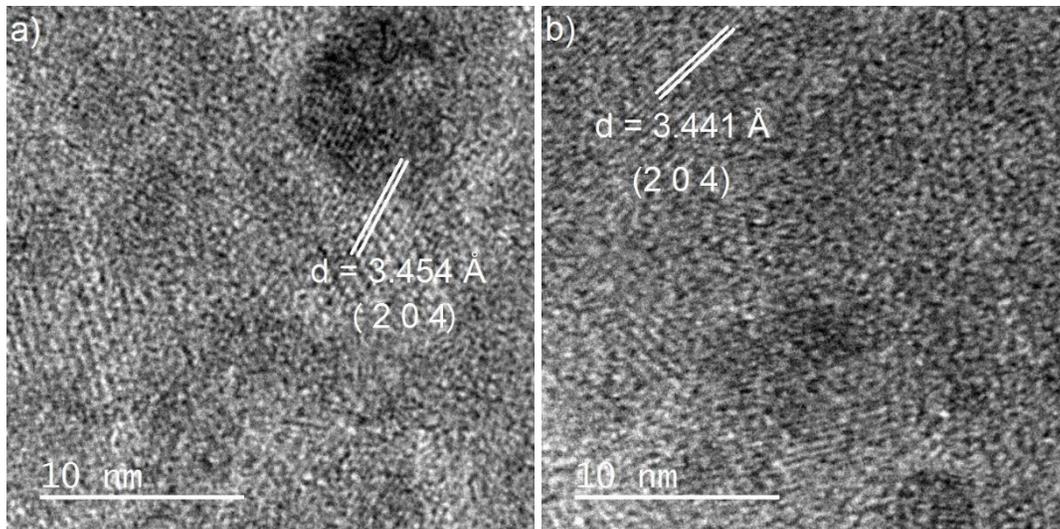


Figura 7.1-3 Planos de difracción de película de sulfuro de indio a 70 °C y 120 minutos. a) 3.454 Å; b) 3.441 Å.

Los planos de difracción (2 1 5), (2 0 4), (1 0 9), (2 1 13), (2 2 12) y (3 1 6) de la fase (β - In_2S_3) se muestran en la Figura 7.1-4 que corresponden a un doble depósito a 70 °C.

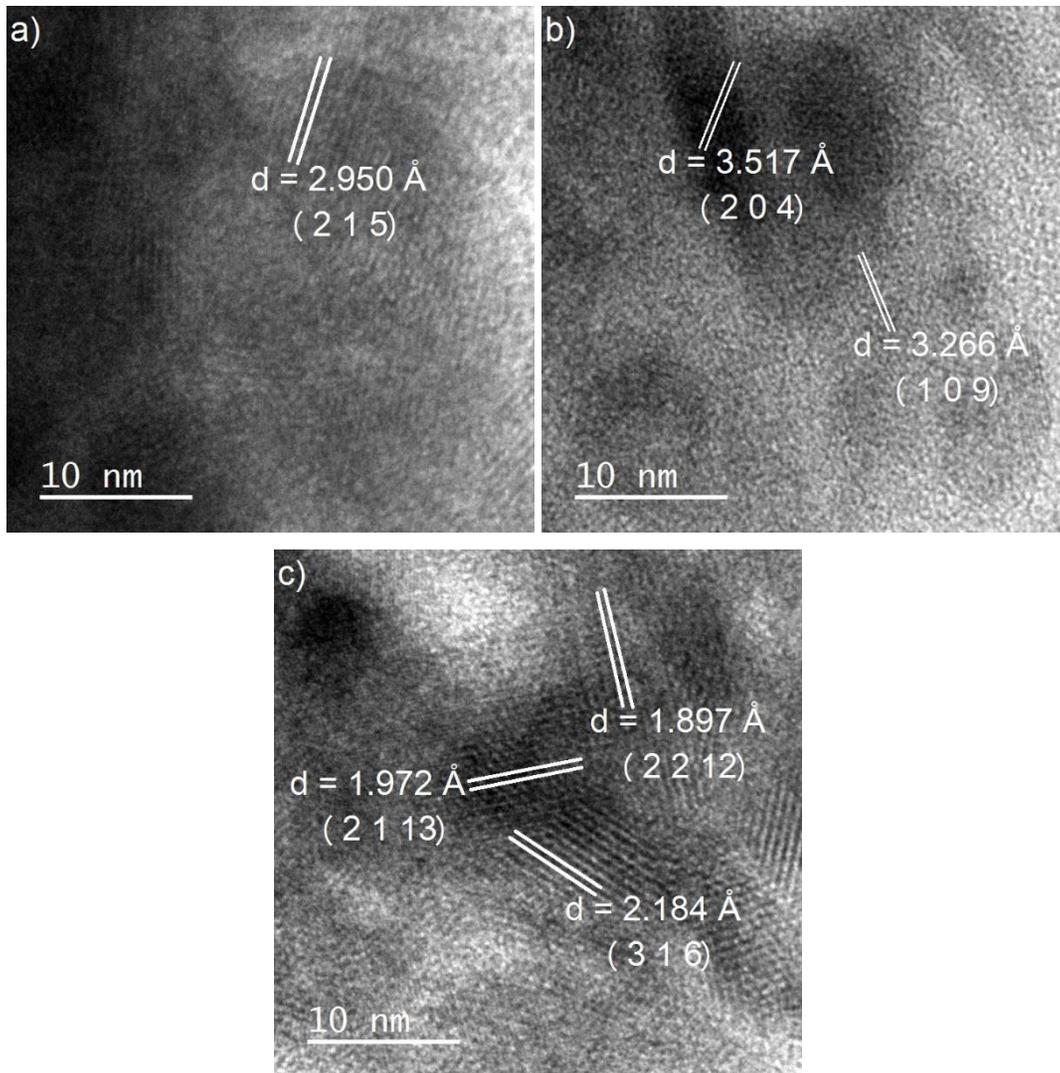


Figura 7.1-4 Planos de difracción de película de sulfuro de indio a 70 °C, 120 minutos y doble depósito. a) 2.950 Å; b) 3.517 Å y 3.266 Å; c) 1.972 Å; 1.897 Å y 2.184 Å.

En la Figura 7.1-5 se observan los planos de difracción (2 1 5) y (2 1 1) que corresponden a la fase (β - In_2S_3) de un depósito sencillo a 80°C.

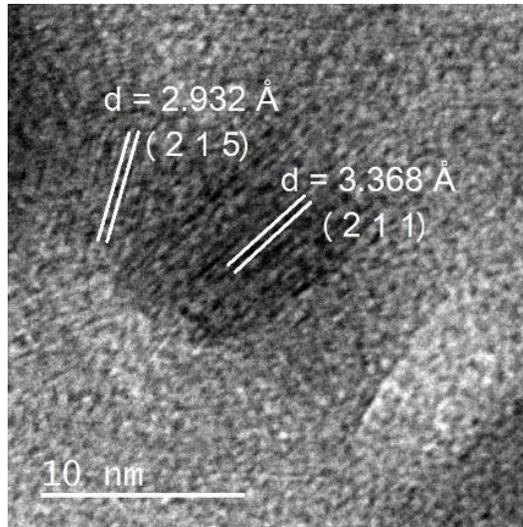


Figura 7.1-5 Planos de difracción de película de sulfuro de indio a 80 °C y 120 minutos para una distancia interplanar de 2.932 Å y 3.368 Å.

La Figura 7.1-6 corresponde a los planos de difracción, de una muestra obtenida a 80 °C con un doble depósito, los cuales son (3 0 1), (0 0 12), (2 1 7) y (3 1 6) pertenecientes a la fase (β - In_2S_3).

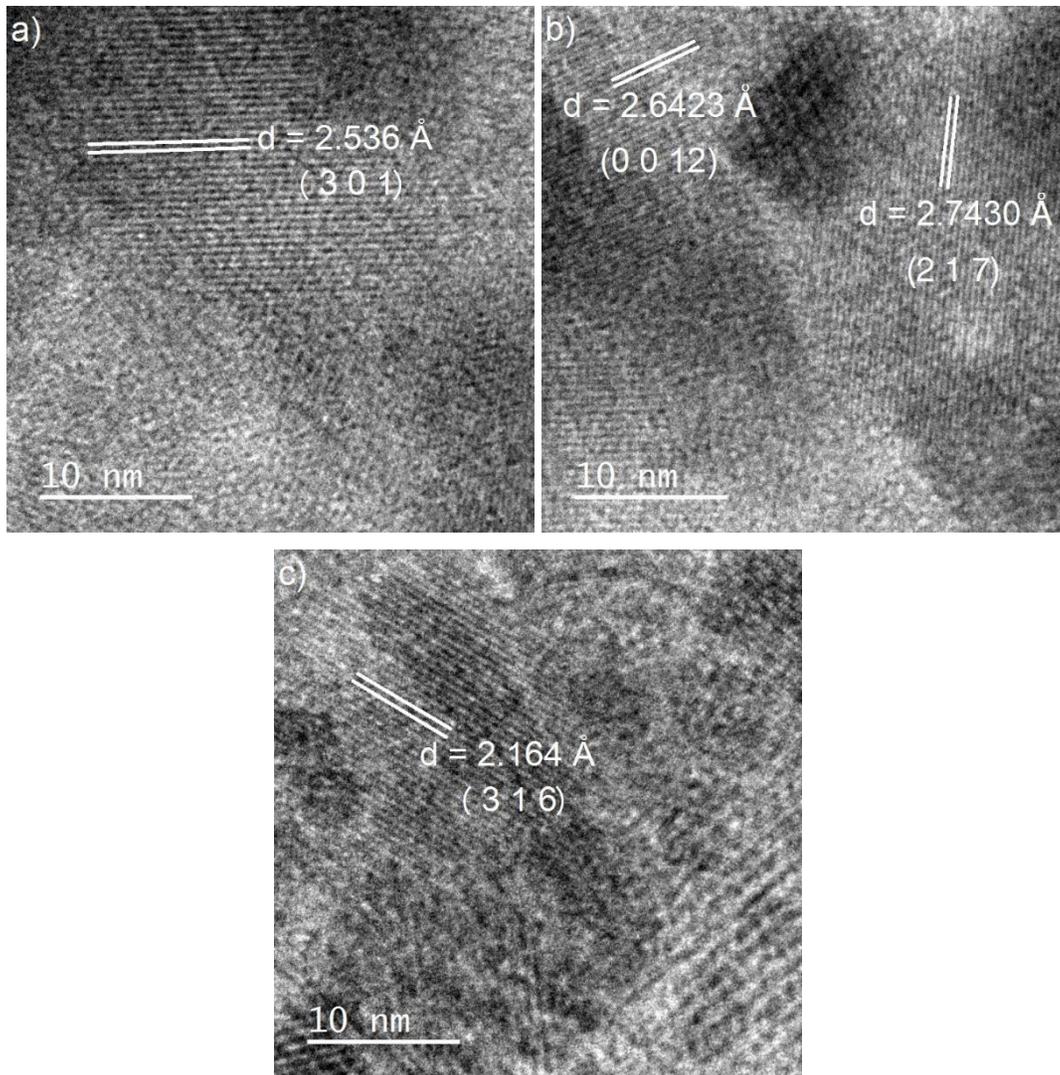


Figura 7.1-6 Planos de difracción de película de sulfuro de indio a 80 °C, 120 minutos y doble depósito. a) 2.536 Å; b) 2.642 Å y 2.743 Å; c) 2.164 Å.

Por último, en las Figuras 7.1-7 y 7.1-8 se observan los planos de difracción tomados de la distancia interplanar de películas con temperatura de crecimiento de 90 °C. (2 2 12) y (1 0 17) para películas con un depósito y (1 0 1) con doble baño, respectivamente, todas correspondientes a la fase (β - In_2S_3).

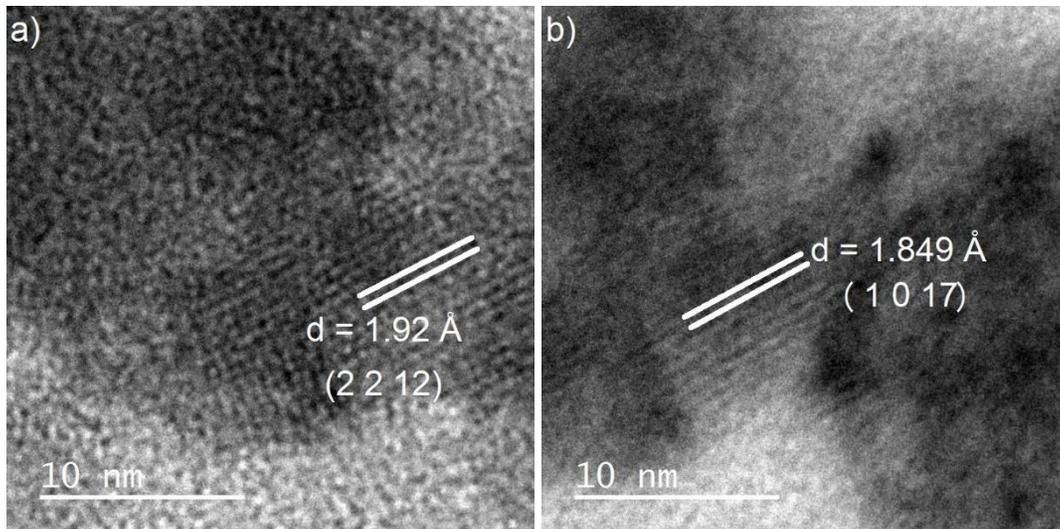


Figura 7.1-7 Planos de difracción de película de sulfuro de indio a 90 °C y 120 minutos con depósito sencillo. a) 1.92 Å; b) 1.849 Å.

