



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**Películas Delgadas de Disulfuro de Hierro ( $\text{FeS}_2$ ) y Óxidos de Hierro  
( $\alpha\text{-FeO/S}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) por Depósito Químico y Tratamiento Térmico**

Que para optar por el Grado de  
**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

Presenta:  
**M. en C. DALIA ALEJANDRA MAZÓN MONTIJO**

Tutor Principal:  
**Dra. Santhamma Nair Maileppallil T., IER-UNAM**

Comité Tutor:  
Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, IIM-UNAM  
Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan P., IER-UNAM

**MÉXICO, D. F., JUNIO del 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.





**“Películas Delgadas de Disulfuro de Hierro ( $\text{FeS}_2$ ) y Óxidos  
de Hierro ( $\alpha\text{-FeO/S}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) por Depósito Químico y  
Tratamiento Térmico”**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de  
**Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales**

**P R E S E N T A**

**M. en C. Dalia Alejandra Mazón Montijo**

**TUTOR**

**Dra. Santhamma Nair Maileppallil T.**

## **JURADO ASIGNADO**

- Presidente: Dra. Hailin Zhao Hu  
(IER-UNAM)
- Secretario: Dr. Luis Rodríguez Fernández  
(IF - UNAM)
- 1<sup>er</sup> Vocal: Dra. Santhamma Nair Maileppallil Thankamma  
(IER - UNAM)
- 2<sup>do</sup> Vocal: Dr. Víctor Manuel García Saldivar  
(UACQ - UAZ)
- 3<sup>er</sup> Vocal: Dr. Sergio Jiménez Sandoval  
(CINVESTAV - unidad Querétaro)

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables  
(IER-UNAM)



---

*Cuando alcanzas la meta,  
el éxito no se medirá por lo que lograste,  
sino por los obstáculos que superaste  
y el aprendizaje obtenido durante el camino.*

*Ningún soñador es pequeño...  
Ningún sueño es demasiado grande.*

---

---

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>DEDICATORIA</b>	<i>i</i>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<i>ii</i>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<i>iv</i>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<i>v</i>
<b>RESUMEN</b>	<i>ix</i>
<b>ABSTRACT</b>	<i>xii</i>
<b>ABREVIATURAS PRINCIPALES</b>	<i>xv</i>
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>II. ANTECEDENTES</b>	<b>7</b>
II.1. Compuestos de Hierro: Óxidos y Disulfuros	7
II.2. Películas Delgadas Semiconductoras	10
II.2.1. Películas Delgadas de Óxidos de Hierro	12
II.2.1.1. Aplicación Principal: Fotelectrólisis del Agua ( <i>Water Splitting</i> )	15
II.2.2. Películas Delgadas de Disulfuro de Hierro	16
II.2.2.1. Aplicación Principal: Celdas Solares de Película Delgada	19
II.3. Depósito por Baño Químico	21
II.4. Tratamiento Térmico en Películas Delgadas	25
<b>III. PELÍCULAS DELGADAS DE <math>\alpha</math>-FeO/S</b>	<b>27</b>

---

---

III.1. Detalles Experimentales	27
III.1.1. Depósito por Baño Químico	27
III.1.2. Optimización de la Temperatura de Depósito	29
III.2. Resultados y Discusiones	31
III.2.1. Solución de Reacción	31
III.2.2. Tendencias de Crecimiento y Espesor	36
III.2.3. Composición Química	38
III.2.4. Morfología	41
III.2.5. Propiedades Estructurales y Ópticas	45
III.2.6. Propiedades Eléctricas	48
III.2.7. Caracterización Complementaria: Prueba Cualitativa de Estabilidad Química	50
III.3. Conclusiones del Capítulo	51
<b>IV. PELÍCULAS DELGADAS DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita</b>	<b>54</b>
IV.1. Desarrollo Experimental	54
IV.1.1. Optimización de la Temperatura de Tratamiento Térmico	55
IV.1.2. Preparación de la serie de películas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita con variación de espesor	56
IV.2. Resultados y Discusiones	57
IV.2.1 Tendencias de Crecimiento y Espesor	57
IV.2.2. Composición Química	60
IV.2.3. Morfología	62
IV.2.4. Propiedades Estructurales	64
IV.2.5. Propiedades Ópticas	69
IV.2.6. Propiedades Eléctricas	71
IV.2.7. Caracterización Complementaria: Prueba Cualitativa de Estabilidad Química	73

---

---

IV.3. Conclusiones del Capítulo	74
<b>V. PELÍCULAS DELGADAS DE FeS<sub>2</sub>-pirita</b>	<b>78</b>
V.1. Desarrollo Experimental	78
V.1.1. Preparación de las Películas por Sulfurización	78
V.2. Resultados y Discusiones	80
V.2.1. Características de las Películas y Espesor	80
V.2.2. Propiedades Estructurales	82
V.2.3. Composición Química	85
V.2.4. Morfología	87
V.2.5. Propiedades Ópticas	89
V.2.6. Propiedades Eléctricas	90
V.2.7. Caracterización Complementaria: Prueba Cualitativa de Estabilidad Química y Sensibilidad a la Humedad	92
V.3. Conclusiones del Capítulo	94
<b>VI. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS</b>	<b>98</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>103</b>
A.1. Equipos de Caracterización y Detalles de Medición	103
A.2. Técnicas y Herramientas de Caracterización	106
A.2.1. Mediciones de pH y el programa MEDUSA-HYDRA	106
A.2.2. Perfilometría	107
A.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	108
A.2.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	110
A.2.5. Difracción de Rayos X (DRX)	111
A.2.6. Reflectancia y Transmitancia: Determinación de Propiedades Ópticas ( $\alpha$ y $E_g$ )	115

---

---

A.2.7. Determinación de Propiedades Eléctricas	118
A.2.7.1. Medición de Resistividad con el Método de dos Puntas	118
A.2.7.2. Medición de Fotoconductividad (FC)	119
A.2.7.3. Efecto Hall	120
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	122

---



---

*Para mí Shocko*

*.....Porque esta parte de mi vida me llevó a conocerte,  
porque a partir de ese momento siempre has sido mi soporte, mi amigo.*

*Porque fuiste mi apoyo a larga distancia,  
mi auxiliar de laboratorio,  
el mejor preguntón de mis exámenes,  
y porque recibí tu incondicional ayuda en mis dudas.*

*Fuiste mi mejor instructor de disciplinarios  
y el mejor compañero de estudio.*

*Mi mejor casero, mi mejor compañía y distracción,  
Porque desde que decidí tomar este camino  
siempre has estado ahí a mi lado.*

*Porque ahora estas aquí  
y porque siempre estarás en mi corazón.*

*Te amo mi Shocko.*

*.....ahora sí, ya soy Doctora tatá,  
desde aquí hasta el cielo.*

---

*Mí más sincero agradecimiento:*

*A Díos por permitirme concluir esta etapa tan importante de mí vida y concederme la dicha de lograr todo lo que me he propuesto hasta el momento.*

*A mis padres por formarme con fuertes cimientos, lo que me ha permitido avanzar y cumplir todas mis metas y ser la mujer que ahora soy. Gracias.*

*A mis hermanos, sobrinos, tías "Tepo" y Fátima. Porque el aprendizaje que tenemos de la gente que nos rodea define, en cierta manera, las personas que seremos en el futuro. Porque el aprendizaje que yo he tenido de ustedes me ha ayudado bastante en mí formación personal y, espero que el que ustedes han tenido de mí compense un poco el tiempo que no he podido estar a su lado.*

*En general a toda mí familia: Mazonada, Arvizu Montíjo y Montiel González, que siempre han estado al pendiente de mí preparación y de la llegada del final de este proyecto. Gracias a todos.*

*A mis amiguis: Betty y Cecy. Aunque el tiempo nos ha distanciado la amistad ha permanecido por siempre y sobre todo. Que mis logros sean también suyos y las motive a llegar tan lejos como quieran. Las quiero mucho.*

*A los buenos amigotes: las feas (AnaRosa y Laura), Patrón (Antonio Verde), Nicolayev, Morris (RBK) y Colincillo (Colín, †), porque son prueba de que siempre es buen tiempo para hacer buenas amistades. Gracias por su apoyo incondicional en todas las cosas que hicimos y hacemos juntos, en todas las aventuras.*

*Importante para mí mencionar también el fuerte agradecimiento a todo el Club de Basketball del IER-UNAM. Por permitirme realizar también ese proyecto durante mí estancia en el IER. Las lucIERnagas y el WATT me mostraron que el esfuerzo, la dedicación y el cariño que le pones a las cosas*

---

*cuando decides hacerlas te rinden buenos frutos. Gracias por todas las enseñanzas que de cada uno recibí y la buena experiencia. 1...2...3...*

*Por otra parte, también agradezco a mi tutora de tesis la Dra. M.T.S. Nair por abrirme las puertas de su laboratorio y permitirme realizar este proyecto de investigación.*

*A los Doctores J. C. A. Huítrón y P. K. Nair por formar parte de mi comité tutorial y tomarse el tiempo de atenderme cuando fue necesario. Así como también a los miembros del Jurado: Dra. Hailin, Dr. Luis, Dr. Víctor y Dr. Sergio, por sus comentarios y correcciones a mi tesis que llevaron a mejorarla y por participar en mi examen de grado.*

*A J. Campos y María Luisa, no solamente por su apoyo en la caracterización de mis materiales sino también por su agradable compañía y amistad, que fue lo más importante. También a Rogelio Morán y Oscar G., por su apoyo en las diferentes necesidades de caracterización y de laboratorio que surgieron durante la elaboración de mi trabajo.*

*A Paty secretaria del Dpto. de Materiales Solares, al personal de biblioteca, a los muchachos del taller y al personal de administración del IER-UNAM y, también a las auxiliares del posgrado PCeIM Esther, Isabel y Diana. A todos ellos por apoyarme en distintas situaciones que se presentaron durante el desarrollo de mi doctorado.*

*Al CONACyT por la beca de Doctorado otorgada y por el financiamiento proporcionado a través de los proyectos CONACyT CB-101472 y LIFyCS-CONACYT 123122. Así como también a la UNAM por el apoyo económico a través del proyecto PAPIIT IN117912.*

*A todas aquellas personas que estuvieron presentes en este largo camino,  
Gracias.*



---

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>II.1.</b>	Características y propiedades del Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita.	8
<b>II.2.</b>	Características y propiedades del FeS <sub>2</sub> -pirita.	10
<b>II.3.</b>	Resumen sobre el estado del arte de películas de óxido de hierro.	14
<b>II.4.</b>	Resumen sobre el estado del arte de películas de FeS <sub>2</sub> -pirita.	18
<b>III.1.</b>	Solución de reacción utilizada en el depósito de las películas de <i>α</i> -FeO/S.	28
<b>III.2.</b>	Monitoreo del pH de la solución de reacción empleada para la formación de las películas de <i>α</i> -FeO/S.	32
<b>III.3.</b>	Prueba de estabilidad química para la película delgada de <i>α</i> -FeO/S(2.5h).	51
<b>IV.1.</b>	Prueba de estabilidad química para la película delgada de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita de 240 nm.	73
<b>V.1.</b>	Condiciones de tratamiento térmico (proceso de sulfurización) para la obtención de las películas de FeS <sub>2</sub> .	80
<b>V.2.</b>	Características estructurales de las películas de FeS <sub>2</sub> -pirita.	85
<b>V.3.</b>	Propiedades eléctricas determinadas para la serie de películas de FeS <sub>2</sub> -pirita junto con la Figura V.8 correspondiente a la respuesta de FC para la película FeS <sub>2</sub> /2-TT.	91
<b>V.4.</b>	Prueba de estabilidad química para la película delgada FeS <sub>2</sub> /2-TT.	93
<b>VI.1.</b>	Parámetros óptimos en el desarrollo de las tres series de películas estudiadas.	98
<b>VI.2.</b>	Propiedades y características de las tres series de películas de estudio preparadas a través de los parámetros óptimos.	99
<b>A.1.</b>	Parámetros utilizados en el cálculo de SD.	114
<b>A.2.</b>	Profundidad de muestreo para las películas de FeS <sub>2</sub> y Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	115