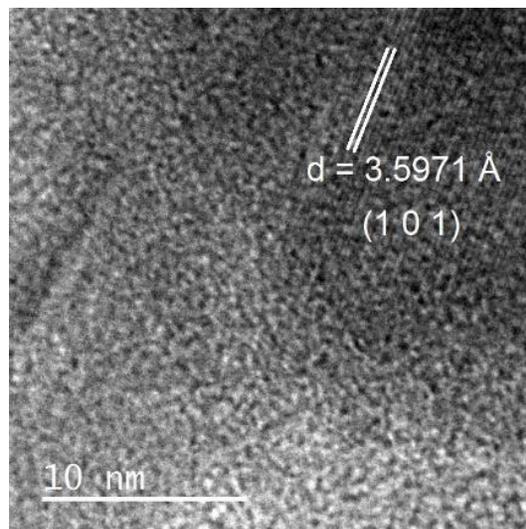


Figura 7.1-8 Planos de difracción de película de sulfuro de indio a 90 °C, 120 minutos y doble depósito para una distancia interplanar de 3.597 Å.

En la Tabla 7.1-1 se muestran los planos correspondientes a las fases tetragonal ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) y cúbica del material ($\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$), determinadas a partir de la distancia interplanar para depósitos sencillo y doble a distintas temperaturas; se indican los planos de ambas fases, dado que se puede tener presente cualquiera de las dos fases del material. De acuerdo a los planos de difracción obtenidos se

observa que se tiene un material policristalino. Las películas con doble depósito muestran una mayor cantidad de planos.

Tabla 7.1-1 Determinación de los planos de difracción correspondientes a las películas de In_2S_3 a distintas temperaturas a partir de la distancia interplanar.

| Temperatura (°C) | Tipo de depósito | Tiempo de crecimiento (min) | Distancia interplanar (Å) | Planos de difracción | |
|------------------|------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------|-------------|
| | | | | Fase tetragonal | Fase cúbica |
| 60 | Sencillo | 120 | 2.026 | (2 1 13) | (5 1 1) |
| | | | 2.779 | (2 0 8) | (2 0 0) |
| | | | 2.667 | (0 0 12) | (2 0 0) |
| | | | 2.867 | (2 0 8) | (4 0 0) |
| | | | 2.038 | (1 0 15) | (2 0 6) |
| | Doble | 120 | 3.245 | (1 0 9) | (2 0 6) |
| | | | 3.099 | (2 0 6) | (2 0 6) |
| | | | 2.877 | (2 0 8) | (2 0 6) |
| | | | 2.675 | (0 0 12) | (2 0 6) |
| | | | 2.606 | (0 0 12) | (5 1 1) |
| 70 | Sencillo | 120 | 3.454 | (2 0 4) | (3 0 0) |
| | | | 3.441 | (2 0 4) | (3 0 0) |
| | Doble | 120 | 2.950 | (2 1 5) | (2 2 2) |
| | | | 3.266 | (1 0 9) | (3 1 1) |
| | | | 3.517 | (2 0 4) | (3 0 0) |
| | | | 1.897 | (2 2 12) | (4 4 0) |
| | | | 2.184 | (3 1 6) | (4 4 2) |
| | | | 1.972 | (2 1 13) | (5 2 0) |
| | 3.387 | (2 1 1) | (3 1 1) | | |
| | 80 | Sencillo | 120 | 3.368 | (2 1 1) |
| 2.932 | | | | (2 1 5) | (2 2 2) |
| Doble | | 120 | 2.536 | (3 0 1) | (4 1 0) |
| | | | 2.743 | (2 1 7) | (4 0 0) |
| | | | 2.642 | (0 0 12) | (2 0 0) |
| | | | 2.019 | (2 1 13) | (5 1 1) |
| | | | 2.077 | (1 0 15) | (5 1 1) |
| 2.164 | (3 1 6) | (4 2 2) | | | |
| 90 | Sencillo | 120 | 1.920 | (2 0 0) | (2 2 0) |
| | | | 1.849 | (1 0 17) | (2 2 0) |
| | Doble | 120 | 3.597 | (1 0 1) | (3 0 0) |

Mediante la espectrometría de energía dispersiva (EDS) se determinó la composición química de las películas y la relación S:In, tal como lo muestra la Tabla 7.1-2. De acuerdo a la fórmula In_2S_3 , la relación estequiométrica ideal del material es 1.5. La relación para las películas obtenidas varía entre 2.20 y 2.61, que corresponden a 60 °C y 70 °C. Al aumentar la temperatura se tiene un aumento en el porcentaje de indio y como resultado una disminución en el porcentaje de azufre presente en cada una de las muestras.

Tabla 7.1-2 Relación S:In determinada a partir del porcentaje atómico de los compuestos para las películas de In_2S_3 a distintas temperaturas

| Temperatura (°C) | Tipo de depósito | Tiempo de crecimiento (min.) | In (%) | S (%) | S:In |
|------------------|------------------|------------------------------|--------|-------|------|
| 60 | Sencillo | 120 | 27.70 | 72.30 | 2.61 |
| | Doble | 120 | 30.40 | 69.60 | 2.29 |
| 70 | Sencillo | 120 | 31.22 | 68.78 | 2.20 |
| | Doble | 120 | 30.62 | 69.38 | 2.26 |
| 80 | Sencillo | 120 | 0 | 100 | ---- |
| | Doble | 120 | 0 | 100 | ---- |
| 90 | Sencillo | 120 | 0 | 100 | ---- |
| | Doble | 120 | 0 | 100 | ---- |

En la Figura 7.1-9 se muestran los espectros Raman obtenidos para las películas de In_2S_3 obtenidas a distintas temperaturas de crecimiento, se observan picos en 137 cm^{-1} , 180 cm^{-1} y 199 cm^{-1} , los cuales corresponden a los modos vibracionales de la fase tetragonal del material ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$); que es de interés para este proyecto, al ser la fase estable a temperatura ambiente. A través de esta herramienta se puede descartar los planos de difracción correspondientes a la fase cúbica ($\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$), que se había considerado mediante la técnica de TEM en la Tabla 7.1-1. El pico a 137 cm^{-1} es el de mayor intensidad.

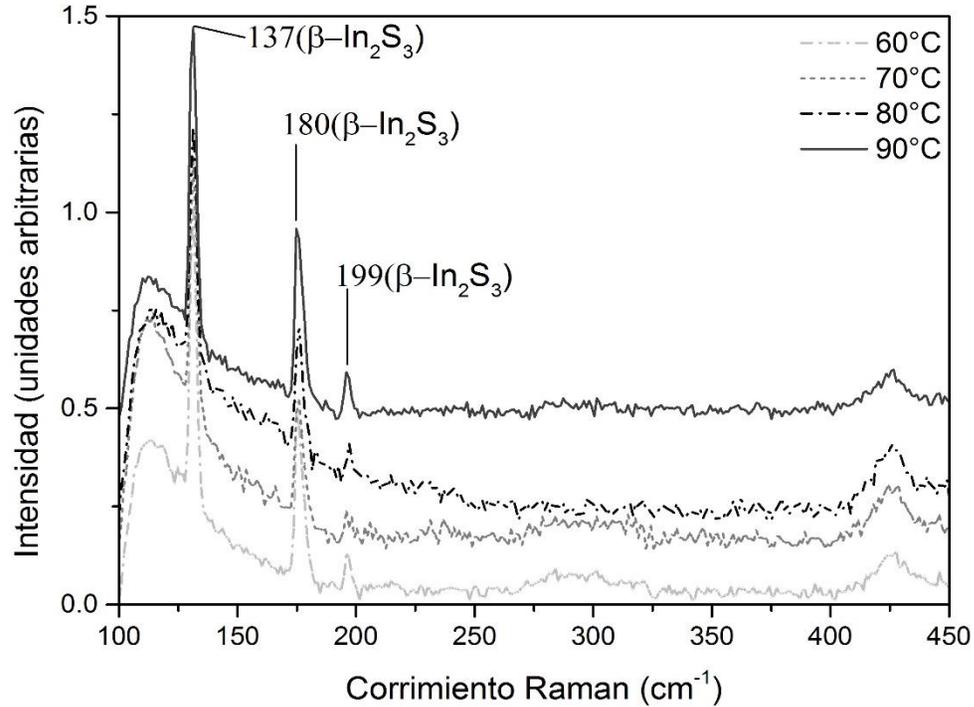


Figura 7.1-9 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio a distintas temperaturas con tiempo de crecimiento de 120 minutos.

A continuación se presentan los espectros Raman para las películas de sulfuro de indio para cada una de las 4 temperaturas de crecimiento, para uno y dos depósitos. En la Figura 7.1-10, se muestran los espectros Raman de la película de In_2S_3 obtenida a 60°C mediante depósito sencillo y doble depósito. Dichos espectros presentan picos a 137 cm^{-1} , 180 cm^{-1} y 281 cm^{-1} . El doble depósito en la película favorece la intensidad de los modos vibracionales, esto debido a que la técnica de Raman es sensible a la cantidad de material; al realizar un doble depósito se obtiene una película de In_2S_3 con mayor espesor lo cual se ve reflejado en un aumento en la intensidad de los picos Raman.

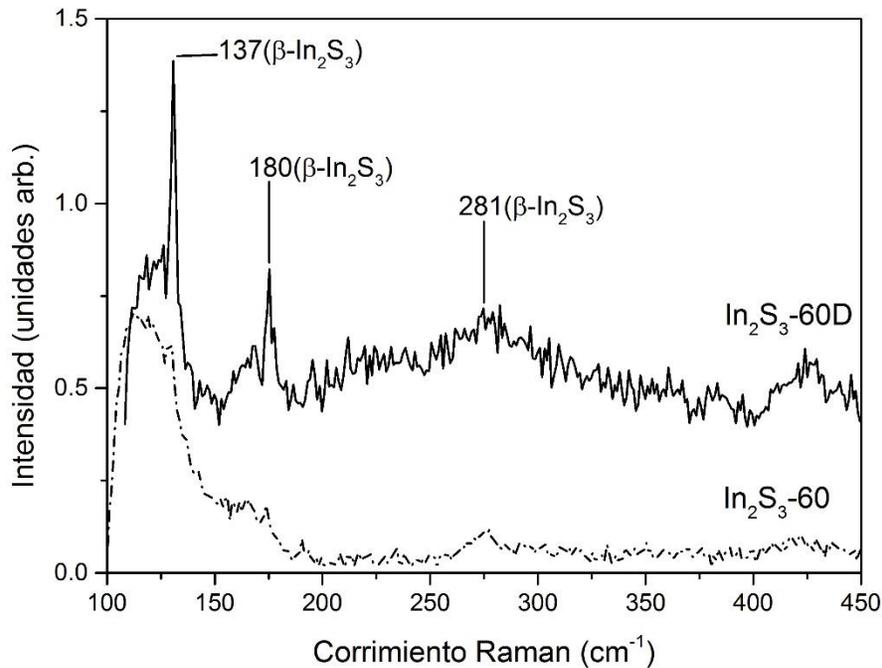


Figura 7.1-10 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio a 60 °C con tiempo de crecimiento de 120 minutos, para depósitos sencillo y doble.

En la Figura 7.1-11 se muestran los espectros Raman a 70 °C, los cuales presentan picos a 137 cm^{-1} , 180 cm^{-1} y 199 cm^{-1} para depósito sencillo. Para el caso de doble depósito se observa un aumento en la intensidad de los picos, se observa también un hombro a 281 cm^{-1} , el cual no está presente en el primer depósito.

Para la muestra obtenida a 90°C con un depósito, Figura 7.1-12, se tienen hombros a 135 cm^{-1} , 180 cm^{-1} y 266 cm^{-1} ; destacando que a esta temperatura el pico en 135 cm^{-1} corresponde a la fase cúbica ($\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$). Para el doble depósito se tienen a 137 cm^{-1} , 180 cm^{-1} y 266 cm^{-1} ; nuevamente el último pico a 266 cm^{-1} corresponde a la fase cubica ($\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$). Al igual que las películas anteriores, se manifiesta una mayor intensidad con doble depósito. Estos resultados indican que para una temperatura de crecimiento de 90 °C se favorece la formación de la fase cúbica.

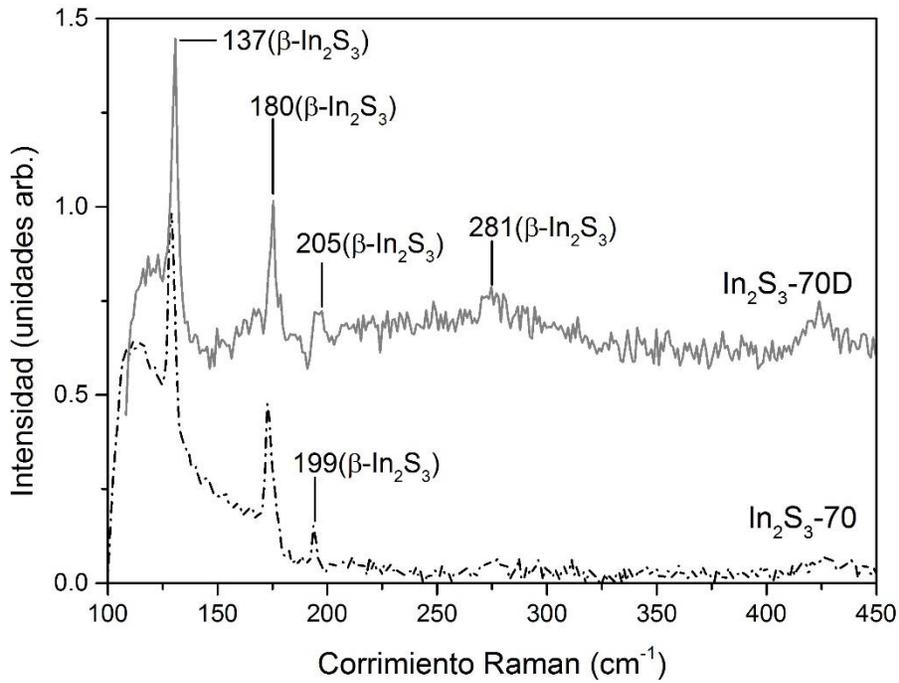


Figura 7.1-11 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio a 70 °C con tiempo de crecimiento de 120 minutos, para depósitos sencillo y doble.