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
<b>II.1.</b> Estructura cristalina del Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita.	8
<b>II.2.</b> (a) Mineral FeS <sub>2</sub> -pirita (“oro de tontos”). (b) Celda unitaria de la FeS <sub>2</sub> -pirita. c) Coordinación del ión Fe <sup>2+</sup> y d) coordinación del ión S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> .	9
<b>II.3.</b> Esquema representativo de los procesos relevantes involucrados en la foto-oxidación del agua usando un semiconductor tipo- <i>n</i> como fotoánodo.	16
<b>II.4.</b> Esquema de la operación básica y los componentes de una celda solar de unión <i>n-p</i> .	20
<b>II.5.</b> Esquema general del depósito de películas delgadas por DBQ	23
<b>II.6.</b> (a) Diagrama de fases del sistema Fe – O y (b) del sistema Fe – O – S.	26
<b>III.1.</b> (a) Gráficas de espesor y (b) tasa de depósito en función de la duración del DBQ, para las películas de <i>α</i> -FeO/S obtenidas con diferentes temperaturas.	30
<b>III.2.</b> Películas de <i>α</i> -FeO/S: (a) recién retirada del baño químico y (b) con alrededor de 10 min de exposición al ambiente.	31
<b>III.3.</b> Solución de reacción: (a) sin formación de material y (b) con formación de precipitado y de película tanto en las paredes del vaso como en los sustratos.	32
<b>III.4.</b> Diagrama de distribución de especies del sistema químico mostrado en la Tabla III.1.	34
<b>III.5.</b> (a) Perfil de crecimiento de las películas delgadas de <i>α</i> -FeO/S depositadas a 40 °C a diferente t <sub>d</sub> . (b) Fotografía correspondiente a las películas de <i>α</i> -FeO/S obtenidas con un solo DBQ (lado izquierdo) y con doble DBQ (lado derecho).	37
<b>III.6.</b> Espectros de EDX de las películas delgadas de <i>α</i> -FeO/S obtenidas desde 0.5 a 3.5 h de t <sub>d</sub> : (a) región de baja energía y (b) región de alta energía.	39
<b>III.7.</b> (a) Proporciones relativas (expresadas en % atómico) de los elementos hierro y azufre en función del t <sub>d</sub> de las películas delgadas de <i>α</i> -FeO/S. (b) Relación S/Fe para la misma serie de películas.	40
<b>III.8.</b> (a) Imagen de FE-SEM de la película de <i>α</i> -FeO/S(2.5h). (b), (c) y (d) Aumento de las imágenes de FE-SEM para las películas de 1.5, 2.5 y 3.5 h, respectivamente.	42
<b>III.9.</b> Imágenes de FE-SEM de sección transversal de la película de <i>α</i> -FeO/S(2.5h).	42
<b>III.10.</b> Imágenes de FE-SEM de la película de <i>α</i> -FeO/S(2.5h) depositada sobre sustratos de vidrio/CdS.	43
<b>III.11.</b> Imágenes de FE-SEM de la película de <i>α</i> -FeO/S preparada con doble DBQ.	45

<b>III.12.</b>	(a) Espectro de R y T representativo de la serie de películas de $\alpha$ -FeO/S correspondiente a la película $\alpha$ -FeO/S(2h). (b) Sección del espectro de R donde se indica la tendencia del espesor de la serie de películas de $\alpha$ -FeO/S.	46
<b>III.13.</b>	(a) Espectro de $\alpha$ en función de $\lambda$ , (b) sección de alta absorción en función de la energía y (c) valores de la $E_g$ , de las películas de $\alpha$ -FeO/S preparadas con diferente $t_d$ .	47
<b>III.14.</b>	(a) Conductividad en oscuridad respecto al $t_d$ de la serie de películas de $\alpha$ -FeO/S. (b) Respuesta de la fotoconductividad en la película de $\alpha$ -FeO/S(2.5h).	49
<b>IV.1.</b>	(a) Patrones de difracción correspondientes a la serie de películas precursoras después del TT a diferentes temperaturas. (b) Fotografía de las películas antes (lado izquierdo) y después del TT (lado derecho).	56
<b>IV.2.</b>	Comparación de los espesores de las películas delgadas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita y sus correspondientes películas precursoras.	57
<b>IV.3.</b>	(a) Espectros de infrarrojo de las películas: precursora (línea amarilla) y Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita (línea roja). (b) Acercamiento de la región 3700 – 3000 cm <sup>-1</sup> para ambas películas.	59
<b>IV.4.</b>	Espectros de EDX de la película precursora (línea amarilla) y de la película de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita (línea roja): (a) región de baja y (b) de alta energía.	60
<b>IV.5.</b>	(a) Proporciones relativas (% atómico) de los elementos hierro y azufre en función del espesor de las películas delgadas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita. (b) Relación S/Fe para la misma serie de películas.	62
<b>IV.6.</b>	(a) Imagen de FE-SEM de la película de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita de 240 nm. (b) y (c) Aumento de las imágenes de FE-SEM de las películas de 180 y 240 nm, respectivamente.	63
<b>IV.7.</b>	(a) y (b) Imágenes de FE-SEM de sección transversal de la película de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita de 240 nm. (c) Espesor estimado a partir de la imagen de FE-SEM para la misma película.	64
<b>IV.8.</b>	Patrón de difracción de la película precursora después del TT a 475 °C junto con el patrón estándar de la fase hematita (líneas negras). Las marcas con asterisco corresponden a azufre ortorrómbico.	65
<b>IV.9.</b>	Mediciones de GIXRD a diferentes $\omega$ (0.5°, 1.0° y 2.5°) de la película de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita de 240 nm.	66
<b>IV.10.</b>	Patrones de difracción de las películas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita con diferente espesor (tratamiento térmico: 475 °C - 1.5 h).	67
<b>IV.11.</b>	Comparación de la posición y ancho de los picos ubicados a $2\theta \sim 35.5^\circ$ entre las películas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita de 100 y 240 nm.	69
<b>IV.12.</b>	(a) Espectros de R y T correspondientes a la película de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita de 240 nm. (b) Sección de los espectros de R donde se indica la tendencia del espesor en la serie de películas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita.	70

<b>IV.13.</b>	(a) Espectro del $\alpha$ en función de $\lambda$ , (b) sección de alta absorción en función de la energía y (c) valores de la $E_g$ de las películas de $Fe_2O_3$ -hematita con diferente espesor.	71
<b>IV.14.</b>	(a) Conductividad en oscuridad de la serie de películas de $Fe_2O_3$ -hematita. (b) Respuesta de fotoconductividad de la película de 240 nm.	72
<b>V.1.</b>	Ilustración donde se muestra la preparación de las películas precursoras previa al proceso de sulfurización (encapsulado tipo “sándwich”).	79
<b>V.2.</b>	(a) Apariencia de las películas antes (lado izquierdo) y después del proceso de sulfurización (lado derecho). (b) Espectros de infrarrojo de la película precursora (línea amarilla) y de la película sulfurada (línea negra). (c) Acercamiento de la región $480 - 360 \text{ cm}^{-1}$ para ambas películas.	81
<b>V.3.</b>	(a) Patrones de difracción de la serie de películas de $FeS_2$ junto con el patrón estándar de la fase cúbica del $FeS_2$ comparado con la medición tomada a la película precursora. (b) Acercamiento del pico de difracción de mayor intensidad ( $2\theta = 33.08^\circ$ ) de la película $FeS_2/2$ -TT.	84
<b>V.4.</b>	Espectros de EDX correspondientes a la película precursora (línea amarilla) y a la película de $FeS_2$ -pirita (línea negra): (a) región de baja energía y (b) región de alta energía. (c) Relación S/Fe de la serie de películas de $FeS_2$ -pirita.	86
<b>V.5.</b>	Imágenes de FE-SEM de la superficie de la película precursora (a y b) y, de la película de $FeS_2/2$ -TT (c y d). Los acercamientos en cada imagen corresponden a una región libre de grietas.	88
<b>V.6.</b>	Imágenes FE-SEM correspondientes a la zona interna de las grietas: (a) película precursora, (b) – (d) películas de $FeS_2$ -pirita 2,3 y 4-TT, respectivamente. (e) y (f) Imágenes de sección transversal de la película $FeS_2/2$ -TT.	89
<b>V.7.</b>	(a) Espectros de R y T y (b) gráfica del coeficiente de absorción contra energía de la serie de películas de $FeS_2$ -pirita, respectivamente. (c) Gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $(h\nu)$ para la misma serie de películas.	90
<b>V.8.</b>	Respuesta de FC para la película $FeS_2/2$ -TT.	91
<b>V.9.</b>	(a) Fotografía de las películas de $FeS_2/2$ -TT antes (lado izquierdo) y después (lado derecho) de estar en contacto con la humedad del ambiente. (b) y (c) imágenes de FE-SEM de la película expuesta al ambiente.	94
<b>A.1.</b>	Esquema del funcionamiento básico del perfilómetro (la línea punteada representa el movimiento de la punta y la línea roja el espesor).	108
<b>A.2.</b>	Procesos generados por la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra.	109
<b>A.3.</b>	(a) Transición de electrones para la generación de rayos X característicos. (b) Ejemplo de un espectro de EDX.	111
<b>A.4.</b>	Geometría de la difracción de rayos X.	113
<b>A.5.</b>	Representación de la profundidad de muestreo por el haz de rayos X con ángulo ( $\omega$ ) de incidencia variable (GIXRD).	113

---

<b>A.6.</b>	Diagrama de bandas de un semiconductor con: (a) transición directa y (b) transición indirecta.	117
<b>A.7.</b>	Esquema de la forma de la densidad de estados en un semiconductor amorfo.	118
<b>A.8.</b>	Arreglo de una película delgada para la medición de resistividad por el método de dos puntas.	119
<b>A.9.</b>	(a) Ilustración del principio básico de efecto Hall en un semiconductor tipo- <i>n</i> e (b) ilustración de la configuración de 4 puntas aplicada a las películas estudiadas.	120

---

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Instituto de Energías Renovables  
Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

## **Películas Delgadas de Disulfuro de Hierro ( $\text{FeS}_2$ ) y Óxidos de Hierro ( $\alpha\text{-FeO/S}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) por Depósito Químico y Tratamiento Térmico**

### **RESUMEN**

Por Dalia Alejandra Mazón Montijo.

En años recientes, se ha observado un aumento significativo en las investigaciones sobre películas delgadas de materiales alternativos para dispositivos de interés tecnológico, principalmente en las áreas fotovoltaica y fotoelectroquímica. En este escenario, materiales abundantes y con baja toxicidad como el disulfuro y los óxidos de hierro, están llamando fuertemente la atención de las comunidades científica y tecnológica. Si a estas cualidades se les une la opción de poder desarrollarlos mediante una ruta sencilla y viable, aumenta aún más el interés por su estudio. Por lo anterior, el objeto de esta investigación es desarrollar películas delgadas de óxidos ( $\alpha\text{-FeO/S}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita) y disulfuro de hierro ( $\text{FeS}_2$ -pirita), complementando el depósito de películas delgadas por baño químico con tratamientos térmicos post-depósito. Para la preparación de cada uno de los materiales, se determinaron los parámetros óptimos de depósito y/o de tratamiento térmico, considerando en cada caso tiempos cortos, temperaturas relativamente bajas y, en general, condiciones accesibles con las cuales se obtienen películas de buena calidad y reproducibilidad.

---

Las películas de  $\alpha$ -FeO/S fueron obtenidas directamente del baño químico. El comportamiento de su espesor presentó una tendencia típica a aumentar con respecto al tiempo de depósito de 120 hasta 315 nm para 0.5 y 2.5 h, respectivamente. Su composición química fue determinada básicamente por la relación entre Fe, O y S, este último en la menor proporción ( $S/Fe = 0.23$ , en las películas de mayor espesor). Su morfología fue agrietada y porosa, mostrándose reducción de la porosidad al incrementar el tiempo de depósito. Todas las películas presentaron estructura amorfa. Su coeficiente de absorción se mantuvo del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda's < 600 \text{ nm}$ ) y la brecha de energía prohibida fue de  $\sim 2.15 \text{ eV}$ . La conductividad eléctrica para toda la serie de películas se mantuvo del orden de  $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  con una ligera variación al exponerlas a iluminación. En cuanto a la estabilidad de la apariencia y adherencia al sustrato, las películas de  $\alpha$ -FeO/S fueron estables al estar en contacto con un medio neutro (NaCl - 1.0 M).

Las películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita fueron preparadas a través de la aplicación de tratamiento térmico en atmósfera de aire a películas precursoras ( $\alpha$ -FeO/S obtenidas a diferente tiempo de depósito). Este tratamiento provocó cambios en la estructura, espesor, composición química y morfología, principalmente. La estructura de las películas fue policristalina con la fase de la hematita. El valor promedio del tamaño de cristal fue de 23 nm y los parámetros de red  $a_0$  y  $c_0$  de 0.5046 nm y 1.3776 nm, respectivamente. La variación del espesor mostró la misma tendencia que la observada en las películas precursoras solo que con una reducción de alrededor de 65 nm (a partir de las películas depositadas a 1 h). Independientemente de que se obtuvo la fase hematita del óxido de hierro en las películas, también se identificó S en su composición química pero en menor proporción que el presentado en las películas precursoras ( $S/Fe = 0.15$  para las películas de espesor de 240 nm). La morfología agrietada de las películas precursoras se conservó, aunque con un mayor ensanchamiento de las grietas de aproximadamente 50%. Por otro lado, el coeficiente de absorción se mantuvo del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda's < 700 \text{ nm}$ ) y la brecha de energía prohibida fue de  $\sim 1.75 \text{ eV}$ . Su conductividad eléctrica en oscuridad se mantuvo del orden de  $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  e incremento un factor de 2 al aplicar iluminación. También, con el tratamiento térmico se promovió una mayor adherencia al sustrato y,

---

además, se incrementó la estabilidad de las películas en los diferentes medios de prueba (HCl, NaCl y NaOH - 1.0 M).

Las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita fueron preparadas aplicando el proceso de sulfurización a películas precursoras (*a*-FeO/S(2.5h)). La estructura de las películas resultó con la fase de la pirita con tamaño de cristal ~14 nm y parámetro de red  $a_0$  de 0.5406 nm. Además del cambio de fase presentado en las películas, la sulfurización también tuvo efecto en el espesor, donde se observó una reducción de 315 nm de las películas precursoras a 290 nm de las películas FeS<sub>2</sub>-pirita. El análisis de la composición química mostró un ligero exceso de azufre reflejado en la relación S/Fe ~2.33. La variación de los parámetros de sulfurización: tiempo y cantidad total de azufre, no influyeron de manera sobresaliente en el espesor o en la composición química de la serie de películas de FeS<sub>2</sub>-pirita, excepto en su morfología. La morfología de las películas también fue agrietada, compacta y granular, sin la porosidad observada en los otros materiales. El coeficiente de absorción para estas películas fue del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda$ 's < 1100 nm) y una brecha de energía prohibida ~0.85 eV. Su conductividad eléctrica tipo-*p* varió entre 2 y 1.2 ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup> mostrando ligera fotosensibilidad. Los valores promedio de movilidad y de la densidad de portadores de carga se estimó en ~14 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> y ~7x10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>, respectivamente. En cuanto a la estabilidad de la apariencia y adherencia al sustrato, las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita fueron estables al estar en contacto con los medios ácido y neutro (HCl y NaCl - 1.0 M).

Las características y propiedades presentadas por las películas elaboradas en este trabajo muestran potencial para continuar con su estudio, encaminando las investigaciones hacia la mejora de sus propiedades para promover sus aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos y/o fotoelectroquímicos.

---

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Instituto de Energías Renovables  
Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

## Iron Disulfide ( $\text{FeS}_2$ ) and Iron Oxides ( $\alpha\text{-FeO/S}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Thin Films via Chemical Deposition and Annealing

### ABSTRACT

By Dalia Alejandra Mazón Montijo.

In recent years, there is a significant growth in research on alternative thin film materials for applications in devices mainly for photovoltaics and photoelectrochemistry. In this scenario, abundant and low toxicity materials such as iron disulfide and iron oxides attract attention of scientific and technological communities. If a simple and reliable preparation of thin films is added to above qualities, the interest in the study of those materials increases even more. Thus, the goal of this research is to develop thin films of iron oxides ( $\alpha\text{-FeO/S}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematite) and iron disulfide ( $\text{FeS}_2$ -pyrite) by complementing the chemical bath deposition with post-deposition annealing. For each material the optimal deposition and annealing parameters were determined considering short times, relatively low temperatures and, in general, accessible conditions with which good quality and reproducibility of the films are obtained.

The  $\alpha\text{-FeO/S}$  films were obtained directly from the chemical bath. The thickness variation showed a typical trend to increase with the deposition time from 120 to 315 nm

---

for 0.5 and 2.5 h, respectively. The chemical composition was based in the relationship between Fe, O and S, the last one in the lowest proportion (S/Fe = 0.23 in the thicker films). The morphology showed a cracked and porous film with a reduction of porosity with the increase of the deposition time. In addition, the films resulted with amorphous structure. The absorption coefficient was of the order of  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda's < 600 \text{ nm}$ ) and the bandgap was  $\sim 2.15 \text{ eV}$ . The electrical conductivity of all films was of the order of  $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  and showed a slight photosensitivity. The films showed appearance and adherence to the substrate stability in neutral media (NaCl - 1.0 M).

The  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematite films were prepared through the annealing in air of the precursor films (*a*-FeO/S thin films obtained with different deposition time). The annealing caused changes in structure, thickness, chemical composition and morphology, mainly. The films resulted polycrystalline with the hematite phase. The crystallite size average was of 23 nm and lattice parameters  $a_0$  and  $c_0$  of 0.5046 and 1.3776 nm, respectively. The thickness variation showed the same trend observed in the precursor films but with a reduction of about 65 nm (from the 1 h deposited film). Irrespective of the presence of the hematite phase, sulfur was also identified in the chemical composition but in a less proportion than in the precursor films (S/Fe = 0.15 for the 240 nm thick film). The cracked and porous morphology was still present but with a widening of the cracks of about 50%. On the other side, the absorption coefficient was of order of  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda's < 700 \text{ nm}$ ) and bandgap was  $\sim 1.75 \text{ eV}$ . The electrical dark conductivity was of the order of  $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  and it showed an increment in a factor of 2 when submitted to illumination. In addition, the annealing promoted a better adherence to the substrate and the films showed a more stable appearance when they were immersed in different media (HCl, NaCl y NaOH - 1.0 M).

The  $\text{FeS}_2$ -pyrite films were prepared applying the sulfurization process to the precursor films (*a*-FeO/S(2.5h)). The crystalline structure of the films was the pyrite phase of iron disulfide with grain sizes of  $\sim 14 \text{ nm}$  and lattice constant  $a_0$  of 0.5406 nm. In addition to the phase change occurred in the films, the sulfurization had affect also in

---

the thickness, where a reduction from 315 nm of the precursor films to 290 nm of the pyrite films was observed. The chemical composition analysis showed a slight sulfur excess, observed in S/Fe ratio  $\sim 2.33$ . The variation of the sulfurization parameters: annealing time and total amount of sulfur did not influence significantly on the thickness or the chemical composition of the pyrite films, except in their morphology. The morphology of the films was cracked too, compact and granular without the porosity observed in the other materials. The absorption coefficient was of order of  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda$ 's  $< 1100 \text{ nm}$ ) and bandgap was  $\sim 0.85 \text{ eV}$ . The *p*-type electrical conductivity was between 2 and  $1.2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  with a slight photosensitivity. The averaged values of the mobility and charge carriers concentration was determined around  $14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , respectively. The pyrite films were stable when were immersed in acidic and neutral media (HCl y NaCl - 1.0 M).

The characteristics and properties observed in the films obtained in this work showed potential to continue with their study, guiding the investigations toward the improvement their properties to promote their application in photovoltaic and/or photoelectrochemical devices.

---

## ABREVIATURAS PRINCIPALES

$\alpha$	: coeficiente de absorción
$\rho_x$	: densidad, donde x corresponde al compuesto
$\sigma$	: conductividad eléctrica
$\sigma_o$	: conductividad eléctrica en oscuridad
$\sigma_i$	: conductividad eléctrica en iluminación
$\lambda$	: longitud de onda
$\rho$	: resistividad
$\mu_x$	: movilidad de portadores de carga, donde x depende del tipo de conductividad
$\omega$	: ángulo de incidencia del haz en mediciones de GIXRD
$h\nu$	: energía
<i>a</i> -FeO/S	: fase amorfa de oxo/sulfuro de hierro
$a_0$	: parámetro de red
$c_0$	: parámetro de red
CSPD	: Celdas Solares de Película Delgada
d	: espesor
DBQ	: Depósito por Baño Químico
$D_c$	: tamaño de cristal
DDE	: Diagramas de Distribución de Especies Químicas
$d_{hkl}$	: distancia interplanar del plano (hkl)
DRX	: Difracción de Rayos X
$e^-$	: electrones
$e^-/h^+$	: par electrón/hueco
EDX	: Espectroscopía de Dispersión de rayos X
$E_g$	: brecha de energía prohibida
IR	: Infrarrojo
FC	: fotoconductividad
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hematita	: óxido de hierro con fase cristalina de hematita
FeS <sub>2</sub> -marcasita	: disulfuro de hierro con fase cristalina de marcasita
FeS <sub>2</sub> -pirita	: disulfuro de hierro con fase cristalina de pirita
FE-SEM	: Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo

---

GIXRD	: Glancing Incidence X Ray Diffraction
$h^+$	: huecos
I-t	: corriente contra tiempo
I-V	: corriente contra voltaje
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
$K_{ps}$	: constante del producto de solubilidad
MEDUSA	: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms
$N_2/S$	: ambiente de nitrógeno enriquecido con azufre
$n_x$ ó $p_x$	: densidad de portadores de carga, donde $x$ depende del tipo de conductividad
PEC	: Celdas fotoelectroquímicas
R	: Reflectancia
SD	: Sample Depth (profundidad de muestreo)
SEM	: Microscopio Electrónico de Barrido
$S_{tot}$	: cantidad total de azufre utilizada en el proceso de sulfurización
T	: Transmitancia
$T^\circ$	: temperatura
$T_d$	: temperatura de depósito
$t_d$	: tiempo de depósito o duración del depósito
TEA	: trietanolamina
tipo- $n$	: semiconductor donde los portadores de carga mayoritarios son $e^-$
tipo- $p$	: semiconductor donde los portadores de carga mayoritarios son $h^+$
TT	: tratamiento térmico
$TT_t$	: tiempo de tratamiento térmico
$TT_T$	: temperatura de tratamiento térmico
Vis-NIR	: región visible-infrarrojo cercano del espectro electromagnético
Z	: número atómico



## I. INTRODUCCIÓN

Los recientes y cada vez más acelerados desarrollos tecnológicos demandan con mayor intensidad, la preparación y caracterización de nuevos y mejores materiales, entre los cuales los semiconductores siguen recibiendo particular atención, sobre todo en la forma de película delgada debido a sus múltiples aplicaciones en diferentes dispositivos optoelectrónicos. Por ello, en el campo de la Ciencia de los Materiales se ha puesto un especial interés, por un lado, en el desarrollo de películas delgadas semiconductoras de materiales *alternativos* que cumplan con las características de estar formados por elementos poco tóxicos y de alta abundancia y con propiedades adecuadas para una aplicación determinada. Y, por otro lado, que la preparación de estos materiales sea a través de metodologías que proporcionen películas delgadas de buena calidad, que sean sencillas, de bajo costo y provoquen un mínimo efecto nocivo en el ambiente con la finalidad de no contribuir con la problemática ambiental.

Existen varias metodologías para depositar películas delgadas semiconductoras dentro de las cuales destacan: evaporación, rocío pirolítico, sol-gel, erosión catódica, ablación láser, depósito por capa atómica, electrodeposición, depósito por baño químico, entre otras [1]. Este último es un método muy conveniente para hacer depósitos sobre una amplia variedad y tamaño de sustratos, bajo condiciones no especiales de presión y temperatura (presión atmosférica y temperatura  $\leq 90$  °C) [2,3]. Las películas obtenidas con baño químico son consideradas de buena calidad, uniformes, bien adheridas al sustrato, reproducibles y comparables con las producidas por otros métodos de depósito más sofisticados.

Con baño químico se han logrado depositar películas estequiométricas con estructura policristalina, aunque también películas amorfas las cuales al aplicarles tratamientos térmicos post-depósito pueden alcanzar la estequiometría deseada y la cristalización del material, si ese fuera el caso. Utilizando esta metodología, se han logrado obtener películas delgadas de un gran número de sulfuros y selenuros de metales, por ejemplo: CdS, CdSe, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PbS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS, ZnS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CdTe, también películas de hidróxidos y óxidos tales como Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO, Cd(OH)<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, solo por mencionar algunos [2–6]. No obstante, a pesar de los beneficios que presenta el depósito por baño químico, existe aún cierta controversia sobre su implementación, principalmente a gran escala. Esto es porque para llevarse a cabo, se parte de soluciones acuosas que contienen metales que en su mayoría son considerados tóxicos, por ejemplo en los depósitos de películas de CdSe y PbS. De esta manera, se considera un reto importante la implementación del baño químico para el desarrollo de películas delgadas de materiales que sean menos tóxicos, de mayor abundancia y que además, presenten propiedades que les permitan tener un buen desempeño en alguna aplicación asignada. Respecto a esto, películas delgadas de compuestos de hierro, específicamente películas de disulfuro y de óxidos de este metal, constituyen una clase prometedora de materiales con potencial para ser empleadas en dispositivos de gran interés tecnológico tales como los fotovoltaicos y fotoelectroquímicos.

Las películas delgadas de disulfuro de hierro con la fase cristalina de la pirita (FeS<sub>2</sub>-pirita) son estudiadas desde los 70's, pero las diferentes complicaciones que han surgido para su obtención, principalmente: la falta de cristalinidad, mezcla de fases (pirita-marcasita) y/o presencia de impurezas de azufre, han hecho que su desarrollo sea lento [7]. Pese a ello, se han encontrado reportes en los que se describe que las cualidades de dicho material pueden ser aprovechadas para utilizarlo como capa absorbidora en una celda solar de película delgada. Para estructuras basadas en este material, se ha logrado alcanzar una eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica de alrededor del 3%, esto en contra del 15 – 20% de eficiencia teórica calculada [7–10]. El bajo porcentaje

alcanzado se atribuye, sobre todo, a las dificultades que se han tenido para controlar los defectos en la película de FeS<sub>2</sub>-pirita provocados, muchas veces, por la falta de control de los parámetros de depósito o bien, por el uso de una inadecuada metodología para el desarrollo del material [11,12]. Ahí radica la importancia de la búsqueda y optimización de metodologías de desarrollo para este tipo de materiales, con la finalidad de que a través de ello se mejoren sus propiedades y así, puedan proporcionar un mejor desempeño cuando sean utilizadas.

En el caso de las películas de óxido de hierro, una de las principales aplicaciones donde se les ha involucrado es en el área electroquímica, principalmente en el proceso de fotoelectrólisis del agua (*Water Splitting*), donde cumplen la función de ánodos en las celdas fotoelectroquímicas que es donde se lleva la evolución de O<sub>2</sub> y, consecuentemente, la producción de H<sub>2</sub> [13–16]. La eficiencia de conversión teórica de energía solar a hidrógeno en celdas donde se utiliza este material se encuentra alrededor del 13 – 15%. Sin embargo, las deficiencias presentadas en sus propiedades tales como alta resistividad, una rápida recombinación de portadores de carga, entre otras, no han permitido que se alcancen estos valores y solo se ha logrado una eficiencia  $\leq 3\%$  [17,18]. No obstante, la producción de H<sub>2</sub> a través de la degradación de agua utilizando óxidos de hierro es un camino viable, que aún necesita ser más explorado, sobre todo en lo concerniente al desarrollo del material para mejorar sus propiedades y buscar incrementar la eficiencia de los dispositivos donde se aplique.