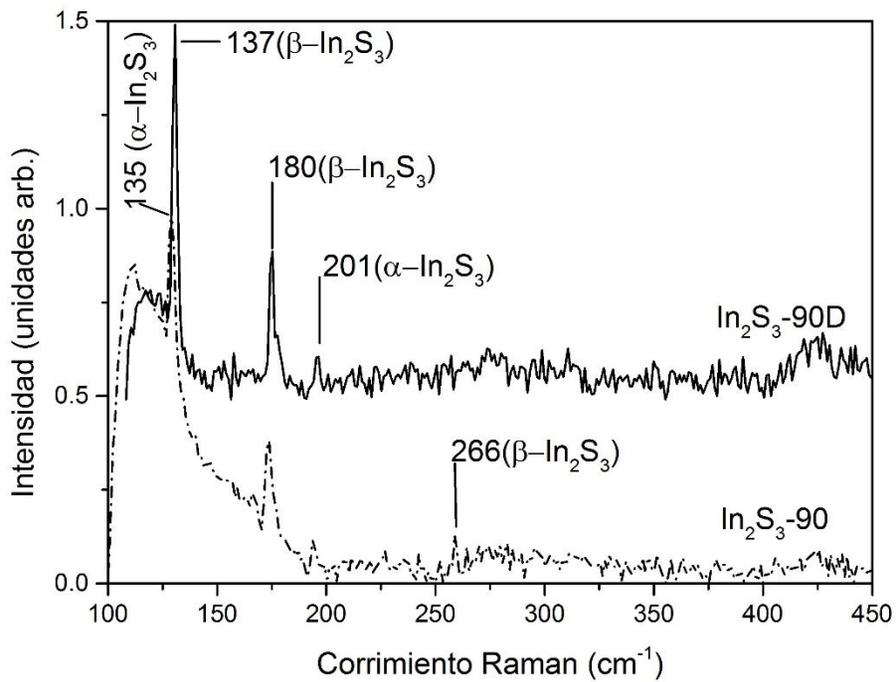


Figura 7.1-12 Espectros Raman de las películas de sulfuro de indio a 90 °C con tiempo de crecimiento de 120 minutos, para depósitos sencillo y doble.

De acuerdo a los espectros mostrados en las figuras anteriores se observa que el aumento en la temperatura de crecimiento, puede favorecer un cambio en la fase cristalina presentada en el material, de la fase tetragonal ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) a la fase cubica ($\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$). Como se ha mencionado con anterioridad, el doble depósito fomenta una mayor intensidad en los modos vibracionales que se presentan en cada una de las películas, lo cual se atribuye a un aumento en el espesor de la película obtenida. Se presentan picos delgados o estrechos correspondientes a la fase estable ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$), los cuales son indicadores de la cristalinidad del material, tal como lo menciona (Kärber et al., 2014).

7.1.2 Caracterización óptica

A través de la caracterización óptica se pudo determinar la transmisión de las películas y el ancho de banda prohibida. La Figura 7.1-13 muestra el espectro de transmitancia, en dónde el porcentaje de transmisión se encuentra entre 20% y 85%, para las películas obtenidas a temperaturas de 60 °C, 70 °C, 80 °C y 90 °C en el intervalo del espectro visible.

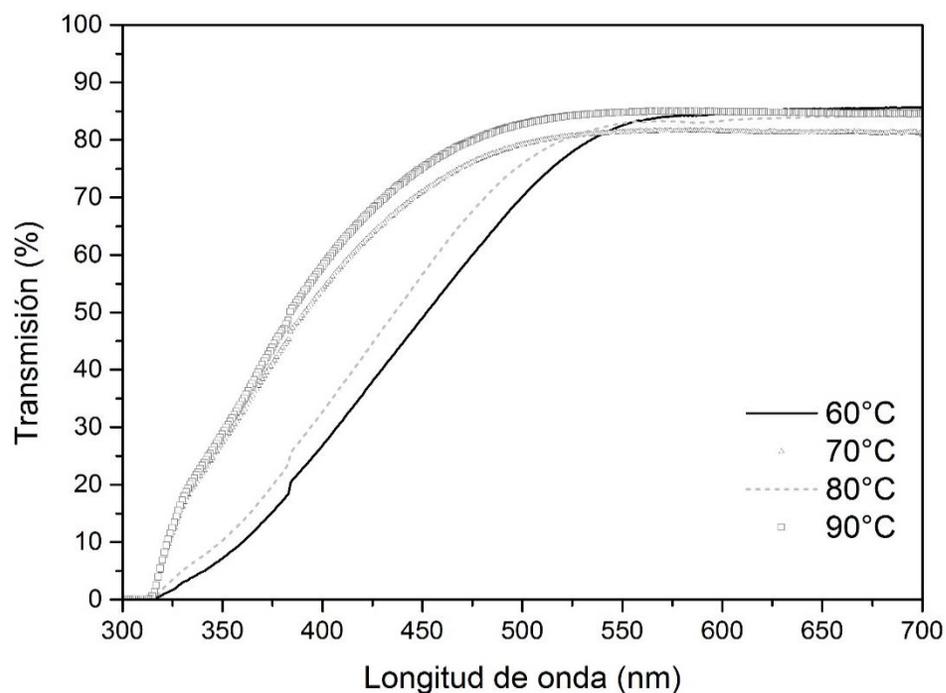


Figura 7.1-13 Espectros de transmisión de películas de In_2S_3 con un tiempo de crecimiento de 120 minutos depositadas a diferentes temperaturas.

La estimación del ancho de banda prohibida se realizó para cada una de las películas mediante una regresión lineal con la ayuda del gráfico de la Figura 7.1-14; a partir de los espectros de porcentaje de transmisión se determinó el coeficiente de absorción mediante la expresión $T = e^{-\alpha d}$

En donde T es la transmisión, α es el coeficiente de absorción y d representa el espesor de la película.

Se graficó $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, asumiendo una transición directa.

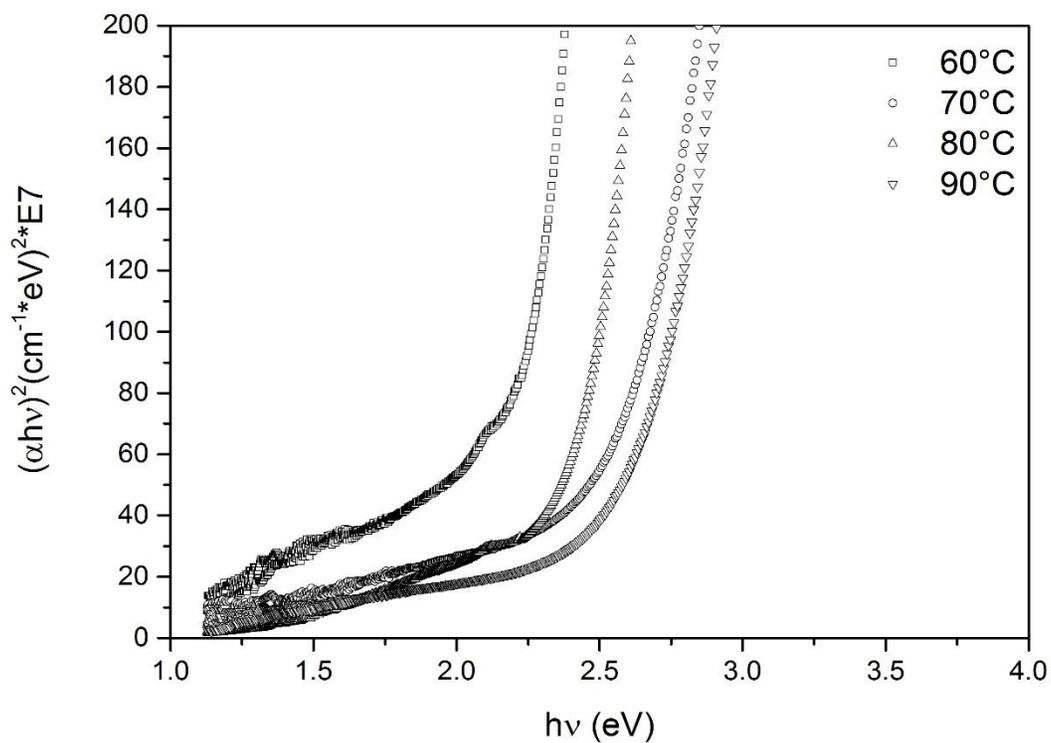


Figura 7.1-14 Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de las películas de In_2S_3 a diferentes temperaturas para determinar ancho de banda prohibida mediante regresión lineal.

En la Tabla 7.1-3 se muestran los valores de ancho de banda prohibida para cada temperatura de crecimiento; indicando a su vez el espesor obtenido de cada película.

Tabla 7.1-3 Valores de ancho de banda prohibida para las distintas películas de In_2S_3 obtenidas a distintas temperaturas

| Temperatura (°C) | Tiempo (min) | Espesor (nm) | Ancho de banda prohibida (eV) |
|-------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 60 | 120 | 139 | 2.12 |
| 70 | 120 | 253 | 2.46 |
| 80 | 120 | 228 | 2.37 |
| 90 | 120 | 246 | 2.56 |

Las películas de In_2S_3 obtenidas con ácido acético como solución acomplejante muestran una relación entre la temperatura y el espesor, a mayor temperatura se tiene un incremento en el espesor; esto se ve reflejado también en el valor de ancho de banda prohibida que presenta valores de 2.12 eV para 60 °C hasta 2.56 eV para 90°C. Los valores de ancho de banda prohibida corresponden a los valores reportados en la literatura, entre 2 y hasta 2.5 eV como lo sugiere (Yoosuf and Jayaraj, 2005).

7.2 Películas de In_2S_3 , utilizando ácido cítrico como solución acomplejante

7.2.1 Caracterización estructural

La espectroscopia Raman es la técnica que se utilizó como herramienta para determinar las propiedades estructurales de las películas de sulfuro de indio utilizando como solución acomplejante ácido cítrico. En esta segunda parte, se muestran resultados para las distintas temperaturas y tiempos de crecimiento, variando a su vez la concentración molar de ácido cítrico a 60 °C con valores de 0.1 M y 0.2 M.

En la Figura 7.2-1 se muestran los espectros Raman para las películas de In_2S_3 obtenidas a distintos tiempos de crecimiento a una temperatura de 60 °C y una concentración de ácido cítrico 0.1 M. Se observan picos en 137 cm^{-1} , 180 cm^{-1} y 199 cm^{-1} , los cuales corresponden a la fase tetragonal del In_2S_3 . Las películas depositadas con un tiempo de crecimiento de 120 y 150 minutos presentan un pico en 281 cm^{-1} de manera más intensa que a 180 minutos.

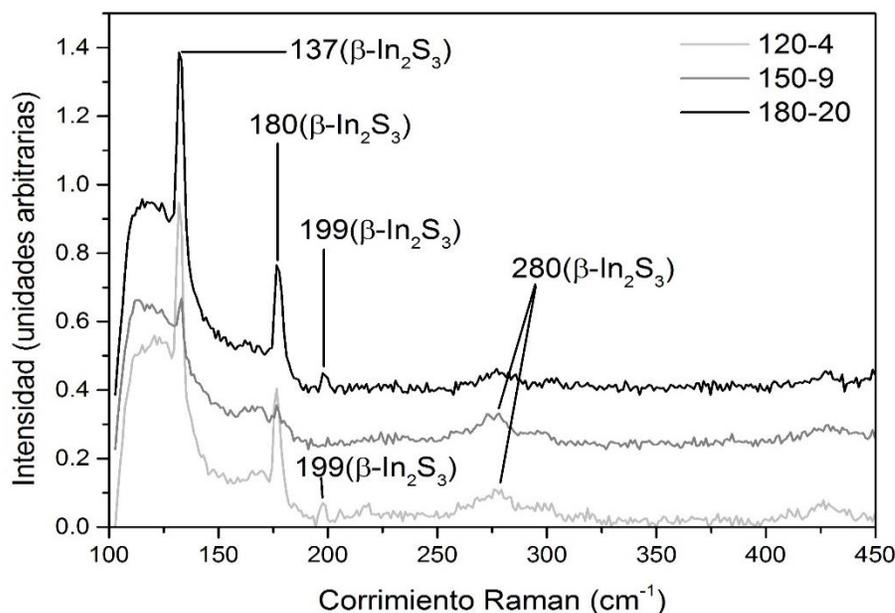


Figura 7.2-1 Espectros Raman para películas obtenidas a 60 °C, concentración de ácido cítrico 0.1M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos, respectivamente.

En la Figura 7.2-2 se muestran los espectros Raman para las muestras depositadas a distintos tiempos de crecimiento, temperatura de 60 °C y una concentración de ácido cítrico 0.2 M. Se observan picos en 137 cm⁻¹, 180 cm⁻¹ y 281 cm⁻¹, los cuales corresponden a la fase tetragonal del In₂S₃. Al aumentar la concentración de ácido cítrico, desaparece el hombro a 199 cm⁻¹.

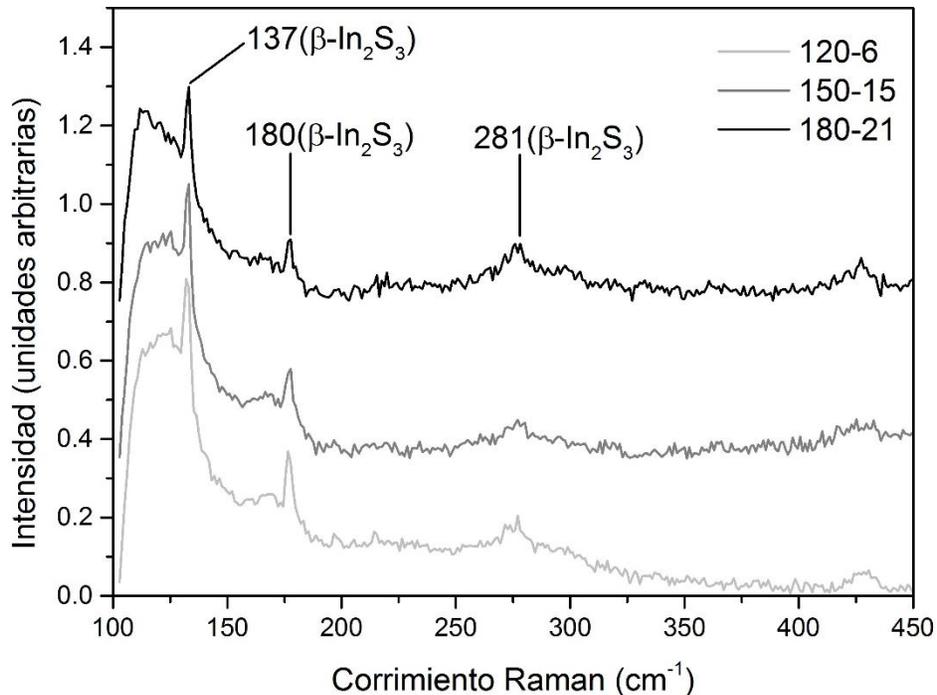


Figura 7.2-2 Espectros Raman para películas obtenidas a 60 °C, concentración de ácido cítrico 0.2M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos, respectivamente.

Para las películas depositadas a 70 °C con concentración de ácido cítrico 0.1 M, los espectros Raman presentan picos en 137 cm⁻¹, 180 cm⁻¹ y 199 cm⁻¹, para todas las muestras a distintos tiempos de crecimiento. También se observa que al aumentar el tiempo de crecimiento aparece un pico a 281 cm⁻¹ como lo muestra la Figura 7.2-3.

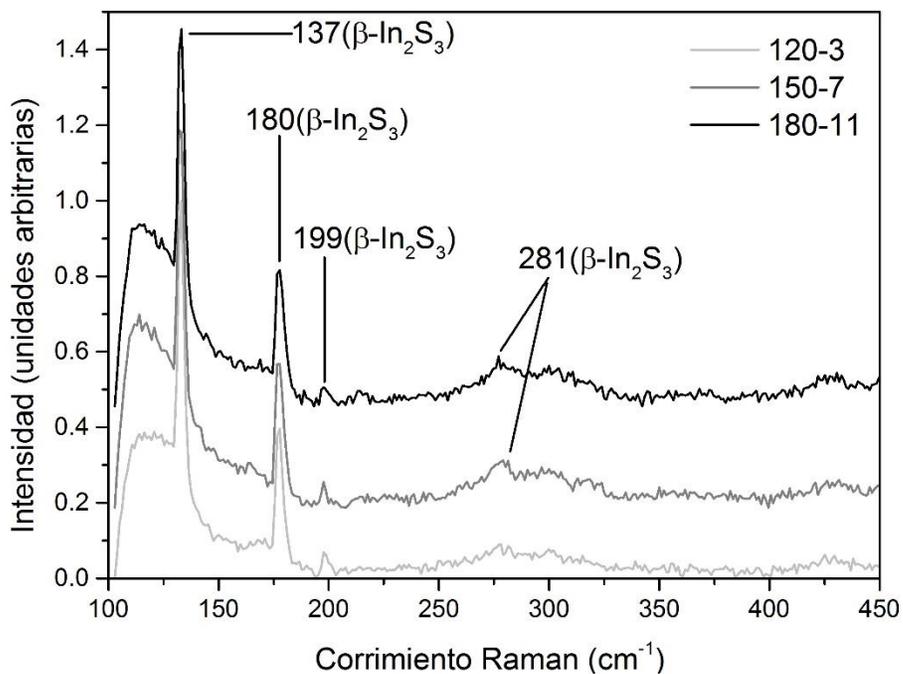


Figura 7.2-3 Espectros Raman para películas obtenidas a 70 °C, concentración de ácido 0.1M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos.

Para un tiempo de crecimiento de 80 °C y con concentración de ácido cítrico 0.1 M, las películas presentan picos en 137 cm^{-1} , 180 cm^{-1} y 281 cm^{-1} , ver Figura 7.2-4. Los picos observados en esta figura corresponden a la fase tetragonal del sulfuro de indio.

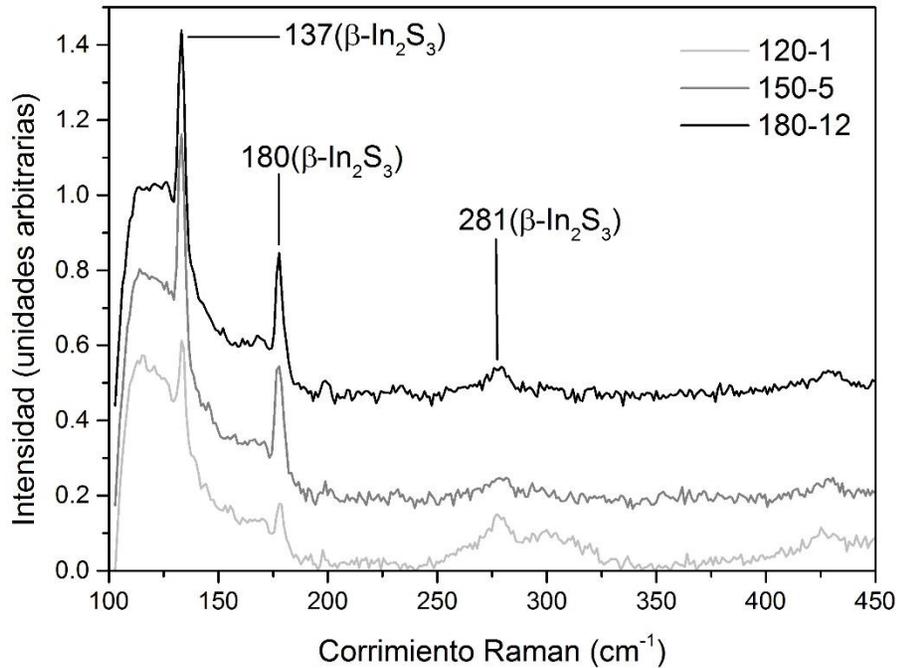


Figura 7.2-4 Espectros Raman para películas obtenidas a 80 °C, concentración de ácido 0.1M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos.

En la Figura 7.2-5 se muestran los espectros Raman de las muestras obtenidas a 90 °C y distintos tiempos de crecimiento, con concentración de ácido cítrico 0.1 M. Como se puede observar, los espectros presentan picos en 137 cm^{-1} , 180 cm^{-1} , 199 cm^{-1} y 281 cm^{-1} ; todos ellos correspondientes a la fase tetragonal del sulfuro de indio.

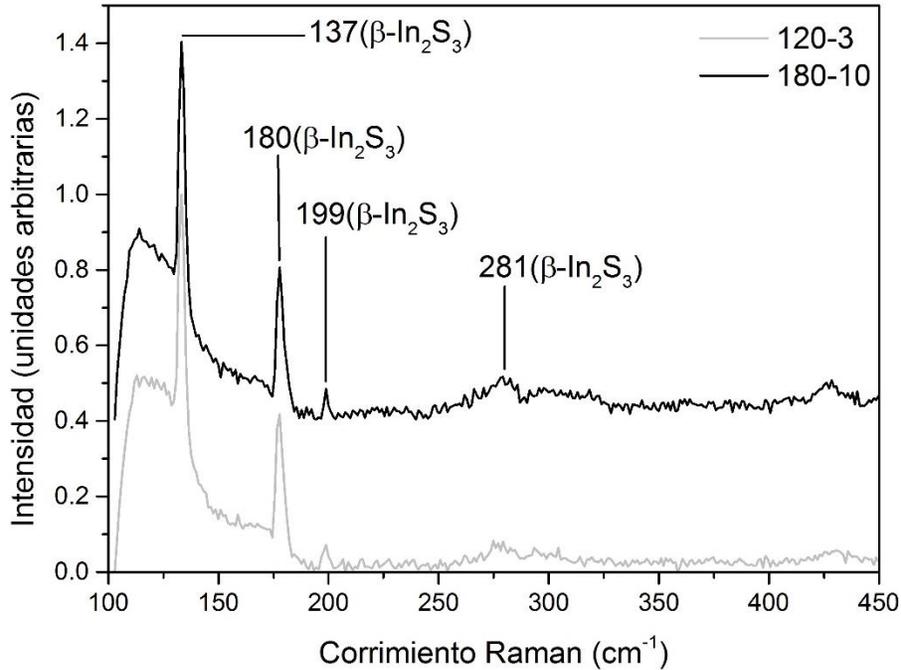


Figura 7.2-5 Espectros Raman para películas obtenidas a 90 °C, concentración de ácido 0.1 M y tiempos de crecimiento de 120 y 180 minutos.

En los espectros Raman de las películas de sulfuro de indio, en las cuales se empleó ácido cítrico como solución acomplejante, se observan picos correspondientes a la fase tetragonal ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$). Todas las muestras presentan una mayor intensidad en el pico de 137 cm^{-1} . El pico en 199 cm^{-1} no se presenta en la muestra a 60 °C con concentración de ácido cítrico de 0.2 M.

Al igual que con ácido acético, las películas obtenidas con ácido cítrico tienen los picos correspondientes a la fase tetragonal del material ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) que es la fase estable a temperatura ambiente; lo que indica que el cambio en la solución acomplejante no afecta la fase de crecimiento del material.

(Gao et al., 2012) probó que se tiene una morfología uniforme cuando se utiliza ácido cítrico como solución acomplejante. La habilidad de coordinación del ácido cítrico con In^{+3} es más fuerte que con el ácido acético. La diferencia en el tiempo de depósito puede ser controlada a través de la selección de una solución acomplejante adecuada, que también afectará la morfología de la película.

7.2.2 Caracterización óptica

Mediante la caracterización óptica se determinó la transmisión de las películas y el ancho de banda prohibida para cada una de las temperaturas de crecimiento. La Figura 7.2-6 muestra los espectros de transmisión para las películas de sulfuro de indio obtenidas a 60 °C, utilizando una concentración de ácido cítrico 0.1 M y a un tiempo de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos; los valores de transmisión se encuentran entre 15% y 55% en el intervalo del espectro visible.

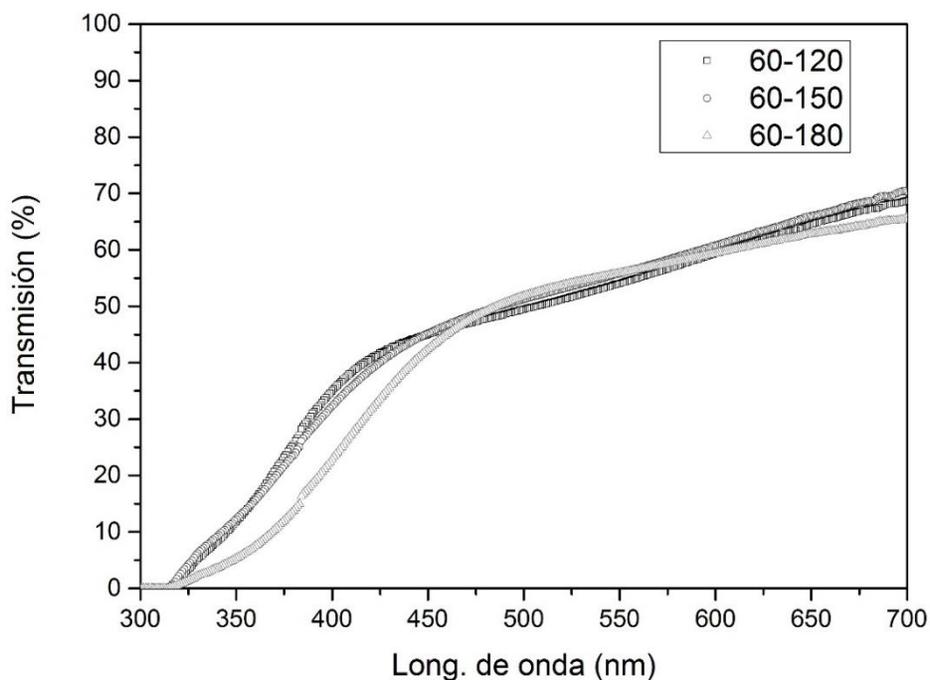


Figura 7.2-6 Espectros de transmisión de películas de In₂S₃ obtenidas a 60 °C, concentración de ácido cítrico 0.1 M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos.

Al aumentar la concentración de ácido cítrico a 0.2 M; las películas de sulfuro de indio obtenidas a 60 °C, con tiempo de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos; registraron porcentajes de transmisión entre 10% y 55% en el intervalo del espectro visible, como lo muestra la Figura 7.2-7.