En el presente trabajo se desarrolló una ruta alternativa y relativamente sencilla para la preparación de películas delgadas de compuestos de hierro con las siguientes características: una serie de películas con *fase amorfa de oxo/sulfuro de hierro* (*a*-FeO/S), otra serie de películas de *óxido de hierro con la fase cristalina de la hematita* (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita) y una más de *disulfuro de hierro con la fase cristalina de la pirita* (FeS<sub>2</sub>-pirita). Las películas de *a*-FeO/S se obtuvieron directamente del baño químico y, además de estudiarlas de manera independiente, fueron empleadas como películas precursoras para

formar la serie de películas de FeS<sub>2</sub>-pirita a través del proceso de sulfurización y, la serie de películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita por tratamiento térmico convencional en aire. Todos los detalles del depósito químico y de cada uno de los tratamientos térmicos utilizados para el desarrollo de los materiales están descritos en este trabajo. Además, se analizan y discuten la composición química, la morfología y el espesor resultante de cada una de las series de películas, así como sus propiedades ópticas, estructurales y eléctricas. También, se incluyen algunas pruebas complementarias como la estabilidad química en diferentes medios y sensibilidad a la humedad, ambas pruebas de tipo cualitativo.

El desarrollo de las películas por la ruta propuesta y el análisis de sus características y propiedades, *abre una brecha de estudio que, además de proporcionar una vía alternativa para su elaboración, permitirá avanzar en el conocimiento sobre estos materiales para considerar la posibilidad de su aplicación en dispositivos fotovoltaicos y/o fotoelectroquímicos de interés tecnológico.* De esta manera, el principal objetivo de esta tesis es *desarrollar y estudiar las propiedades de películas delgadas semiconductoras de óxidos y disulfuro de hierro preparadas a partir del método de depósito por baño químico y tratamiento térmico post-depósito.* Este objetivo engloba la principal investigación realizada en este trabajo, la cual pretende ser un punto de referencia para que se continúe con el estudio en estos materiales, acrecentar el interés en ellos y promover su aplicación.

En lo concerniente al desarrollo de los materiales se involucraron los siguientes objetivos particulares:

- ❖ establecer las condiciones de depósito por baño químico para obtener las películas delgadas de  $\alpha$ -FeO/S;
- ❖ establecer las condiciones de tratamiento térmico convencional post-depósito para obtener las películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita y,

- ❖ establecer las condiciones del proceso de sulfurización post-depósito para obtener las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita.

En cada uno de ellos se busca establecer parámetros óptimos de depósito o de tratamientos térmicos, donde se aseguren la reproducibilidad y buena calidad de las películas.

Otro aspecto importante a cubrir y que es parte fundamental del trabajo, es la caracterización de los materiales obtenidos. En este sentido, se investigaron las características y propiedades de las tres series de películas, enfocándose principalmente en los siguientes puntos:

- ❖ análisis y estudio de la composición química, morfología y espesor y,
- ❖ análisis y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

Finalmente, conjuntando todos los resultados, se determinó de manera *cualitativa*, si las películas obtenidas presentan potencial para considerar su aplicación en dispositivos como los antes mencionados.

Para tener un mejor entendimiento del trabajo desarrollado, la tesis está estructurada en VI capítulos. El capítulo I corresponde a esta sección que incluyó la *Introducción* y los *Objetivos* con los cuales se proporcionó un panorama general sobre la investigación desarrollada en este proyecto. El capítulo II atañe a los *Antecedentes*, donde se abordan algunos conceptos y fundamentos que ayudarán a soportar la investigación realizada, así como una pequeña sección sobre el estado del arte de los materiales elaborados en este trabajo. La descripción que involucra a cada uno de los materiales de estudio y que abarca los detalles experimentales, el resultado y las discusiones al respecto de las características y propiedades de las películas delgadas y, una breve conclusión, se ha dividido en los siguientes tres capítulos: las *películas de  $\alpha$ -FeO/S* se presentan en el capítulo III, las

películas de  $Fe_2O_3$ -hematita y  $FeS_2$ -pirita en el capítulo IV y V, respectivamente. Finalmente, en el capítulo VI se describen las *conclusiones generales* del trabajo y, algunos comentarios sobre las *perspectivas a futuro sobre el proyecto*. Además, como secciones complementarias, se añade la *Bibliografía* y los *Anexos*; en esta última se presentan los equipos y detalles de medición utilizados en la caracterización de los materiales desarrollados y algunos fundamentos básicos sobre las técnicas empleadas.

## II. ANTECEDENTES

### II.1. Compuestos de Hierro: Óxidos y Disulfuros.

El hierro (Fe) es uno de los metales conocidos desde la antigüedad y a partir de su descubrimiento ha sido muy utilizado por el hombre, incluso forma parte de procesos biológicos como lo es el transporte de oxígeno en la sangre [19,20]. Este metal se encuentra en grandes cantidades en la corteza terrestre (~230 billones de toneladas), en México se produjeron alrededor de ocho millones de toneladas hasta el 2013 [21,22]. Principalmente el Fe, se encuentra en minerales formando óxidos, carbonatos, sulfuros y silicatos. Dentro de estos, los óxidos son considerados de especial importancia, una de las razones es que son de las principales fuentes para obtener el metal. También pueden ser aplicados en diversas áreas del campo científico y tecnológico, teniendo presencia tanto en procesos industriales como en los relacionados con el medio ambiente, por ejemplo: en pigmentos de pinturas, cementos, impermeabilizantes, en la industria del acero, en la composición de fertilizantes, cosméticos, etc. [19,23–25].

Existe una gran diversidad de óxidos de hierro, conociéndose alrededor de 16 variedades, cada una con sus respectivas propiedades químicas y físicas que van en función de su estructura cristalina y composición química [25,26]. En particular, el mineral *hematita* es un óxido de hierro de color rojizo-marrón, comúnmente encontrado en la naturaleza debido a su alta estabilidad termodinámica y química. Como ya se mencionó, su uso como fuente de extracción de hierro es de gran importancia, ya que contiene alrededor del 70% del metal (% en peso) [26]. Además, también se utiliza como agente pulidor, en detección de gases y humedad y, en diferentes procesos metalúrgicos y de catálisis [16,19,24,25].

La estructura cristalina del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita es de tipo corindón (como el  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), la cual se describe como una red hexagonal compacta de iones oxígeno dispuestos de tal manera que cada uno forma el vértice de un octaedro unido por un átomo de hierro en el centro, formando unidades del tipo  $\text{FeO}_6$  (Figura II.1) [19,29–32]. De acuerdo al patrón estándar de difracción de rayos X de este mineral, JCPDS #33-0664, los valores de las constantes de red son:  $a_0 = 0.5036 \text{ nm}$  y  $c_0 = 1.3749 \text{ nm}$ . Otras características y propiedades del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita se muestran en la Tabla II.1.

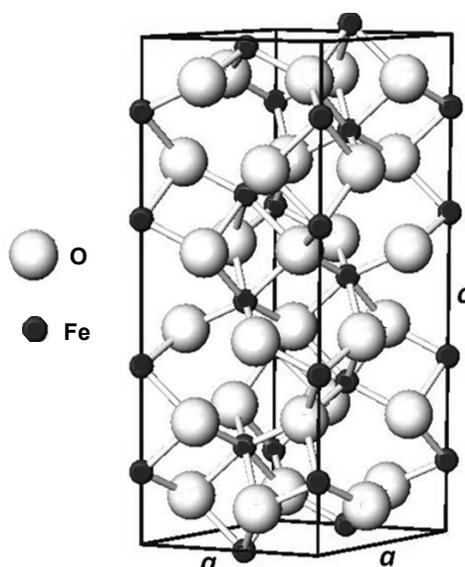


Figura II.1. Estructura cristalina del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita [27,28].

Tabla II.1. Características y propiedades del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita [24,27,33,34].

longitud de enlace	Fe – Fe	3 – 4 Å
	Fe – O	~ 2.0 Å
	O – O	2.91 Å
densidad	5.25 g/cm <sup>3</sup>	
$\Delta H_{298}^\circ$	- 822.16 kJ/mol	
$\Delta G_{298}^\circ$	- 740.98 kJ/mol	
punto de fusión	1565 °C (descompone)	
solubilidad	insoluble en $\text{H}_2\text{O}$ y soluble en ácido	

Otra variedad de compuestos de hierro de gran interés es la que forma con el grupo de los calcogenuros, en particular con el azufre (calcogenuros: palabra derivada del griego *chalkos*, “formador de minerales”, principalmente minerales de cobre [19,35]). Los sulfuros de hierro son menores en cantidad comparados con los óxidos y en ellos se favorece el estado de oxidación 2+ del metal. Dentro de estos materiales se halla el disulfuro de hierro,  $\text{FeS}_2$ , el cual está formado por iones ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y disulfuro ( $\text{S}_2^{2-}$ ). El uso de este mineral ha sido principalmente como materia prima en la fabricación de algunos compuestos de azufre tales como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$  e incluso azufre elemental. Además, por su similitud en apariencia con el oro, “oro de tontos” (Figura II.2a), también se aplica en la fabricación de joyería y bisutería.

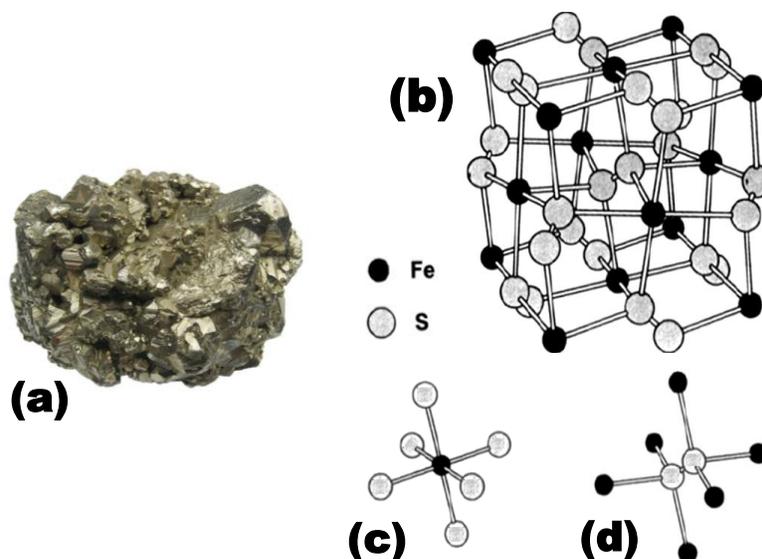


Figura II.2. (a) Mineral  $\text{FeS}_2$ -pirita (“oro de tontos”). (b) Celda unitaria de la  $\text{FeS}_2$ -pirita. c) Coordinación del ión  $\text{Fe}^{2+}$  y d) coordinación del ión  $\text{S}_2^{2-}$  [36–38].

El disulfuro de hierro puede cristalizar en dos fases: *marcasita* y *pirita*, que pertenecen al sistema ortorrómbico y cúbico, respectivamente [7,39]. Además de diferir en su aspecto visual, la diferencia fundamental entre ellas, resultado de sus estructuras cristalinas, es el valor de la brecha de energía prohibida: 0.35 eV para  $\text{FeS}_2$ -marcasita y

entre 0.8 – 1.1 eV para FeS<sub>2</sub>-pirita, lo que provoca que la primera se considere inadecuada como capa absorbadora en celdas solares de película delgada, ya que un material con brecha de energía tan angosta no permite que se alcancen altas eficiencias en estos dispositivos [8,39–41]. El FeS<sub>2</sub>-pirita presenta estructura cristalina del tipo NaCl pero distorsionada, donde los cationes Fe<sup>2+</sup> se localizan en las posiciones del Na<sup>+</sup> y las unidades S<sub>2</sub><sup>2-</sup> son centradas en las posiciones del Cl<sup>-</sup> pero orientadas, de tal manera, que se inclinan hacia los ejes cúbicos (Figura II.2b). Cada catión se encuentra coordinado con 6 átomos de azufre formando un octaedro (Figura II.2c) y a su vez, cada átomo de azufre se enlaza con tres átomos del metal y otro de azufre, formándose un tetraedro distorsionado (Figura II.2d) [36,42,43]. De acuerdo al patrón estándar para este mineral, JCPDS #42-1340, el valor de su parámetro de red es  $a_0 = 0.54175$  nm. Otras características y propiedades de FeS<sub>2</sub>-pirita son proporcionadas en la Tabla II.2.

Tabla II.2. Características y propiedades del FeS<sub>2</sub>-pirita [24,34,36,39,43].

longitud de enlace	Fe – Fe	3.83 Å
	Fe – S	2.26 Å
	S – S	2.15 Å
densidad		5.02 g/cm <sup>3</sup>
$\Delta H_{298}^{\circ}$		- 171.5 kcal/mol
$\Delta G_{298}^{\circ}$		- 160.1 kcal/mol
estabilidad térmica		742 °C
coeficiente de expansión térmica a 300 K		8.6x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
punto de fusión		743 °C (descompone)
solubilidad		insoluble en H <sub>2</sub> O

## II.2. Películas Delgadas Semiconductoras.

Las películas delgadas se han utilizado durante más de medio siglo en la fabricación de una gran variedad de dispositivos tales como recubrimientos ópticos, duros y decorativos. También, para proteger superficies de desgaste, corrosión y/o para

proporcionarles cierta resistencia química. En general, se aplican con la finalidad de modificar y/o aumentar la funcionalidad de una superficie o un sustrato, ya que cambian sus propiedades (ópticas, eléctricas, térmicas, etc.) [44–46].