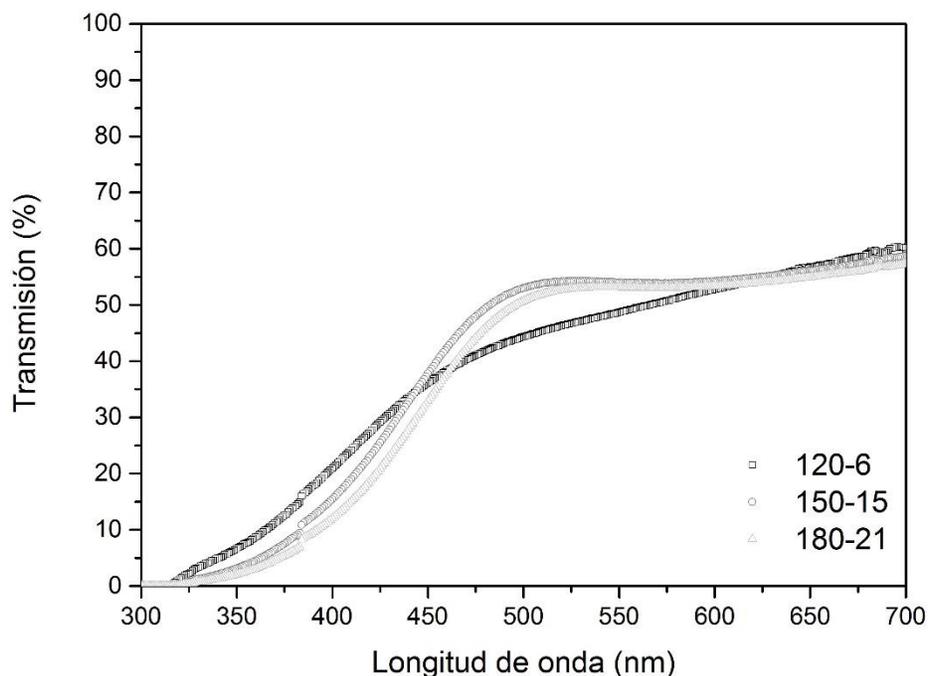


Figura 7.2-7 Espectros de transmisión de películas de In₂S₃ obtenidas a 60 °C, concentración de ácido cítrico 0.2 M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos.

La Figura 7.2-8 muestra los espectros de transmisión en el intervalo del espectro visible, para películas de sulfuro de indio obtenidas a 70 °C empleando ácido cítrico a 0.1 M, con tiempo de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos; el cual se encuentra entre 10% y 60%.

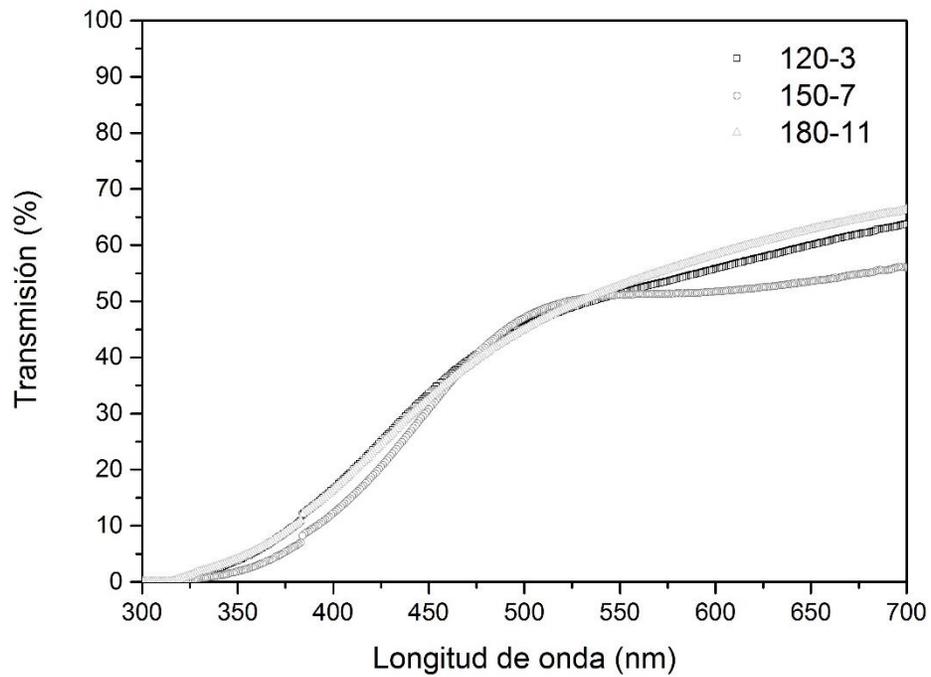


Figura 7.2-8 Espectros de transmisión de películas de In_2S_3 obtenidas a 70 °C, concentración de ácido cítrico 0.1 M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos.

Las películas de sulfuro de indio obtenidas a 80 °C y con tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos; registraron un porcentaje de transmisión entre 10% y 70% en el intervalo del espectro visible, como lo muestra la Figura 7.2-9.

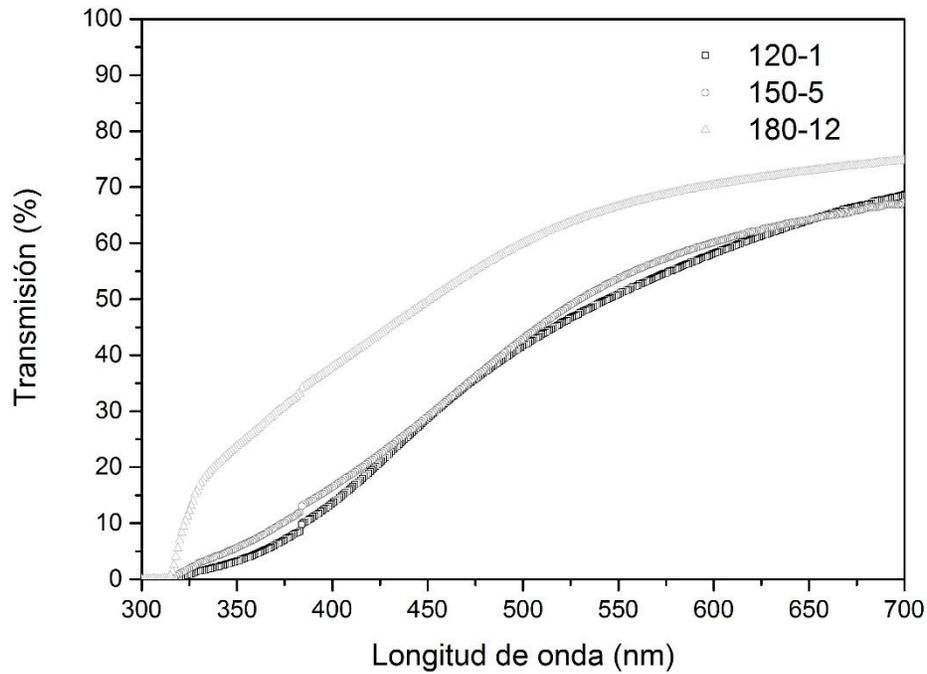


Figura 7.2-9 Espectros de transmisión de películas de In₂S₃ obtenidas a 80 °C, concentración de ácido cítrico 0.1 M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos.

La Figura 7.2-10 muestra los espectros de transmisión para las películas de sulfuro de indio obtenidas a 90 °C, con tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos; los valores se encuentran entre 40% y 80% en el intervalo del espectro visible.

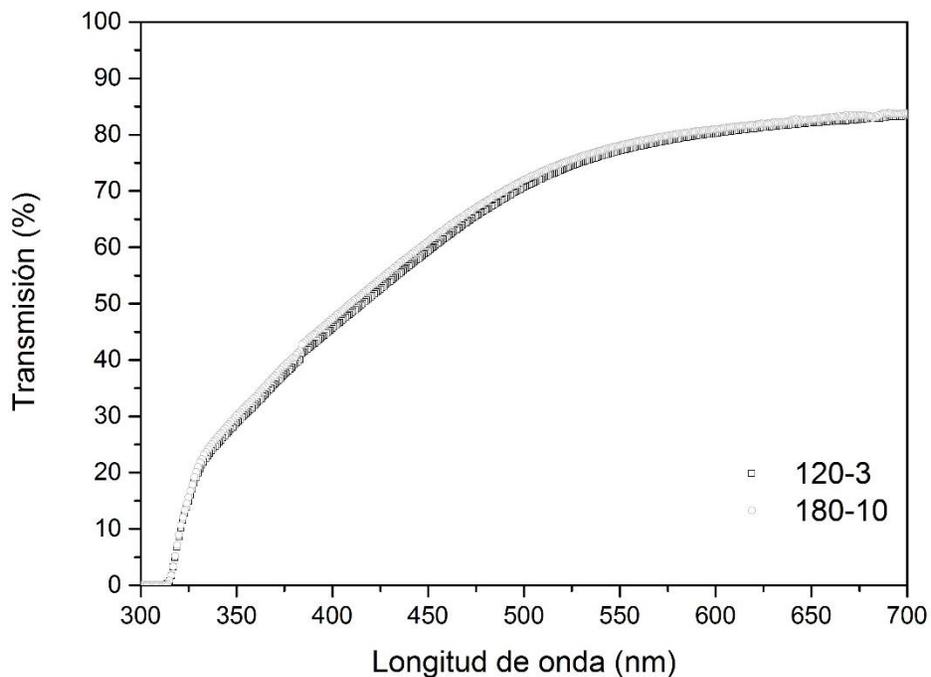


Figura 7.2-10 Espectros de transmisión de películas de In_2S_3 obtenidas a 90°C , concentración de ácido cítrico 0.1 M y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos.

La estimación del ancho de banda prohibida se realizó para cada una de las temperaturas mediante una regresión lineal. A partir de los espectros de transmisión se determinó el coeficiente de absorción mediante la expresión:

$$T = e^{-\alpha d}$$

En donde T es la transmisión, α es el coeficiente de absorción y d representa el espesor de la película.

Se graficó $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ asumiendo una transición directa como lo muestran las Figuras 7.2-11, 7.2-12, 7.2-13, 7.2-14 y 7.2-15.

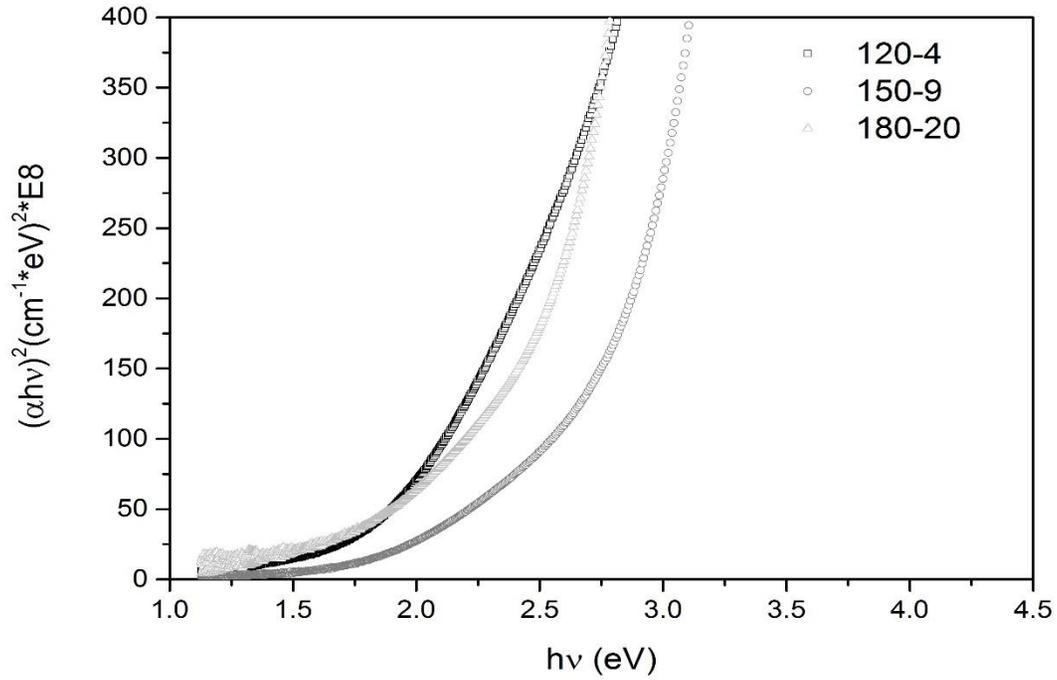


Figura 7.2-11 $(\alpha hv)^2$ vs $(h\nu)$ de las películas de In_2S_3 a 60°C y concentración de ácido cítrico 0.1 M para determinar ancho de banda prohibida mediante regresión lineal.

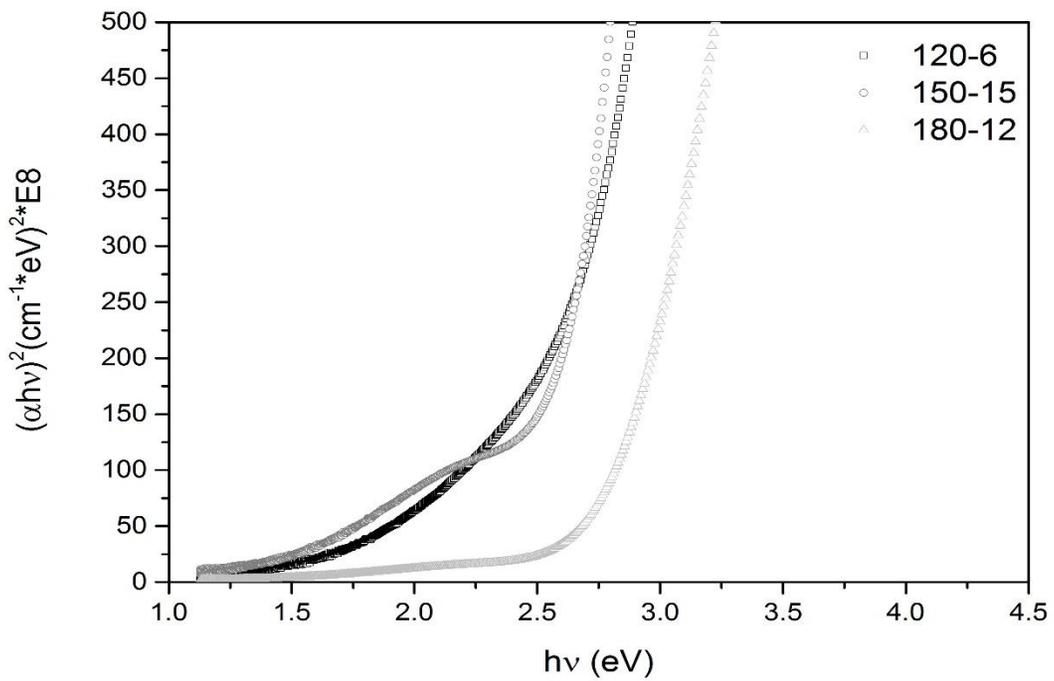


Figura 7.2-12 $(\alpha hv)^2$ vs $(h\nu)$ de las películas de In_2S_3 a 60°C y concentración de ácido cítrico 0.2 M para determinar ancho de banda prohibida mediante regresión lineal.