El término película delgada no tiene una definición precisa, pero en la mayoría de la literatura se refieren a materiales formados por la condensación una a una de especies químicas como iones, átomos o moléculas. También, muchas veces se le relaciona con el espesor, que puede ir de  $\sim 10$  nm hasta  $\leq 1$   $\mu\text{m}$ , aunque este intervalo no es riguroso [1,44,50–52]. Las películas pueden consistir de composición homogénea y cierta estructura cristalina, o bien, composición no homogénea y ser amorfas; dependiendo de la aplicación a la que vayan encaminadas, estas características pueden ser o no adecuadas. Además, deben contar con buena adherencia al sustrato que las soporta y ser uniformes para que se consideren de buena calidad [47]. Todas las propiedades y características que presenten las películas delgadas dependen y pueden ser modificadas por los métodos de depósito que se utilizan para su fabricación.

Las películas delgadas semiconductoras son probablemente de los materiales más estudiados en la actualidad. La principal razón de esto, son sus propiedades eléctricas y ópticas, que permiten que puedan utilizarse en una amplia variedad de dispositivos. Dentro de sus propiedades más interesantes se encuentran la brecha de energía prohibida ( $E_g$ ) y la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ), que son valores intermedios entre los de un conductor y un aislante, lo que permite un flujo de electrones que puede ser sintonizable con la temperatura, por ejemplo. En particular, la utilización de películas delgadas semiconductoras de compuestos binarios ha mostrado tener gran funcionalidad en los dispositivos donde se han utilizado, presentando un buen desempeño y permitiendo que se reduzcan costos de producción [49,50]. Desde el punto de vista tecnológico, estos materiales tienen bastante área de aplicación y, considerando la gran demanda energética de hoy en día, las investigaciones que los involucran se han enfocado en su uso en el área

fotovoltaica y fotoelectroquímica. Es por ello que se consideran materiales con alto potencial y son objeto de mucho estudio.

No obstante, a pesar de todos los avances en el conocimiento y en el desarrollo de materiales en forma de película delgada, no se ha logrado hasta el momento un buen acoplamiento entre el creciente desarrollo de las tecnologías que las involucra y el cuidado al medio ambiente. La razón de ello, en gran parte, se debe a que principalmente se han estudiado materiales semiconductores que contienen elementos considerados como tóxicos, por ejemplo en el caso de calcogenuros de cadmio y plomo. De esta forma, es como se abre el interés en estudiar películas delgadas de óxidos y disulfuro de hierro, como materiales alternativos para que sean empleados en las aplicaciones mencionadas anteriormente. A continuación, se describen algunos detalles sobre el estado del arte de estos materiales.

### **II.2.1. Películas Delgadas de Óxidos de Hierro.**

En general las películas delgadas de óxido e hidróxido de hierro han sido consideradas atractivas como materiales semiconductores en muchas aplicaciones científicas y tecnológicas. Se han utilizado, por ejemplo, en celdas solares [15,16,51], en procesos de catálisis/fotocatálisis [13,18,33,52,53], en detección de gases y humedad [54,55], como electrodos en baterías de Li [56,57] y, en algunos casos, se han utilizado para atrapar iones tóxicos de cromo y/o arsénico de soluciones acuosas contaminadas [58].

Las películas delgadas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita pueden ser obtenidas por diferentes metodologías de depósito que en la mayoría de los casos van acompañadas de tratamientos térmicos post-depósito. Además de su alta estabilidad química, también se

caracterizan por sus propiedades ópticas tales como su  $E_g$  que se encuentra entre 1.7 y 2.1 eV y, su coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) del orden de  $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$  para longitudes de onda ( $\lambda$ 's) en la región del Vis-NIR. Generalmente, las películas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita presentan un comportamiento de semiconductor tipo- $n$  –lo que muchas veces se relaciona con la presencia de vacancias de oxígeno en la película– y un valor de resistividad eléctrica ( $\rho$ ) del orden de  $10^2 - 10^5 \Omega \text{ cm}$ . La densidad de portadores de carga ( $n_n$ ) para estas películas se ha reportado del orden de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  y una movilidad de portadores ( $\mu_n$ ) alrededor de  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  con alta tasa de recombinación. Por otra parte, su morfología comúnmente es en forma de islas distribuidas aleatoriamente en la superficie (Tabla II.3) [15,32,51]. En la Tabla II.3, se muestra un resumen que contiene el estado del arte sobre estas películas donde se incluyen los principales métodos de depósito que se han utilizado para su fabricación y algunas de las propiedades y características reportadas.

La versatilidad del óxido de hierro, permite que también haya un gran interés por su fase amorfa [14,16,20,59–61]. Principalmente, este tipo de películas se han obtenido directamente de los diferentes métodos de depósito mencionados, es decir, sin aplicar tratamientos térmicos post-depósito. Sus propiedades ópticas y eléctricas se ven afectadas por su carácter amorfo al ser comparadas, por ejemplo, con las propiedades de las películas policristalinas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita, no obstante, recientemente se ha generado interés por su estudio [62–64]. El valor de la  $E_g$  reportado se localiza entre 2.0 y 2.5 eV, su conductividad eléctrica es tipo- $n$  con alto valor de resistividad (del orden de  $10^{10} \Omega \text{ cm}$ ) y ligera fotoconductividad [14,59–62]. Este tipo de películas se han empleado especialmente como *películas precursoras* para obtener otras fases de óxidos e incluso para películas de sulfuro o disulfuro de hierro [65,66], pero también se ha probado su funcionalidad en procesos electroquímicos [59,67], entre otros [20].

Tabla II.3. Resumen sobre el estado del arte de películas de óxido de hierro.

Método de Depósito	Precursores y Sustratos	Observaciones	Propiedades	Ref.
Erosión catódica (anodizada)	Fe; sustratos de vidrio; anodizado: etilenglicol, NH <sub>4</sub> F y H <sub>2</sub> O	TT <sub>T</sub> = 15 min; aire; TT <sub>T</sub> = 350–450 °C	d ~300 nm; DRX: magnetita/hematita; E <sub>g</sub> ~1.9–2 eV; tipo- <i>n</i>	[68]
Evaporación	Fe; atmósfera de O <sub>2</sub> ; sustratos de silicio	con y sin calentamiento del sustrato	d ~150–250 nm; DRX: hematita; α > 10 <sup>4</sup> cm <sup>-1</sup> ; E <sub>g</sub> ~1.8–1.95 eV; D <sub>c</sub> ~15 nm; RMS ~2.4 nm	[69]
Depósito por arco catódico filtrado	Fe puro; sustratos: FTO/vidrio, cuarzo, silicio, hojas de titanio	T <sub>s</sub> = 200 °C; TT <sub>T</sub> = 1 h; aire; TT <sub>T</sub> = 550 °C	color: anaranjado a rojo oscuro, transparentes, uniformes y fuertemente adheridas al sustrato; su morfología presenta grietas; DRX: hematita; E <sub>g</sub> = 1.9 eV, D <sub>c</sub> = 70 nm; ρ ≥ 10 <sup>5</sup> Ω cm	[70]
Depósito por vapor químico asistido con plasma	Fe(CO) <sub>5</sub> ; sustratos: ITO/vidrio, silicio	TT <sub>T</sub> = 550 °C; aire; TT <sub>T</sub> = 4 h	su morfología presenta grietas; DRX: hematita; α ~2x10 <sup>5</sup> cm <sup>-1</sup> ; E <sub>g</sub> ~2.1–1.91 eV; D <sub>c</sub> = 30–46 nm; n = 4x10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>	[17]
Depósito por vapor químico asistido con aerosol	[Fe <sub>6</sub> (PhCOO) <sub>10</sub> (acac) <sub>2</sub> (O) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ]·3C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ; sustratos de FTO/vidrio	T <sub>d</sub> = 475 °C; no necesitan de TT post-depósito	color rojo oscuro, transparentes; d ~80 nm; DRX: hematita; α = 2.3x10 <sup>5</sup> cm <sup>-1</sup> ; E <sub>g</sub> = 2.13 eV; D <sub>c</sub> = 35 nm; n = 2.9x10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>	[13]
Depósito por baño químico	solución de FeCl <sub>2</sub> , urea; sustrato de vidrio	pH = 3, t <sub>d</sub> = 2 h T <sub>d</sub> = 90 °C; TT <sub>T</sub> = 24 h; TT <sub>T</sub> = 350–400 °C	d ~90 nm, DRX: hematita; E <sub>g</sub> = 2 eV; D <sub>c</sub> = 22 nm	[71]
	solución de FeCl <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> ; sustratos de FTO/vidrio	t <sub>d</sub> = 1–5 h; T <sub>d</sub> = 90 °C; TT <sub>T</sub> = 400 °C; aire; TT <sub>T</sub> = 6 h	d = 100–400 nm; DRX: hematite; E <sub>g</sub> = 2.1 eV	[72]
Electrodepósito	solución de FeCl <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; sustratos de FTO/vidrio	T <sub>d</sub> = 50 °C; TT <sub>T</sub> = 500 °C; aire; TT <sub>T</sub> = 4 h	DRX: hematita; E <sub>g</sub> ~2.04 eV; n ~5.61x10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>	[73]
Rocío pirolítico	solución de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; sustratos de vidrio	T <sub>s</sub> = 350–500 °C; t <sub>d</sub> = 5–40 min	color: rojo oscuro a negro; morfología agrietada, d = 160–630 nm; DRX: amorfo/hematita E <sub>g</sub> = 1.7–2 eV; D <sub>c</sub> = 25–44 nm; ρ = 10 <sup>2</sup> – 10 <sup>5</sup> Ω cm; n ~10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>	[74 – 76]
	solución de FeCl <sub>3</sub> , FeSO <sub>4</sub>	T <sub>s</sub> = 400–500 °C	color: rojo oscuro con buena adherencia al sustrato; d = 300–500 nm; DRX: amorfo; E <sub>g</sub> = 1.86 eV; D <sub>c</sub> = 19–25 nm	[57]
	solución de FeCl <sub>3</sub> ; sustratos de vidrio	T <sub>s</sub> = 350 °C; t <sub>d</sub> = 30 min; TT <sub>T</sub> = 250–400 °C; TT <sub>T</sub> = 5 h; vacío	color rojo; morfología granular con grietas; DRX: hematita/FeOOH; E <sub>g</sub> = 2.1 eV; D <sub>c</sub> ~45–80 nm	[77]

T<sub>s</sub> = temperatura de sustrato; RMS = rugosidad; FTO = SnO<sub>2</sub>:F; Fe(CO)<sub>5</sub> = pentacarbonil de hierro; ITO = SnO<sub>2</sub>:In; Fe<sub>6</sub>(PhCOO)<sub>10</sub>(acac)<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·3C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> = carboxilato/β-diquetonato de hierro.

### II.2.1.1. Aplicación Principal: Fotorreducción del Agua (*Water Splitting*).

Los óxidos de hierro tienen mayor impacto en dispositivos de tipo fotoelectroquímico y, en la actualidad, las investigaciones relacionadas con ello se están enfocando específicamente en dispositivos que lleven a cabo el proceso de fotorreducción del agua. A continuación se comentan algunas generalidades sobre estos dispositivos, con la finalidad de conocer el funcionamiento que tendrían las películas delgadas de óxido de hierro en ellos.

El proceso de fotorreducción de agua, a través de energía solar, utilizando celdas solares fotoelectroquímicas (PEC, por sus siglas en inglés), por ejemplo, es una de las formas más atractivas para la producción de  $H_2$  mediante una vía costeable. Este proceso está basado en la conversión directa de energía solar en energía eléctrica dentro de la PEC. En la PEC participan tres electrodos: un semiconductor o electrodo de trabajo, un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia, los tres se encuentran inmersos en un electrolito. Cuando el electrodo semiconductor es iluminado con energía mayor que su  $E_g$ , se crean pares electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) en la unión semiconductor-electrolito, que participan en el proceso de la disociación de agua con producción de  $O_2$  e  $H_2$  [78–80]. Los diferentes pasos para que ocurra el fenómeno a través de este dispositivo son detallados en la Figura II.3: (1) absorción del fotón con la generación del par  $e^-/h^+$  en el material; (2) difusión de los huecos a través de la interface semiconductor-electrolito, donde toma lugar la oxidación del agua (3); (4) transporte de electrones a través del semiconductor y el circuito externo y (5) reducción de agua en la superficie del cátodo metálico con generación de  $H_2$  [78,80]. Puesto que el rendimiento de este dispositivo se decide principalmente por las propiedades del electrodo semiconductor, gran parte de las investigaciones sobre ellos se dedica a desarrollar materiales semiconductores y/o a mejorar las propiedades de los ya funcionales, para que lleven a cabo este proceso de la mejor manera.

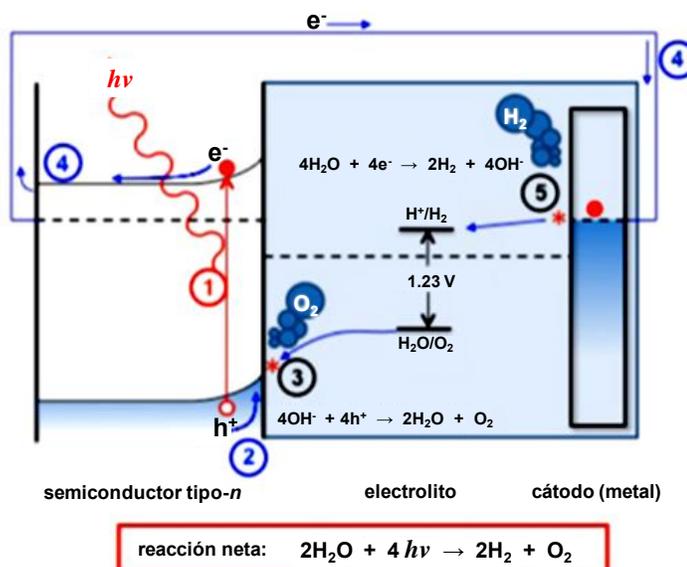


Figura II.3. Esquema representativo de los procesos relevantes involucrados en la fotooxidación del agua usando un semiconductor tipo-*n* como fotoánodo [80].