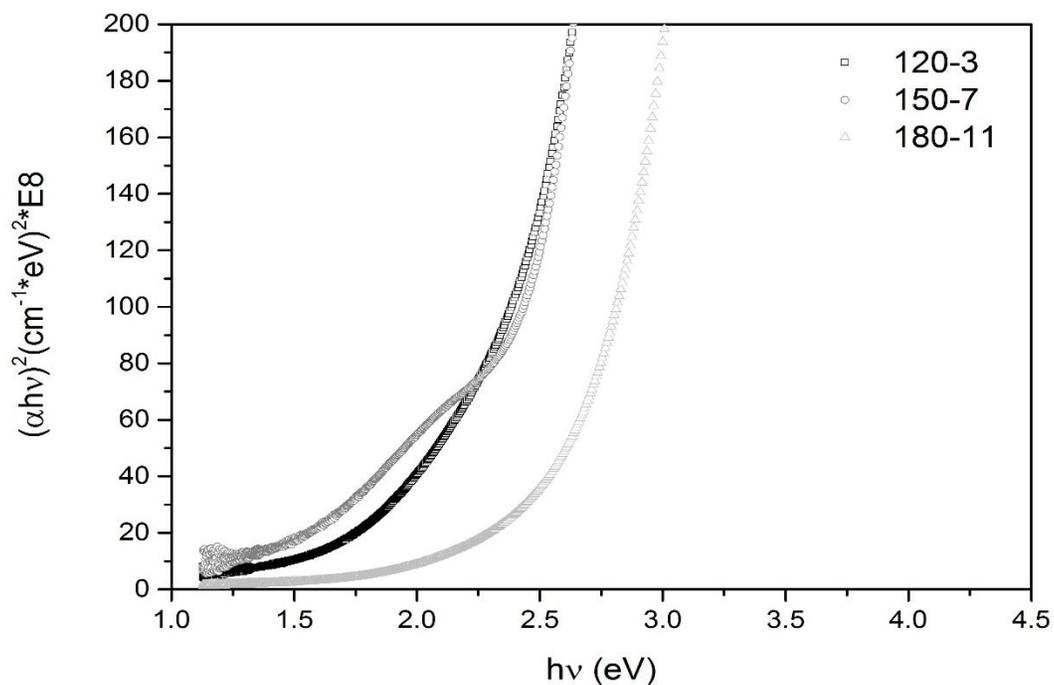


Figura 7.2-13 $(\alpha hv)^2$ vs (hv) de las películas de In_2S_3 a 70°C y concentración de ácido cítrico 0.1 M para determinar ancho de banda prohibida mediante regresión lineal.

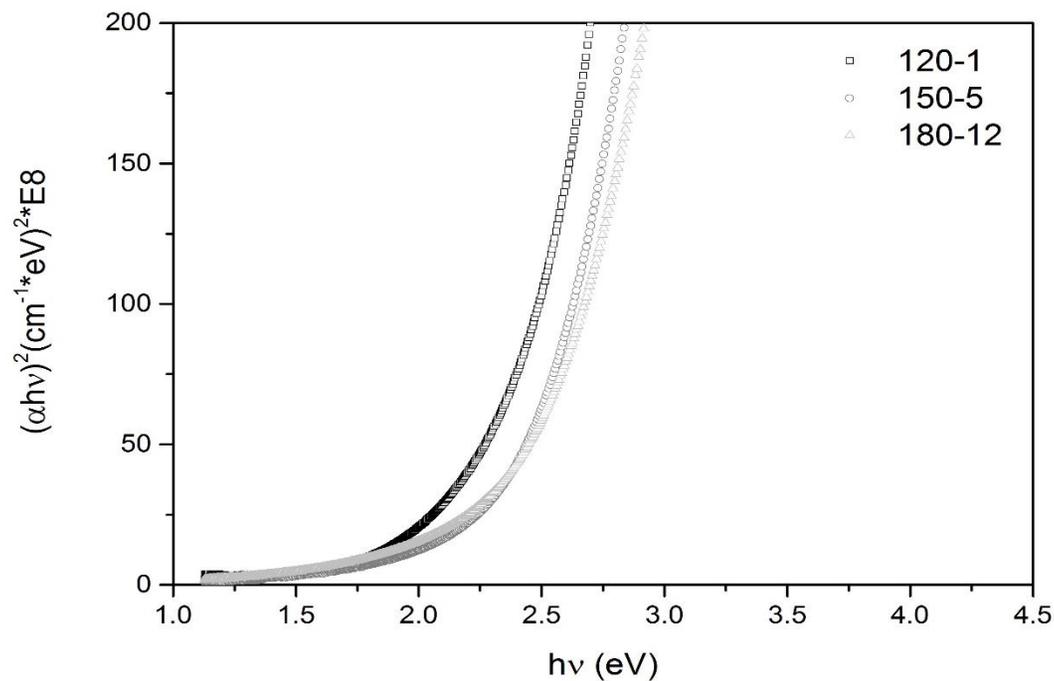


Figura 7.2-14 $(\alpha hv)^2$ vs (hv) de las películas de In_2S_3 a 80°C y concentración de ácido cítrico 0.1 M para determinar ancho de banda prohibida mediante regresión lineal.

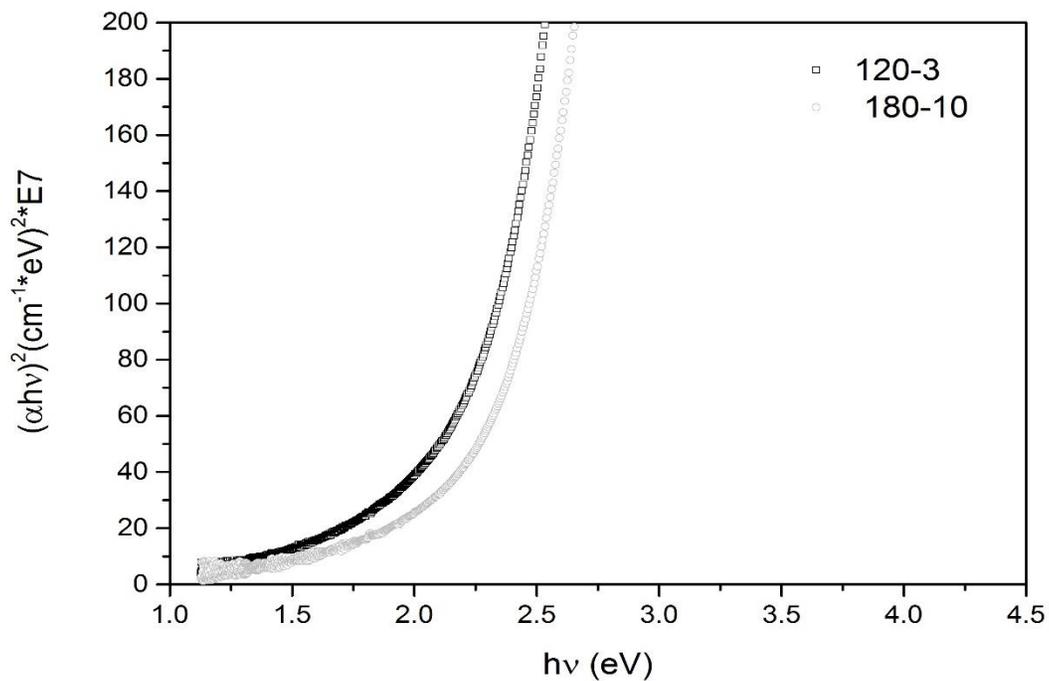


Figura 7.2-15 $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ de las películas de In_2S_3 a 90°C para determinar ancho de banda prohibida mediante regresión lineal.

En la Tabla 7.2-1 se muestran los valores de ancho de banda prohibida para cada valor de temperatura y tiempo de crecimiento; indicando a su vez el espesor obtenido de cada película. Los valores se encuentran entre 2.26 eV a 2.73 eV para 60°C ; 2.06 eV a 2.59 eV para 70°C ; 2.23 eV a 2.39 eV para 80°C y finalmente se tienen los valores de 2.11 eV a 2.24 eV para 90°C .

Tabla 7.2-1 Estimación de ancho de banda prohibida para las distintas temperaturas y tiempos de crecimiento de películas de In_2S_3

| Temperatura (°C) | Concentración de ácido cítrico (M) | Tiempo (min.) | Espesor (nm) | Ancho de banda prohibida (eV) |
|-------------------------|---|----------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 60 | 0.1 | 120 | 116 | 2.38 |
| | | 150 | 177 | 2.26 |
| | | 180 | 124 | 2.59 |
| | 0.2 | 120 | 153 | 2.32 |
| | | 150 | 132 | 2.47 |
| | | 180 | 112 | 2.73 |
| 70 | 0.1 | 120 | 173 | 2.06 |
| | | 150 | 175 | 2.16 |
| | | 180 | 107 | 2.59 |
| 80 | 0.1 | 120 | 220 | 2.23 |
| | | 150 | 273 | 2.39 |
| | | 180 | 170 | 2.39 |
| 90 | 0.1 | 120 | 213 | 2.11 |
| | | 180 | 252 | 2.24 |

Para las películas de sulfuro de indio en donde se utilizó ácido cítrico como solución acomplejante, se observa un comportamiento creciente en el espesor a medida que aumenta la temperatura. Se tienen espesores desde 112 nm para 60 °C, hasta 252 nm para 90 °C. De igual forma, el valor de ancho de banda prohibida se ve afectado por el tiempo de crecimiento, a mayor tiempo mayor ancho de banda. Los valores de ancho de banda se encuentran entre 2.06 – 2.73 eV. (Atourki et al., 2014) demostró que el ancho de banda prohibida del sulfuro de indio puede ser de hasta 2.9 eV, ocasionado por las impurezas en las películas.

7.2.3 Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica en el presente proyecto de investigación se desarrolló mediante las técnicas de Efecto Hall, medición de resistividad por técnica de cuatro puntas y medición de resistencia por multímetro.

Se realizaron mediciones de resistencia; a partir de estos valores y el espesor medido, se determinó la resistividad. Los valores obtenidos para muestras de PET/In₂S₃ a 60 °C y 70 °C varían desde 3.37 x 10⁻³ Ωcm hasta 1.038 x 10⁻¹ Ωcm y se observan en la Tabla 7.2-2. Al aumentar la temperatura, se nota un incremento en la resistividad del material.

Tabla 7.2-2 Determinación de resistividad a partir de valores de resistencia para muestras de PET/In₂S₃ a 60 °C y 70 °C

| Temperatura | Concentración de ácido cítrico (M) | Tiempo (minutos) | Espesor (nm) | Resistencia (Ω) | Resistividad (Ωcm) |
|-------------|------------------------------------|------------------|--------------|-----------------------|-------------------------|
| 60 | 0.1 | 120 | 116 | 190.6 | 2.21 x 10 ⁻³ |
| | | 150 | 177 | 2.5 x 10 ³ | 4.42 x 10 ⁻² |
| | | 180 | 124 | 272 | 3.37 x 10 ⁻³ |
| | 0.2 | 120 | 153 | 1 x 10 ³ | 1.53 x 10 ⁻² |
| 70 | 0.1 | 120 | 173 | 6 x 10 ³ | 1.03 x 10 ⁻¹ |
| | | 150 | 175 | 722 | 1.26 x 10 ⁻² |
| | | 180 | 107 | 3 x 10 ³ | 3.21 x 10 ⁻² |

En la Tabla 7.2-3 se detalla la resistividad a partir de valores de resistencia en muestras PET/ITO/In₂S₃ a 60 °C y 70 °C. Estos valores se encuentran de 3.507 x 10⁻³ Ωcm a 4.982 x 10¹ Ωcm. Se observa que los valores son más altos que los reportados en las muestras que no contienen película de ITO, estos valores nos indican que la capa de ITO también influye en las propiedades eléctricas que se reportan en las películas.

Tabla 7.2-3 Determinación de resistividad a partir de valores de resistencia para muestras de PET/ITO/In₂S₃ a 60 °C y 70 °C

| Muestra | Condiciones de crecimiento | Espesor (nm) | Resistencia (Ω) | Resistividad (Ωcm) |
|---------|---|--------------|-------------------------|--------------------------|
| 60-35 | t = 120 min. Conc. de ácido cítrico= 0.1 M | 116 | 143.750 | 1.667 x 10 ⁻³ |
| 60-37 | t = 120 min. Conc. de ácido cítrico= 0.2 M | 139 | 3.050 x 10 ³ | 4.239 x 10 ⁻² |
| 60-44 | t = 150 min. Conc. de ácido cítrico= 0.1 M | 120 | 292.250 | 3.507 x 10 ⁻³ |
| 70-14 | t = 180 min. Conc. de ácido cítrico= 0.1 M | 101 | 4.933 x 10 ⁶ | 4.982 x 10 ¹ |

Se llevaron a cabo también mediciones de resistividad mediante técnica de cuatro puntas para muestras de PET/ITO/In₂S₃; los resultados de resistividad obtenidos por esta técnica indican resultados similares a los que se obtuvieron a partir de valores de resistencia. En general se tienen películas resistivas como lo muestra la Tabla 7.2-4.