Los semiconductores considerados para esta aplicación, deben cumplir con ciertos requisitos dentro de los cuales se incluyen, principalmente: bajo costo, alta estabilidad química en soluciones de diferente pH, una rápida transferencia de carga interfacial, buena absorción en la región del visible ( $\alpha \sim 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $E_g$  entre 1.6 – 2.0 eV (intervalo considerado como óptimo para llevar a cabo la reacción de disociación del agua). Los óxidos metálicos semiconductores son los de mayor interés en esta área, ya que cumplen con varios de estos requisitos [81] y, por lo tanto, los óxidos de hierro son considerados como fuertes candidatos para su aplicación en este proceso.

### II.2.2. Películas Delgadas de Disulfuro de Hierro.

Las películas delgadas de disulfuro de hierro con la fase pirita son de gran interés para el área fotovoltaica, ya que se pueden utilizar como material absorbente en celdas solares de película delgada. Dentro de sus propiedades ópticas y eléctricas destacan su

alto  $\alpha$  del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  para  $\lambda's \leq 1200 \text{ nm}$ , su  $E_g$  de transición indirecta que va de  $0.73 - 1.0 \text{ eV}$ , su  $\sigma$  tipo- $p$  en un intervalo de  $0.5 - 10 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  y una movilidad de portadores de carga que puede alcanzar valores de hasta  $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Tabla II.4).

Se han reportado diferentes metodologías para la elaboración de estas películas, una de ellas es de *forma directa* a través de los diferentes métodos de depósito, es decir, sin recurrir a tratamientos térmicos post-depósito. Dentro de estos métodos, principalmente se reportan: depósito químico en fase vapor [42,82,83], erosión catódica [84], inmersión en una solución coloidal de nanocristales de  $\text{FeS}_2$  [85] y rocío pirolítico [86]. No obstante, la metodología más utilizada es de *forma acoplada*, esto es, combinando algún método de depósito para obtener la película precursora con el proceso de sulfurización. El *proceso de sulfurización* es un tratamiento térmico en atmósfera enriquecida con azufre, este ambiente se logra, principalmente, empleando  $\text{H}_2\text{S}$  [83,87,88] o polvo de azufre elemental [89], en un intervalo de temperatura que va desde  $300$  hasta  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (Tabla II.4). Las películas precursoras pueden ser de óxidos o sulfuros del metal o bien, de una mezcla entre ellos [86–91]. Un resumen detallado sobre el estado del arte de las películas delgadas de  $\text{FeS}_2$ -pirita se muestra en la Tabla II.4.

Por otra parte, muy pocos reportes se han presentado respecto al depósito por baño químico de películas delgadas de  $\text{FeS}_2$ -pirita. La razón de esto aún no está bien entendida, pero se considera que probablemente se deba a la dificultad de estabilizar a los iones  $\text{S}_2^{2-}$  en el baño químico [3,92]. No obstante, se han presentado algunos trabajos relacionados con ello, por ejemplo: Anuar *et al.*, reportaron el depósito por baño químico de películas delgadas de  $\text{FeS}_2$  a partir de un baño acuoso a  $\text{pH} = 2.5$  que contenía iones tiosulfato, iones férrico, trietanolamina y ácido clorhídrico. El depósito fue a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  $90 \text{ min}$ , resultando en películas delgadas de  $\text{FeS}_2$  con la fase de marcasita [93]. Por otra parte, Prabukanthan *et al.*, emplearon una solución que contenía  $\text{Na}_2 - \text{EDTA}$ , iones  $\text{Fe}^{2+}$  e

Tabla II.4. Resumen sobre el estado del arte de películas de FeS<sub>2</sub>-pirita.

Método de Depósito	Precursores y Sustrato	Observaciones	Propiedades	Ref.
Depósito químico en fase de vapor	Fe(acac) <sub>3</sub> y [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ; sustratos: vidrio, TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>	descomposición de la fuente de azufre a T° > 300 °C	$\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ; $E_g \sim 0.95 \text{ eV}$ ; $\sigma \sim 1.33 (\Omega \text{ cm})^{-1}$	[82]
	Fe(CO) <sub>5</sub> → Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , He/C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S; sustratos de vidrio pyrex	descomposición de las fuentes de Fe y S a T° ~200 °C	d ~25 μm; S/Fe ~1.92; tipo-p; $\sigma \sim 0.3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$	[42]
	FeCl <sub>3</sub> y CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> en fase gaseosa; sustratos de vidrio	T° de las fuentes de Fe y CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> : 230 y 110 °C; respect.; gas de arrastre N <sub>2</sub> ; T <sub>d</sub> = 500 °C; t <sub>d</sub> = 1 h	$E_g \sim 0.75 \text{ eV}$ ; S/Fe ~2; $a_0 = 0.5405 \text{ nm}$ ; $\sigma \sim 10 (\Omega \text{ cm})^{-1}$	[95]
Erosión catódica con magnetron	blanco de Fe de alta pureza en atmósfera de Ar/H <sub>2</sub> S; sustratos: cuarzo, vidrio flotado y carbón	potencia = 100 W; presión total = 5 Pa; T <sub>s</sub> ≥ 350 °C	$\alpha \sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ; $E_g \sim 0.8 \text{ eV}$ ; S/Fe ~1.95 $D_c \sim 50 \text{ nm}$ ; tipo-p; $p_p \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ; $\mu_p \sim 25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[84]
Inyección caliente asistida con surfactantes e inmersión	Fe y S en solución de solventes orgánicos	T° de la fuente de Fe = 170 °C; t <sub>d</sub> = 2 h; T <sub>d</sub> = 220 °C	$\alpha \sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ; $E_g \sim 0.93 \text{ eV}$ ; tipo-p; $\mu_p \sim 80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[85]
<b>Métodos de Depósito acompañados del Proceso de Sulfurización</b>				
Erosión catódica con magnetron	películas de Fe y vapor de azufre; sustratos de vidrio	TT <sub>T</sub> = 400–500 °C; TT <sub>i</sub> = 1–30 h	$E_g \sim 0.5–0.93 \text{ eV}$ ; S/Fe ~1.96–2.2	[96]
Electrodeposición	soluciones acuosas de FeCl <sub>2</sub> y Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; sustratos de ITO	TT <sub>T</sub> = 500 °C; TT <sub>i</sub> = 10 h; vapor de S	$D_c \sim 106 \text{ nm}$ ; $p_p \sim 2.92 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ; $\mu_p = 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[97]
Rocío pirolítico	capa de óxido de Fe amorfo y vapor de azufre; sustratos de vidrio	T <sub>s</sub> = 350 °C TT <sub>T</sub> = 450 °C; TT <sub>i</sub> = 6 h	d = 800 nm; $\alpha \sim 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ; $E_g = 0.73 \text{ eV}$	[65]
Evaporación	polvo de pirita natural; sustratos de vidrio	TT <sub>T</sub> = 350 °C; TT <sub>i</sub> = 18 h; vapor de S	d = 420 nm; $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ; $E_g \sim 1 \text{ eV}$ ; $\sigma \sim 5.56 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ; $p_p \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ; $\mu_p \sim 120 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[90]
	Fe metálico y azufre en polvo; sustratos de vidrio	TT <sub>T</sub> = 400 °C; TT <sub>i</sub> = 20 h	d ~70–600 nm; $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ; $E_g \sim 0.93–1 \text{ eV}$ ; $\sigma \sim 12.5–1.92 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ; $p_p \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	[98]

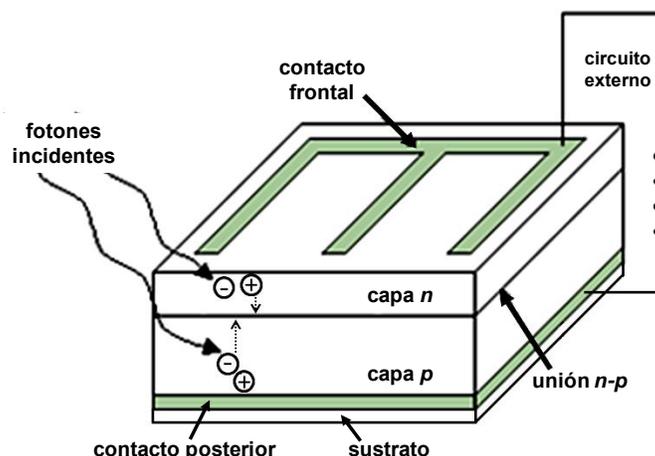
T<sub>s</sub> = temperatura de sustrato; Fe(acac)<sub>3</sub> = acetilacetato de hierro III; [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>S<sub>2</sub> = tert-butyldisulfide; He/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S = propylene sulfide; CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> = tioacetamida

iones tiosulfato a una temperatura de 28 °C, con lo cual obtuvieron películas policristalinas de FeS y, al recurrir al proceso de sulfurización (400 °C en N<sub>2</sub>/S), lograron promover la fase de pirita en sus películas [94]. Recientemente, Morrish *et al.*, reportaron la conversión de películas precursoras de nanoalambres de óxido de hierro obtenidas por baño químico a FeS<sub>2</sub>-pirita utilizando el proceso de sulfurización (400 °C en H<sub>2</sub>S) [66]. Como se observa, para estos dos últimos casos la fase pirita solo se promueve al recurrir al proceso de sulfurización.

#### II.2.2.1. Principal Aplicación: Celdas Solares de Película Delgada.

Las investigaciones en cuanto a la aplicación de películas delgadas de FeS<sub>2</sub>-pirita, han sido en su mayoría orientadas a celdas solares de diferentes tipos. En esta sección se exponen, de manera general, los detalles del funcionamiento de celdas solares de película delgada (CSPD) para proporcionar una idea clara de la función que puede cumplir este material en ellas.

Las celdas solares son dispositivos capaces de convertir la energía solar en energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico. En la Figura II.4 se ilustra la operación básica y los componentes de una CSPD de unión *n-p*: los fotones de luz son absorbidos por el semiconductor y en el proceso se generan pares  $e^-/h^+$  tanto en el semiconductor tipo-*p* como en el tipo-*n*; los electrones y huecos se difunden a través del semiconductor hacia la unión *n-p*, en donde el campo eléctrico existente se encarga de desplazarlos a la región donde estos electrones y huecos son portadores de carga mayoritarios, dando lugar a una corriente en un circuito externo [99,41].



**Figura II.4. Esquema de la operación básica y los componentes de una celda solar de unión  $n-p$  [41].**

Para llevar a cabo este proceso, las CSPD se conforman de diferentes capas que van depositadas sobre un sustrato soporte comúnmente vidrio. Principalmente entre estas capas se encuentran: dos contactos eléctricos (uno frontal y otro posterior) donde por lo general se incluye un óxido conductor transparente (TCO, por sus siglas en inglés), la capa absorbente y la capa ventana. La heterounión  $n-p$  se forma entre la capa ventana (conductividad tipo- $n$ ) y la capa absorbedora (conductividad tipo- $p$ ) [41]. De esta manera, las características de la celda dependerán directamente de las propiedades de los materiales que forman cada capa.

La función principal de la capa ventana es facilitar que la mayor cantidad de radiación solar llegue hasta la capa absorbente. Los materiales utilizados para esta función deben ser altamente transparentes a la radiación incidente, con espesor variante entre 50 – 200 nm, presentar una amplia  $E_g$  ( $\geq 2.4$  eV), bajos valores de resistividad ( $\leq 10^5 \Omega \text{ cm}$ ) y conductividad tipo- $n$  para formar la heterounión. Por otro lado, el TCO debe ser altamente transparente y altamente conductor, ya que esta capa actúa también como contacto eléctrico en la celda. Por su lado, la función de la capa absorbente, como su nombre lo dice, es absorber la mayor cantidad de radiación solar con el propósito de generar una alta fotocorriente; dentro de sus cualidades destaca un alto coeficiente de

absorción ( $\geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) en la región visible del espectro solar, una  $E_g$  alrededor de 1.5 eV para maximizar la absorción de la radiación solar, conductividad tipo- $p$  para completar la heterounión, buenas propiedades eléctricas y de transporte (densidad de portadores de carga  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , movilidad  $\geq 50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , resistividad  $\sim 2 \Omega \text{ cm}$ , entre otras) [100–103]. Así, las investigaciones sobre películas delgadas de  $\text{FeS}_2$ -pirita se enfocan en la mejora de sus propiedades para que cumplan la función de capa absorbente y puedan sustituir o competir con los materiales que actualmente se utilizan en esta función tal como el CdTe.

### II.3. Depósito por Baño Químico.

El depósito por baño químico (DBQ) es un método de depósito versátil para desarrollar películas delgadas a baja temperatura y presión atmosférica, sobre superficies de cualquier geometría y tamaño lo que permite que se pueda escalar para producir películas en áreas grandes. Con este método se pueden obtener películas de buena calidad, uniformes, bien adheridas al sustrato y reproducibles; además se pueden controlar fácilmente los parámetros de depósito como temperatura, tiempo, concentración de reactivos, pH, etc. [2,3,5,104].

El principio básico detrás de la formación de las películas delgadas por DBQ viene dado por la constante del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ): *en una solución saturada de una sal poco soluble:  $M_m A_n \leftrightarrow m M^{n+} + n A^{m-}$  ( $M = \text{metal}$ ,  $A = \text{calcogenuro}$ ), el producto de las concentraciones de los iones disueltos, elevados a una cierta potencia proveniente de los coeficientes estequiométricos,  $[M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$ , es una constante definida como  $K_{ps}$ ; cuanto más soluble es la sal, mayor es el producto iónico y mayor es el valor de la constante [2,3,24,105]. Siguiendo este principio, varias especies insolubles del catión podrán ser depositadas debido a los diferentes equilibrios químicos que se*

pueden presentar en la solución de reacción. Así, la precipitación de hidróxidos y/u óxidos del metal y su inclusión a la película son posibles y, por lo tanto, también pueden resultar películas que contengan una mezcla del tipo *hidroxo/oxo/sulfuro*, por ello en algunas ocasiones se llegan a describir compuestos del tipo  $M_x(S, O, OH)_y$ ,  $M_xS_y(O, OH)$ ,  $MS_xO_y$ , etc. [3,61,64,105,106]. Muchas veces, a partir de los valores del  $K_{ps}$ , se puede predecir alguna tendencia hacia la formación de uno u otro compuesto. Para el caso particular de las películas delgadas de compuestos de hierro, es complejo definir esta tendencia, ya que los valores del  $K_{ps}$  entre sus hidróxidos, óxidos, sulfuros y disulfuros son de un orden de magnitud muy similar ( $\sim 10^{-16}$ ) [3,34,107].

Las películas delgadas por baño químico se forman por las reacciones que ocurren en la solución de reacción casi siempre de tipo acuosa sobre un sustrato sólido. Los sustratos son sumergidos en la solución de reacción que contiene la fuente de iones metálicos, un agente acomplejante (o ligando) y la fuente que proporciona los iones calcogenuro, todos estos reactivos necesarios para formar el material deseado a un tiempo determinado y a una temperatura constante. Todos estos detalles se pueden apreciar en la Figura II.5, donde se muestra la adición de los componentes de la solución de reacción a su contenedor (a nivel laboratorio el contenedor es un vaso de precipitados) (1), la cual una vez que es homogeneizada, se procede a sumergir los sustratos (2); esta solución se lleva al baño maría de temperatura controlada (3) donde permanecerá el tiempo suficiente para obtener la película final con un espesor determinado (4). Para muchos métodos de depósito la preparación del sustrato es crítica, debido a que su superficie puede influenciar las propiedades, estructura, adhesión y textura final de la película delgada, por lo que en DBQ muchas veces la adición de iones hidroxilo en la solución de reacción es necesaria para asegurar una mejor formación y adherencia del material, ya que con estos iones se promueve la formación de centros de nucleación sobre la superficie del sustrato [3,44,104].

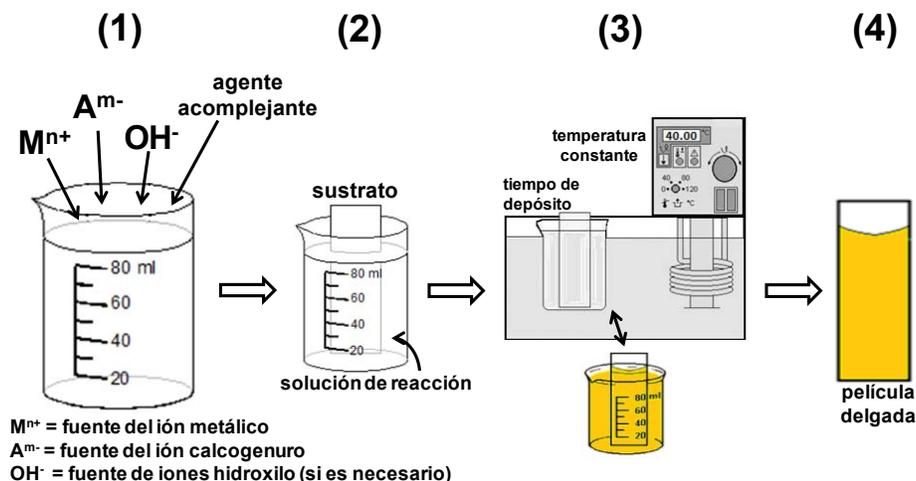
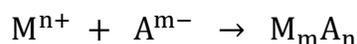
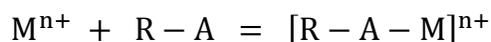


Figura II.5. Esquema general del depósito de películas delgadas por DBQ [construcción propia].

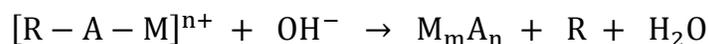
Para lograr el depósito del material se considera que deben ocurrir cuatro pasos importantes: 1) *equilibrio entre las especies químicas involucradas en la solución*, 2) *formación/disociación del complejo metal-ligando*, 3) *la hidrólisis de la fuente del calcogenuro* y 4) *la formación del sólido*. Estos pasos determinarán principalmente la tasa de crecimiento, espesor, composición, adherencia, morfología y microestructura de la película. Estas características estarán directamente relacionadas con los parámetros de depósito que se apliquen al iniciar el DBQ [2,3,108]. El depósito del material, entonces, procederá por alguno de los cuatro mecanismos de depósito siguientes: a) *ión por ión simple*, b) *aglomerado vía hidróxido*, c) *ión por ión por descomposición de complejo* y d) *aglomerado por descomposición de complejo*. El término *ión por ión* se refiere a que la formación de la película se efectúa a través de la condensación, uno a uno, de los iones en solución sobre la superficie del sustrato y el término *aglomerado* (o *cluster*) a la formación de moléculas individuales aisladas que se agrupan para finalmente formar la película [2,3]. En a) y b) se involucran directamente aniones libres en la formación del material:



donde A también puede representar al ión  $\text{OH}^-$  y, en ese caso, se formará el hidróxido correspondiente antes que el calcogenuro y, por intercambio iónico, se tendrá la formación del material deseado. Y, en c) y d) primero se lleva a cabo la formación del complejo metálico:



(donde R – A representa la fuente del calcogenuro y R la parte orgánica de la fuente). Los parámetros de depósito del baño químico como pH,  $T^\circ$ , etc., provocarán el rompimiento de los enlaces correspondientes a la parte orgánica del complejo y, finalmente, la formación del compuesto deseado:



Esta reacción también puede ocurrir con intermediario de hidróxido, donde primero se formaría el hidróxido correspondiente y después el complejo conteniendo las tres partes:  $[\text{R} - \text{A} - \text{M}(\text{OH})_x]$ . El mecanismo por el cual proceda el depósito del material dependerá, en gran medida, del sistema químico que forme el baño químico y de los parámetros de depósito que se apliquen. Para mayor referencia, los procedimientos y varios detalles involucrados en los depósitos de películas delgadas semiconductoras de óxidos y calcogenuros realizados por DBQ están descritos con mayor profundidad en las referencias [2], [3], [5], [105] y [108].

A todas las reacciones ocurridas en el DBQ se les conoce como de precipitación controlada. La formación de la fase sólida puede tener lugar: en la misma solución, en las paredes del contenedor de la solución y en la superficie del sustrato. Entonces, una parte importante de reactivos se llega a perder en los dos primeros puntos. Este aspecto es considerado como una desventaja del DBQ que podría restringir en cierta forma su aplicación por la alta generación de residuos, sobre todo, para depósitos de compuestos

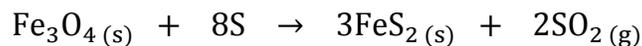
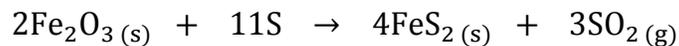
considerados tóxicos como los mencionados anteriormente. Es por ello que el investigar materiales alternativos que puedan prepararse a partir de este método de depósito representaría un alto impacto en el área de películas delgadas.

## II.4. Tratamiento Térmico en Películas Delgadas.

Generalmente, la aplicación de tratamientos térmicos ha sido ampliamente utilizada para aumentar la calidad de las películas. Principalmente, influye en la microestructura de estos materiales y tiene un efecto sobresaliente en sus propiedades eléctricas. El aumento de la temperatura puede provocar múltiples fenómenos en las películas, desde fallas mecánicas hasta cambios morfológicos y estructurales, tales como: efecto en la adhesión, difusión, aglomeración de material, formación de grietas, recristalización, aumento del tamaño de grano y/o modificación de la textura [101,109,110]. Como se mostró anteriormente en las Tablas II.3 y II.4, para películas de compuestos de hierro la aplicación de tratamientos térmicos es muy utilizada principalmente para provocar cambios de fase en su estructura y poder obtener el material deseado.

El diagrama de fases correspondiente al sistema Fe – O se muestra en la Figura II.6a. Se presentan cuatro fases sólidas: hierro puro (representado como  $\gamma$  y  $\alpha$ ), FeO (wustita), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) como óxidos estables bajo ciertas condiciones [111]. Como se observa, la fase de hematita es estable para un alto contenido de oxígeno y en un intervalo amplio de temperaturas, lo que facilita la posibilidad de su preparación, ya que da accesibilidad a la variación de diferentes parámetros de tratamiento. En la Figura II.6b se presenta el diagrama para el sistema Fe – O – S para temperaturas < 675 °C [42,112]. De acuerdo al diagrama, se tendrían dos posibles rutas para obtener FeS<sub>2</sub>-pirita, una de ellas sería a través de monosulfuros y la otra partiendo de óxidos, ambas rutas con la adición de azufre. En la última opción, se puede observar

que independientemente del óxido que se utilice la formación de pirita se llevará a cabo probablemente a través de las reacciones siguientes:



FeO no se considera como ruta para la formación de FeS<sub>2</sub>, ya que solo es estable a temperaturas altas y a esas temperaturas FeS<sub>2</sub> tiende a descomponerse en monosulfuros [42].

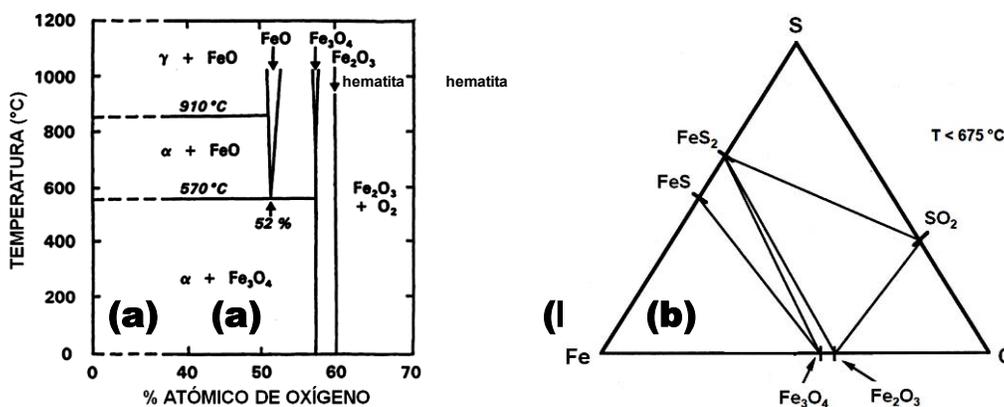


Figura II.6. (a) Diagrama de fases del sistema Fe – O y (b) del sistema Fe – O – S [42,111,112].

### III. PELÍCULAS DELGADAS DE $\alpha$ -FeO/S

Las películas de  $\alpha$ -FeO/S fueron utilizadas básicamente como material precursor para la formación de las películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita y FeS<sub>2</sub>-pirita. No obstante, debido a características tales como su apariencia, uniformidad y buena adherencia al sustrato, se decidió analizar sus propiedades con mayor detalle, teniendo como precedente que en diferentes reportes se ha descrito el interés por el estudio de este tipo de materiales ( $\alpha$ -MOS, amorphous metal oxide semiconductor), ya que pueden presentar un buen desempeño en diferentes dispositivos donde se aplican.

En este capítulo, se describen los detalles experimentales del depósito por baño químico utilizados para la preparación de las películas delgadas de  $\alpha$ -FeO/S. También se incluye el análisis de las características y propiedades de las películas, donde se abarca la composición química, la morfología y el espesor, así como también las propiedades ópticas y eléctricas en función del tiempo de depósito de las mismas.

#### III.1. Detalles Experimentales.

##### III.1.1. Depósito por Baño Químico.

Todas las películas obtenidas en este trabajo fueron desarrolladas a partir del DBQ. El equipo utilizado para los depósitos consistió en un baño de agua *TECHE TE-10A* con control digital de la temperatura, un soporte para vasos y, vasos de precipitados de 100 mL como contenedores de la solución de reacción, similar a lo mostrado en la Figura II.5.

La solución de reacción utilizada en este trabajo es una adaptación del DBQ realizado por Anuar *et al.* [93]. En la Tabla III.1 se muestra dicha solución junto con los volúmenes y concentraciones de cada uno de los reactivos que fueron empleados para la preparación de las películas. La mayoría de los reactivos utilizados fueron de la marca J. T Baker® con excepción del nitrato de hierro que fue de la marca Fermont®. El nitrato de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) se empleó como la fuente de iones metálicos y el tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) como fuente de iones calcogenuro, el ácido clorhídrico (HCl) y la trietanolamina (TEA,  $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ ) para provocar cambios bruscos del pH en la solución, además, de que este último también podría funcionar como acomplexante del ión metálico. Para lograr la homogenización de la solución, la mezcla de reactivos se realizó en una parrilla magnética *Corning PC-420* con agitación constante a 550 rpm. El tiempo de agitación entre la adición de cada reactivo fue diferente, por ejemplo: debido a que la TEA es un reactivo con alta viscosidad, fue necesario agitar constantemente alrededor de 60 s para lograr una mezcla homogénea entre la TEA y el  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . En la Tabla III.2, se indican los tiempos de agitación durante la mezcla de cada reactivo.