Tabla 7.2-4 Resistividad por técnica de cuatro puntas para muestras PET/ITO/In₂S₃ para 60 °C y 70 °C

| Muestra | Condiciones de crecimiento | Espesor (nm) | Resistividad (Ωcm) |
|---------|--|--------------|--------------------------|
| 60-35 | t = 120 min. Conc. de ácido cítrico= 0.1 M | 116 | 1.164 x 10 ⁻² |
| 60-37 | t = 120 min. Conc. de ácido cítrico = 0.2 M | 139 | 8.200 x 10 ² |
| 60-44 | t = 150 min. Conc. de ácido cítrico = 0.1 M | 120 | 5.466 x 10 ⁻³ |
| 70-14 | t = 180 min. Conc. de ácido cítrico = 0.1 M | 101 | 1.480 x 10 ⁶ |

A través de efecto Hall se obtuvo la concentración de portadores, movilidad, resistividad y el coeficiente de efecto Hall para películas de PET/In₂S₃. En la Tabla 7.2-5 con el coeficiente de efecto Hall se observa un material tipo-n

Tabla 7.2-5 Medición de efecto Hall para películas PET/In₂S₃ para 60 °C y 70 °C

| Temperatura °C | Conc. de ácido cítrico (M) | Tiempo (min) | Concentración de portadores (1/cm ³) | Movilidad (cm ² /Vs) | Resistividad (Ωcm) | Coefficiente de Efecto Hall (cm ³ /C) |
|----------------|----------------------------|--------------|--|---------------------------------|-------------------------|--|
| 60 | 0.1 | 120 | -4.739 x 10 ¹² | 1.541 x 10 ¹ | 8.853 x 10 ⁴ | -1.346 x 10 ⁶ |
| | | 150 | -4.675 x 10 ¹² | 1.496 x 10 ¹ | 1.206 x 10 ⁵ | -1.742 x 10 ⁶ |
| | | 180 | -3.672 x 10 ¹² | 2.286 x 10 ¹ | 9.318 x 10 ⁴ | -2.055 x 10 ⁶ |
| 60 | 0.2 | 120 | -3.690 x 10 ¹² | 1.535 x 10 ¹ | 1.285 x 10 ⁵ | -1.906 x 10 ⁶ |
| 70 | 0.1 | 120 | -5.065 x 10 ¹² | 1.275 x 10 ¹ | 1.283 x 10 ⁵ | -1.692 x 10 ⁶ |
| | | 150 | -2.662 x 10 ¹² | 2.700 x 10 ¹ | 1.092 x 10 ⁵ | -2.661 x 10 ⁶ |
| | | 180 | -4.865 x 10 ¹² | 1.914 x 10 ¹ | 7.342 x 10 ⁴ | -1.442 x 10 ⁶ |

También se realizaron mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/In₂S₃; los resultados se muestran en la Tabla 7.2-6.

Tabla 7.2-6 Medición de efecto Hall para películas PET/ITO/In₂S₃ para 60 °C y 70 °C

| Muestra | Condiciones de crecimiento | Espesor (nm) | Concentración de portadores (1/cm ³) | Movilidad (cm ² /Vs) | Resistividad (Ωcm) | Coefficiente de Efecto Hall (cm ³ /C) |
|---------|---|--------------|--|---------------------------------|--------------------------|--|
| 60-33 | t = 120 min. Conc. Ácido cítrico=0.1 M | 116 | -1.410 x 10 ¹⁵ | 3.599x10 ³ | 6.716 x 10 ⁻¹ | -8.778 x 10 ¹ |
| 60-40 | t = 120 min. Conc. Ácido cítrico=0.2 M | 139 | -6.6348 x 10 ¹² | 6.320x10 ¹ | 2.128 x 10 ⁴ | -1.364 x 10 ⁶ |
| 60-42 | t = 150 min. Conc. Ácido cítrico=0.1 M | 120 | -3.598 x 10 ²¹ | 6.306 | 7.477 x 10 ⁻³ | 1.691 x 10 ⁻² |
| 70-16 | t = 180 min. Conc. Ácido cítrico=0.1 M | 101 | -8.185 x 10 ¹⁰ | 2.080x10 ³ | 3.245 x 10 ⁴ | -5.465 x 10 ⁷ |

Los resultados de las mediciones de efecto Hall muestran que se tiene un material tipo-n, la caracterización eléctrica indica que se tienen películas resistivas. (Mane and Lokhande, 2002; Yoosuf and Jayaraj, 2005) obtuvieron películas

semiconductoras con resistividades con valores en el rango de $1 \times 10^2 \Omega\text{cm}^{-1}$ a $1 \times 10^6 \Omega\text{cm}^{-1}$ e indican que la concentración de azufre afecta directamente la conductividad de las películas.

8. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas de sulfuro de indio sobre sustratos de PET mediante la técnica de baño químico a 60 °C, 70 °C, 80 °C y 90 °C, utilizando ácido acético y ácido cítrico como soluciones acomplejantes.

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) indica que las películas de In_2S_3 son de naturaleza nanocristalina y policristalina. La espectroscopia Raman muestra que dichas películas tienen la fase estable tetragonal del In_2S_3 ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) y confirma la cristalinidad de las películas al obtener picos delgados.

Las películas obtenidas a 90 °C presentan el mayor porcentaje de transmisión, con un valor de 85%, seguida por la película de 70 °C con 80 % para el intervalo del espectro visible y los valores de ancho de banda prohibida son de 2.56 y 2.46 eV, respectivamente; los cuales se encuentran dentro del intervalo reportado para el In_2S_3 .

Las películas obtenidas con ácido acético no presentaron propiedades eléctricas, debido a un ataque químico a la película semiconductor de ITO por parte de la solución acomplejante, por lo que se realizaron depósitos empleando ácido cítrico. Con la espectroscopia Raman se comprueba que el cambio de ácido no afecta la fase de crecimiento del material. Con ambos ácidos se obtiene la fase tetragonal ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$), para cada una de las temperaturas de crecimiento, que es la fase estable a temperatura ambiente.

El espesor de las películas obtenidas con ácido cítrico está en función de la temperatura; a mayor temperatura mayor transmitancia. El valor de ancho de banda prohibida se ve afectado por el tiempo de crecimiento; al aumentar el tiempo aumenta el valor del ancho de banda prohibida. Los valores de la banda prohibida van de 2.06 eV a 2.73 eV.

A las películas que fueron obtenidas con ácido cítrico como solución acomplejante fue posible realizarles una caracterización eléctrica que permitió determinar las propiedades eléctricas. La caracterización eléctrica indicó que las películas de In_2S_3

tienen un exceso de electrones, lo cual indica que se trata de un semiconductor con una conductividad tipo n. Esta caracterización también indica que al aumentar la temperatura aumenta la resistividad de las películas de $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^{-1}$ a $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^{-1}$.

Los resultados de la caracterización estructural, óptica y eléctrica indican que la temperatura óptima de crecimiento es 60°C , ya que a dicha temperatura se obtiene la fase estable del material ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$), a esta temperatura con un tiempo de crecimiento de 180 minutos y concentración de ácido cítrico de 0.2 M se obtiene el valor más grande en la banda prohibida, con un valor de 2.73 eV y un espesor de 112 nm y las películas resultan ser menos resistivas que a 70°C .

Por todo lo mencionado anteriormente las películas de In_2S_3 obtenidas en este a 60°C pueden ser empleadas en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos flexibles a bajo costo, dado que se emplea una técnica que no requiere sistemas de vacío.

9. REFERENCIAS

Abou-Ras, D., T. Kirchartz, and U. Rau. 2011. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

Ahuja, S., and D. Diehl. 2006. *COMPREHENSIVE ANALYTICAL CHEMISTRY*. (D. Barceló, editor.). Wilson & Wilsons, Barcelona, España.

Asenjo, B., C. Guilln, a. M. Chaparro, E. Saucedo, V. Bermudez, D. Lincot, J. Herrero, and M. T. Gutierrez. 2010. Properties of In_2S_3 thin films deposited onto ITO/glass substrates by chemical bath deposition. *J. Phys. Chem. Solids* 71:1629–1633.

Atourki, L., K. Bouabid, A. Ihlal, E. H. Ihalane, Y. Amira, A. Elfanaoui, H. Kirou, A. Outzourhit, and X. Portier. 2014. In_2S_3 buffer layer prepared by chemical bath deposition. *Proc. 2014 Int. Renew. Sustain. Energy Conf. IRSEC 2014*:85–88.

Bauer, D., D. Diamond, J. Li, D. Sandalow, P. Telleen, and B. Wanner. 2010. *Critical Materials Strategy*. :1–171.

Blösch, P., S. Nishiwaki, T. Jaeger, L. Kranz, F. Pianezzi, A. Chirilă, P. Reinhard, S. Buecheler, and A. N. Tiwari. 2013. Alternative back contact designs for $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells on polyimide foils. *Thin Solid Films* 535:220–223.

Brandon, D., and W. D. Kaplan. 2008. *Microstructural Characterization of Materials*. second. John Wiley & Sons Ltd., England.

Bube, R. H. 1998. *Photovoltaic Material*. Imperial College Press, London.

Carta-González, J. A., R. Calero-Pérez, A. Colmenar Santos, and M. A. Castro-Gil. 2009. *Centrales de energías renovables: Generación eléctrica con energías renovables*. Pearson Educación, Madrid, España.

Fradler, C., T. Rath, S. Dunst, I. Letofsky-Papst, R. Saf, B. Kunert, F. Hofer, R. Resel, and G. Trimmel. 2014. Flexible polymer/copper indium sulfide hybrid solar cells and modules based on the metal xanthate route and low temperature annealing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 124:117–125. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.01.043>

Gao, Z., J. Liu, and H. Wang. 2012. Investigation on growth of In_2S_3 thin films by chemical bath deposition. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 15:187–193. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2012.02.004>

García-Solé, J., L. E. Bausá-López, and D. Jaque-García. 2005. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons Ltd., Madrid, España.

Gopinath, G. R., R. W. Miles, and K. T. R. Reddy. 2013. Influence of Bath

Temperature on the Properties of In_2S_3 Films Grown by Chemical Bath Deposition. *Energy Procedia* 34:399–406. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610213010114>

Guo, T., G. Dong, F. Gao, Y. Xiao, Q. Chen, and X. Diao. 2013. High performance ZnO:Al films deposited on PET substrates using facing target sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 282:467–471. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.155>

Gurevich, Y., and M. Meléndez. 2010. *Fundamentos físicos de los fenómenos de contacto y su aplicación en celdas solares*. Fondo de cultura económica Ed., México, D.F.

Hodes, G. 2002. *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. Marcel Dekker, Inc., New York, New York.

Hollas, M. J. 2004. *MODERN SPECTROSCOPY*. Fourth. John Wiley & Sons Ltd., England.

John, T. T., M. Mathew, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, and Y. Kashiwaba. 2005. $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 89:27–36.

Kärber, E., K. Otto, a. Katerski, a. Mere, and M. Krunks. 2014. Raman spectroscopic study of In_2S_3 films prepared by spray pyrolysis. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 25:137–142. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.10.007>

Kim, B.-G., J.-Y. Kim, S.-J. Lee, J.-H. Park, D.-G. Lim, and M.-G. Park. 2010. Structural, electrical and optical properties of Ga-doped ZnO films on PET substrate. *Appl. Surf. Sci.* 257:1063–1067. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.014>

Kosyachenko, L. a. 2011. *Solar Cells - Thin-Film Technologies*. Available from: <http://www.intechopen.com/books/solar-cells-thin-film-technologies>

Krishna, S. 2001. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)*. Second Edi. Elsevier, Oxford, United Kingdom.

Lee, Y. H., K. W. Park, S. J. Kang, C. I. Yeo, J. B. Kim, E. K. Kang, Y. M. Song, and Y. T. Lee. 2015. Fabrication and analysis of thin-film GaAs solar cell on flexible thermoplastic substrate using a low-pressure cold-welding. *Curr. Appl. Phys.* 15:1312–1317. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567173915300146>

López-López, M., M. Ramírez-López, G. Santana-Rodríguez, R. Mendoza-Pérez, J. Aguilar-Hernández, F. de Moure-Flores, L. Zamora-Peredo, V. H. Méndez-García, O. de Melo, and J. Huerta-Ruelas. 2012. Procesamiento de aleaciones semiconductoras Ga(In)N. *Mater. Av.* 19:25–31.

Lugo-Loredo, S., Y. Peña-Méndez, M. Calixto-Rodríguez, S. Messina-Fernández, a.

Alvarez-Gallegos, a. Vázquez-Dimas, and T. Hernández-García. 2014. Indium sulfide thin films as window layer in chemically deposited solar cells. *Thin Solid Films* 550:110–113. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.115>

Mane, R. S., and C. D. Lokhande. 2002. Material science communication Studies on structural, optical and electrical properties of indium sulfide thin films. *Mater. Chem. Phys.* 78:15–17.

de Moure-Flores, F., J. G. Quiñones-Galván, a. Guillén-Cervantes, J. S. Arias-Cerón, G. Contreras-Puente, a. Hernández-Hernández, J. Santoyo-Salazar, M. de la L. Olvera, M. a. Santana-Aranda, M. Zapata-Torres, J. G. Mendoza-Álvarez, and M. Meléndez-Lira. 2012. Physical properties of CdTe:Cu films grown at low temperature by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.* 112:113110. Available from: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/112/11/10.1063/1.4768455>

Pagliari, M., G. Palmisano, and C. Rosaria. 2008. Flexible solar cells. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Palermo, Italy. Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract>

Perkampus, H.-H. 1992. UV-VIS spectroscopy and Its Applications. (C. H. Grinter and T. L. Threlfall, editors.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016599369387010U>

Poortmans, J., and V. Arkhipov. 2006. Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications. John Wiley & Sons Ltd., Leuven, Belgium.

Puspitasari, I., T. P. Gujar, K. D. Jung, and O. S. Joo. 2008. Simple chemical method for nanoporous network of In₂S₃ platelets for buffer layer in CIS solar cells. *J. Mater. Process. Technol.* 201:775–779.

Rincón-Mejía, E. A., and M. Aranda-Pereyra. 2006. 30 AÑOS DE ENERGÍA SOLAR EN MÉXICO. Asociación Nacional de Energía Solar A.C., México, D.F.

Santana-Rodríguez, G., O. De Melo, J. Aguilar-Hernández, R. Mendoza-Pérez, B. M. Monroy, a. Escamilla-Esquivel, M. López-López, F. De Moure, L. a. Hernández, and G. Contreras-Puente. 2013. Close space vapor transport of gallium nitride in vacuum. *Mater. Lett.* 96:34–37.

Schroder, D. K. 2006. SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION Third Edition. Third Edit. A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, Hoboken, New Jersey. Available from: <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471739065.html>

Schwarz-Schampera, U., and P. M. Herzig. 2002. Indium: geology, mineralogy and economics. Springer-Verlag, New York.

Service, P. H. 1999. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CADMIUM. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia.

Severin, K. P. 2004. Energy Dispersive Spectrometry of Common Rock Forming Minerals. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

Sze, S. M., and K. Kwok. 2007. PHYSICS OF SEMICONDUCTOR DEVICES. Third. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.

Thongkham, W., a. Pankiew, K. Yoodee, and S. Chatraphorn. 2013. Enhancing efficiency of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on flexible stainless steel foils using NaF co-evaporation. Sol. Energy 92:189–195. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2013.03.010>

Tobergte, D. R., and S. Curtis. 1988. INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA RAMAN. Washington. (E. V. Chesneau, editor.). The General Secretariat of the Organization of American States.

Vallejo-Lozada, W. A., and G. Gordillo-Guzmán. 2011. Desarrollo De Materiales Fotovoltaicos Usados Como Ventana Optica En Celdas Solares. :75.

Vandenabeele, P. 2013. Practical Raman Spectroscopy - An Introduction. John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, United Kingdom.

Williams, D. B., and B. C. Carter. 2009. Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science. Springer Science+Business Media, New York, New York. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/9780470727133.ch4>

Wold, A., and K. Dwight. 1993. SOLID STATE CHEMISTRY: Synthesis, Structure and Properties of Selected Oxides and Sulfides. Springer-Science+Business Media Dordrecht.

Wuerz, R., a. Eicke, F. Kessler, P. Rogin, and O. Yazdani-Assl. 2011. Alternative sodium sources for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells on flexible substrates. Thin Solid Films 519:7268–7271. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.399>

Yoosuf, R., and M. K. Jayaraj. 2005. Optical and photoelectrical properties of β -In₂S₃ thin films prepared by two-stage process. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 89:85–94.

10. APÉNDICE

Tabla 10-7.2-1 Abreviatura de algunas revistas científicas

| | |
|-------------------------------|---|
| Appl. Surf. Sci. | Applied Surface Science |
| Curr. Appl. Phys. | Current Applied Physics |
| J. Appl. Phys. | Journal of Applied Physics |
| J. Phys. Chem. Solids | Journal of physics and chemistry of solids |
| Sol. Energy | Solar Energy |
| Sol. Energy Mater. Sol. Cells | Solar Energy Materials and Solar Cells |
| Thin Solid Films | Thin Solid Films |

Figura 10-1 PDF In₂S₃ fase cúbica

| PDF#32-0456: QM=Intermediate; d=Diffractometer; I=(Unknown) | | | | | | | | | | | | PDF Card | |
|---|--------|-------------|-----------|------------------|--------|------------|----|------------|-------|-----------|---------|----------|--------|
| Indium Sulfide In ₂ S ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| Radiation=CuKa1 | | | | Lambda=1.5406 | | | | Filter= | | | | | |
| Calibration= | | | | 2T=13.979-61.660 | | | | I/Ic(RIR)= | | | | | |
| Ref: Level-1 PDF | | | | | | | | | | | | | |
| Cubic(Primitive), | | | | | | | | | | Z=11 | | mp= | |
| CELL: 10.734 x 10.734 x 10.734 <90.0 x 90.0 x 90.0> | | | | | | | | | | P.S= | | | |
| Density(c)=4.812 | | Density(m)= | | Mwt= | | Vol=1236.8 | | | | | | | |
| Ref: Ibid. | | | | | | | | | | | | | |
| Strong Lines: 1.90/X 2.07/8 3.24/7 1.64/6 2.68/5 1.55/5 1.82/4 2.19/4 | | | | | | | | | | | | | |
| 28 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown) | | | | | | | | | | | | | |
| # | d(Å) | I(f) | (h k l) | 2-Theta | Theta | 1/(2d) | # | d(Å) | I(f) | (h k l) | 2-Theta | Theta | 1/(2d) |
| 1 | 6.3300 | 25.0 | (1 1 1) | 13.979 | 6.989 | 0.0790 | 15 | 1.9810 | 18.0 | (5 2 0) | 45.764 | 22.882 | 0.2524 |
| 2 | 5.3200 | 8.0 | (2 0 0) | 16.650 | 8.325 | 0.0940 | 16 | 1.9630 | 8.0 | (5 2 1) | 46.208 | 23.104 | 0.2547 |
| 3 | 4.3430 | 8.0 | (2 1 1) | 20.432 | 10.216 | 0.1151 | 17 | 1.8970 | 100.0 | (4 4 0) | 47.914 | 23.957 | 0.2636 |
| 4 | 3.7490 | 35.0 | (2 2 0) | 23.713 | 11.857 | 0.1334 | 18 | 1.8480 | 8.0 | (5 3 0) | 49.268 | 24.634 | 0.2706 |
| 5 | 3.5550 | 8.0 | (3 0 0) | 25.028 | 12.514 | 0.1406 | 19 | 1.8150 | 35.0 | (5 3 1) | 50.225 | 25.112 | 0.2755 |
| 6 | 3.2370 | 65.0 | (3 1 1) | 27.532 | 13.766 | 0.1545 | 20 | 1.7890 | 4.0 | (6 0 0) | 51.007 | 25.503 | 0.2795 |
| 7 | 3.0990 | 25.0 | (2 2 2) | 28.784 | 14.392 | 0.1613 | 21 | 1.7650 | 4.0 | (6 1 0) | 51.751 | 25.876 | 0.2833 |
| 8 | 2.6810 | 50.0 | (4 0 0) | 33.394 | 16.697 | 0.1865 | 22 | 1.7420 | 4.0 | (6 1 1) | 52.486 | 26.243 | 0.2870 |
| 9 | 2.5970 | 8.0 | (4 1 0) | 34.507 | 17.254 | 0.1925 | 23 | 1.6970 | 25.0 | (6 2 0) | 53.989 | 26.995 | 0.2946 |
| 10 | 2.5320 | 18.0 | (4 1 1) | 35.422 | 17.711 | 0.1975 | 24 | 1.6560 | 8.0 | (5 4 1) | 55.439 | 27.720 | 0.3019 |
| 11 | 2.4690 | 18.0 | (3 3 1) | 36.357 | 18.179 | 0.2025 | 25 | 1.6370 | 60.0 | (5 3 3) | 56.139 | 28.070 | 0.3054 |
| 12 | 2.3360 | 8.0 | (4 2 1) | 38.506 | 19.253 | 0.2140 | 26 | 1.6190 | 18.0 | (6 2 2) | 56.820 | 28.410 | 0.3088 |
| 13 | 2.1890 | 35.0 | (4 2 2) | 41.206 | 20.603 | 0.2284 | 27 | 1.5490 | 45.0 | (4 4 4) | 59.640 | 29.820 | 0.3228 |
| 14 | 2.0660 | 75.0 | (5 1 1) | 43.781 | 21.891 | 0.2420 | 28 | 1.5030 | 18.0 | (5 5 1) | 61.660 | 30.830 | 0.3327 |

Figura 10-2 PDF In₂S₃ fase tetragonal

| PDF#25-0390: QM=Common(+); d=Diffractometer; l=(Unknown) | | | | | | | | | | | | PDF Card | |
|---|--------|-------------|----------|------------------|--------|------------|----|--------------|------|----------|---------|----------|--------|
| Indium Sulfide In ₂ S ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| Radiation=CuKα1 | | | | Lambda=1.5406 | | | | Filter= | | | | | |
| Calibration= | | | | 2T=10.927-56.621 | | | | l/c(RIR)=4.2 | | | | | |
| Ref: Level-1 PDF | | | | | | | | | | | | | |
| Tetragonal, I41/amd(141) | | | | | | | | Z=16 | | mp= | | | |
| CELL: 7.619 x 7.619 x 32.329 <90.0 x 90.0 x 90.0> | | | | | | | | P,S= | | | | | |
| Density(c)=4.613 | | Density(m)= | | Mwt= | | Vol=1876.7 | | | | | | | |
| Ref: Ibid. | | | | | | | | | | | | | |
| Strong Lines: 3.25/X 1.90/7 2.69/5 2.07/5 6.21/3 3.81/2 1.64/1 3.11/1 | | | | | | | | | | | | | |
| 39 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), l%-Type = (Unknown) | | | | | | | | | | | | | |
| # | d(Å) | l(f) | (h k l) | 2-Theta | Theta | 1/(2d) | # | d(Å) | l(f) | (h k l) | 2-Theta | Theta | 1/(2d) |
| 1 | 8.0900 | 4.0 | (0 0 4) | 10.927 | 5.464 | 0.0618 | 21 | 2.3640 | 3.0 | (1 0 13) | 38.033 | 19.016 | 0.2115 |
| 2 | 7.4000 | 3.0 | (1 0 1) | 11.950 | 5.975 | 0.0676 | 22 | 2.3090 | 1.0 | (3 1 4) | 38.975 | 19.487 | 0.2165 |
| 3 | 6.2100 | 30.0 | (1 0 3) | 14.250 | 7.125 | 0.0805 | 23 | 2.2250 | 3.0 | (3 0 7) | 40.509 | 20.255 | 0.2247 |
| 4 | 5.1100 | 12.0 | (1 1 2) | 17.340 | 8.670 | 0.0978 | 24 | 2.1990 | 9.0 | (3 1 6) | 41.010 | 20.505 | 0.2274 |
| 5 | 4.9270 | 2.0 | (1 0 5) | 17.989 | 8.994 | 0.1015 | 25 | 2.1230 | 1.0 | (1 1 14) | 42.548 | 21.274 | 0.2355 |
| 6 | 4.0410 | 3.0 | (0 0 8) | 21.977 | 10.989 | 0.1237 | 26 | 2.1070 | 2.0 | (3 2 1) | 42.887 | 21.443 | 0.2373 |
| 7 | 3.9470 | 2.0 | (1 0 7) | 22.508 | 11.254 | 0.1267 | 27 | 2.0740 | 45.0 | (1 0 15) | 43.604 | 21.802 | 0.2411 |
| 8 | 3.8110 | 18.0 | (1 1 6) | 23.322 | 11.661 | 0.1312 | 28 | 2.0090 | 3.0 | (2 1 13) | 45.091 | 22.545 | 0.2489 |
| 9 | 3.4450 | 2.0 | (2 0 4) | 25.840 | 12.920 | 0.1451 | 29 | 1.9050 | 65.0 | (2 2 12) | 47.700 | 23.850 | 0.2625 |
| 10 | 3.3920 | 2.0 | (2 1 1) | 26.251 | 13.126 | 0.1474 | 30 | 1.8450 | 1.0 | (1 0 17) | 49.353 | 24.677 | 0.2710 |
| 11 | 3.2490 | 100.0 | (1 0 9) | 27.429 | 13.714 | 0.1539 | 31 | 1.8213 | 6.0 | (4 1 3) | 50.039 | 25.020 | 0.2745 |
| 12 | 3.1120 | 12.0 | (2 0 6) | 28.662 | 14.331 | 0.1607 | 32 | 1.7766 | 1.0 | (4 1 5) | 51.389 | 25.694 | 0.2814 |
| 13 | 3.0150 | 1.0 | (2 1 5) | 29.604 | 14.802 | 0.1658 | 33 | 1.7224 | 1.0 | (4 0 8) | 53.130 | 26.565 | 0.2903 |
| 14 | 2.7700 | 3.0 | (2 0 8) | 32.291 | 16.146 | 0.1805 | 34 | 1.7161 | 1.0 | (3 2 11) | 53.340 | 26.670 | 0.2914 |
| 15 | 2.7410 | 3.0 | (2 1 7) | 32.642 | 16.321 | 0.1824 | 35 | 1.7037 | 3.0 | (3 3 6) | 53.760 | 26.880 | 0.2935 |
| 16 | 2.6940 | 50.0 | (0 0 12) | 33.228 | 16.614 | 0.1856 | 36 | 1.6673 | 3.0 | (3 1 14) | 55.031 | 27.516 | 0.2999 |
| 17 | 2.5570 | 1.0 | (2 2 4) | 35.065 | 17.532 | 0.1955 | 37 | 1.6615 | 3.0 | (1 0 19) | 55.240 | 27.620 | 0.3009 |
| 18 | 2.5320 | 1.0 | (3 0 1) | 35.422 | 17.711 | 0.1975 | 38 | 1.6429 | 13.0 | (4 1 9) | 55.920 | 27.960 | 0.3043 |
| 19 | 2.4720 | 4.0 | (3 0 3) | 36.312 | 18.156 | 0.2023 | 39 | 1.6242 | 5.0 | (4 2 6) | 56.621 | 28.311 | 0.3078 |
| 20 | 2.3820 | 1.0 | (3 1 2) | 37.734 | 18.867 | 0.2099 | | | | | | | |