**Tabla III.1. Solución de reacción utilizada en el depósito de las películas de  $\alpha$ -FeO/S.**

Reactivo	concentración (M)	volumen (mL)
$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	7.6	10
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.15	20
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.15	20
HCl	12	6.5
H <sub>2</sub> O – destilada	-	40
$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	7.6	2.6

Los sustratos usados en los depósitos fueron portaobjetos de vidrio marca *Corning®* ( $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ ). Cada uno fue previamente lavado con agua y jabón líquido, enjuagados con agua destilada y secados con aire caliente para eliminar los restos de humedad. Una vez limpios, fueron sumergidos en la solución de reacción y colocados verticalmente apoyados sobre las paredes del vaso de precipitados.

### III.1.2. Optimización de la Temperatura de Depósito.

Con la finalidad de encontrar la temperatura óptima para el desarrollo de estas películas, se realizaron depósitos desde temperatura ambiente (25 – 30 °C) hasta 80 °C y se analizó el efecto de la temperatura sobre la calidad y el espesor de las películas. Para estas pruebas se utilizaron solo tres tiempos de depósito ( $t_d$ ): 1.5, 2.5 y 3.5 h.

En la Figura III.1a, se presenta la gráfica del espesor en función del  $t_d$  para las películas depositadas a diferentes temperaturas. Para las películas preparadas a 30 y 40 °C, el espesor incrementa respecto al  $t_d$ , pero para las de 50 y 60 °C disminuye. Este comportamiento puede deberse a que para temperaturas relativamente altas en este baño, las diferentes reacciones que ocurren en la solución se llevan a cabo a mayor velocidad, de tal forma que se promueve la formación de precipitado en abundancia acumulándose en el fondo del vaso principalmente, en lugar de depositarse en la superficie del sustrato, lo que provoca que el espesor no aumente, las películas sean polvosas y no uniformes. Por esta causa, no fue posible medir el espesor de la película de 60°C/3.5h, razón por la cual no se muestra en las gráficas. Algo similar ocurrió para los depósitos hechos a 70 y 80 °C, por lo que también se excluyeron de estudios posteriores. Para los depósitos a temperatura ambiente, a pesar de que se lograron obtener películas de una calidad aceptable, se requirieron de  $t_d$  largos ( $\geq 24$  h) para conseguir un espesor similar al obtenido, por ejemplo, en la película de 40°C/1.5h (~280 nm) por lo que también se descartaron del estudio.

Para las diferentes temperaturas utilizadas, la tasa de depósito disminuye respecto al  $t_d$  (Figura III.1b), probablemente debido al agotamiento de las especies químicas que forman el material conforme avanza la reacción. Entonces, el depósito de las películas de  $\alpha$ -FeO/S es sensible a la modificación de la temperatura de depósito, provocando una variación del espesor que va desde 150 hasta 315 nm aproximadamente y, también un

detrimento en la calidad del material depositado cuando se emplean temperaturas relativamente altas ( $\geq 60$  °C).

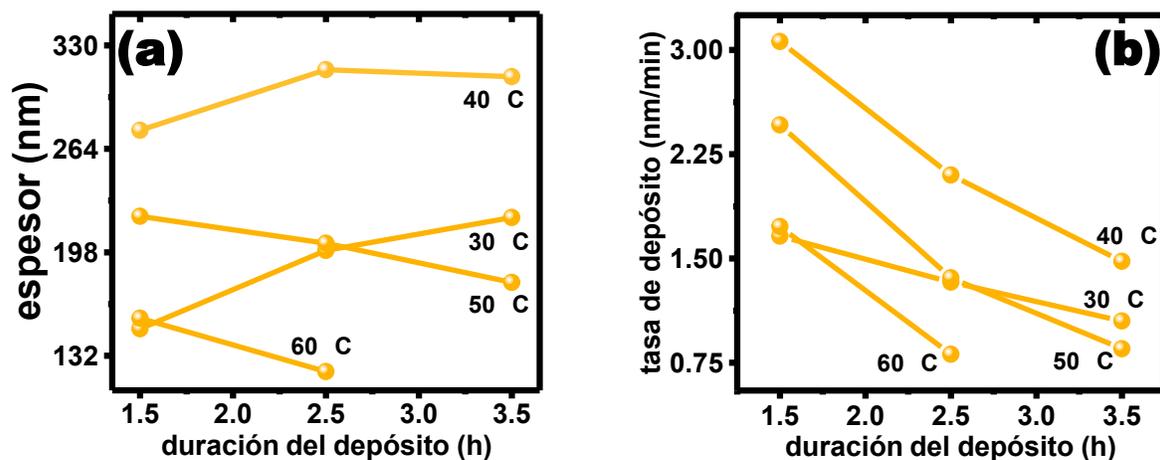
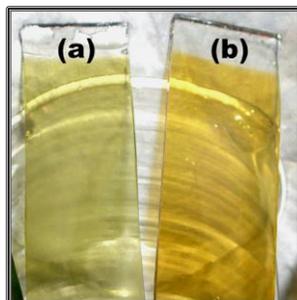


Figura III.1. (a) Gráficas de espesor y (b) tasa de depósito en función de la duración del DBQ, para las películas de  $\alpha$ -FeO/S obtenidas con diferentes temperaturas.

De esta manera, se considera que 40 °C es la temperatura óptima para llevar a cabo el depósito donde se permite tener películas de buena calidad, reproducibles, con una amplia variedad de espesores incluyéndose el máximo de todos los experimentos: 315 nm. La serie de películas a 40 °C son de apariencia uniforme y con buena adherencia al sustrato (se adhiere en ambos lados), de color amarillo-naranja el cual adquieren al dejarse alrededor de 10 min fuera de la solución de reacción –*tiempo de estabilización de la película*– (Figura III.2), lo que sugiere que al ser retiradas de la solución de reacción las películas tienden a oxidarse al estar en contacto con el ambiente. Una vez que consiguen esta coloración ya no sufren cambios y se mantienen estables.



**Figura III.2. Películas de  $\alpha$ -FeO/S: (a) recién retirada del baño químico y (b) con alrededor de 10 min de exposición al ambiente.**

Previo a la caracterización de las películas, uno de sus lados es removido con HCl diluido con la finalidad de dejar la película de un solo lado y proceder con su análisis. Los equipos utilizados en la caracterización de estas películas y los diferentes detalles de las mediciones realizadas, se describen en la sección de Anexos A.1.

## **III.2. Resultados y Discusiones.**

### **III.2.1. Solución de Reacción.**

En la mayoría de los DBQ's, la secuencia en la adición de los reactivos que forman la solución de reacción es muy importante y para el depósito de las películas de  $\alpha$ -FeO/S no fue la excepción. En la Tabla III.2, se muestra el monitoreo del pH junto con los cambios de coloración que presentó la solución de reacción en cada paso. Un detalle importante observado durante la preparación de la solución fue que este baño químico es fuertemente dependiente del pH, ya que si no se cumple con las variaciones indicadas en la Tabla III.2, simplemente no habrá formación de película ni en el sustrato ni en las paredes del vaso tal como se muestra en la Figura III.3. Un parámetro determinante para alcanzar las coloraciones presentadas en la solución y por ende el pH, fue el tiempo que dura la agitación al mezclar cada reactivo, por ello se incluye este dato en la Tabla III.2.

Tabla III.2. Monitoreo del pH de la solución de reacción empleada para la formación de las películas de  $\alpha$ -FeO/S.

Soluciones	pH	tiempo de agitación	cambios en solución
(A) $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	11.5	-	incolora/transparente
(B) $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	8.6	60 s	
(C) $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	8.7	10 s	
(D) $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$	1.2	10 s	
(E) $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	1.0	600 s	
(F) $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + (\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	7.3	10 s	 (inicio de depósito)

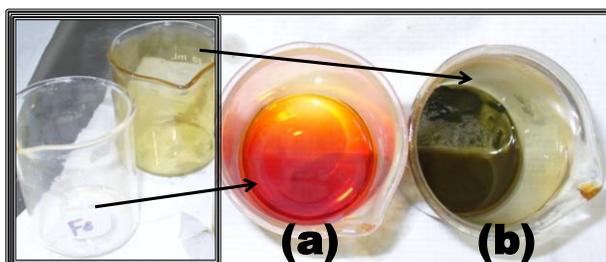


Figura III.3. Solución de reacción: (a) sin formación de material y (b) con formación de precipitado y de película tanto en las paredes del vaso como en los sustratos.

El  $\text{Fe}^{3+}$  es un ión con alta tendencia a formar complejos con diferentes compuestos, muchos de ellos son conocidos por mostrar una coloración característica al estar en solución. Cuando las sales de  $\text{Fe}^{3+}$  son disueltas en agua se produce el acuacomplejo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  que en medio básico se hidroliza rápidamente, por ejemplo, en hidroxocomplejos del metal del tipo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}]$ , estas soluciones se caracterizan por mostrar una coloración rojiza-café en ese medio [19]. Por otro lado, en presencia de aniones que coordinen con oxígeno y azufre como el ión tiosulfato, los iones de hierro tienden a formar complejos que en medio ácido producen una coloración violeta-oscuro

en la solución. La descomposición de este complejo se promueve con  $H^+$  y va acompañada del desvanecimiento del color violeta [3,107,113]. Estas características son propias de lo observado en la solución de reacción de trabajo y fueron mostradas en la Tabla III.2. Todas estas observaciones fueron relacionadas con la presencia de diferentes especies químicas en la solución de reacción, las cuales podrían o no favorecer la formación de las películas.

Como se indicó, la formación de complejos de hierro depende en gran medida del entorno químico y una manera de poder evidenciarlo es mediante los Diagramas de Distribución de Especies (DDE). Estos diagramas son representados mediante la fracción molar o la concentración relativa de la especie (%) en función del pH y *permiten conocer cualitativamente el predominio de identidad de especies en solución según el medio en el que se encuentren*. El programa MEDUSA (*Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*) permite generar este tipo de diagramas a través de las constantes de estabilidad de las posibles reacciones que pudieran llevarse a cabo de acuerdo al sistema químico de estudio. Una breve descripción del programa se incluye en el Anexo A.2.1.

Entonces, para dar una idea general de las especies que pueden estar involucradas en la formación de las películas de  $\alpha$ -FeO/S, en la Figura III.4 se presenta el DDE correspondiente a la solución de reacción mostrada en la Tabla III.1, que fue elaborado con el programa MEDUSA. De acuerdo con el diagrama, la solución de reacción está gobernada por especies de tipo *hidroxo* para casi todo el intervalo de pH, lo que es congruente debido a que se trabajó en un medio ligeramente básico. Para el DBQ este tipo de especies son de importancia relevante, ya que se considera que participan directamente en los procesos de formación (nucleación) y crecimiento de las películas preparadas por este método [3,105,108].

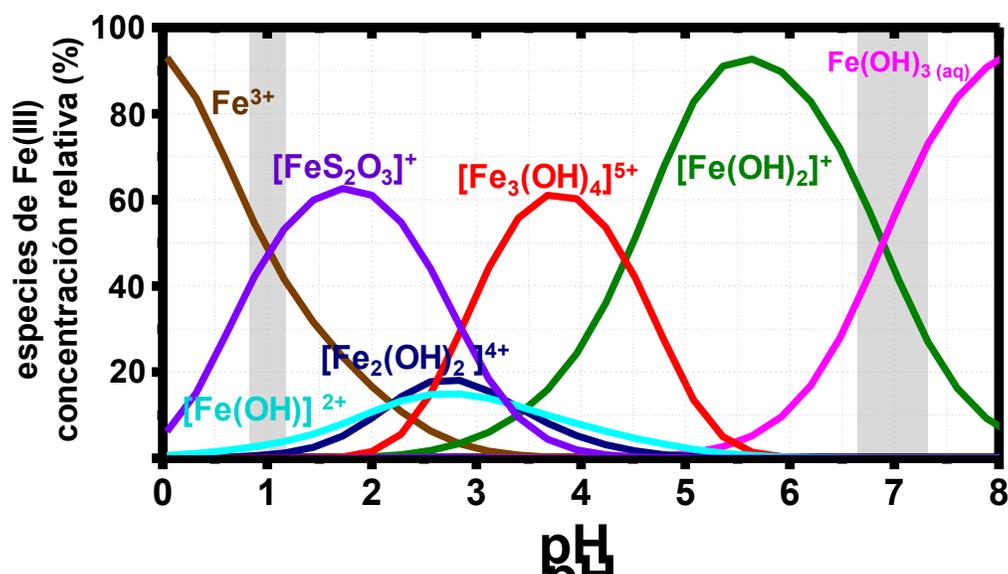
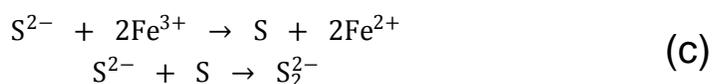
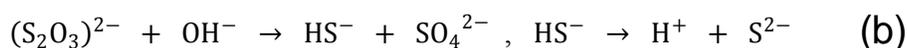
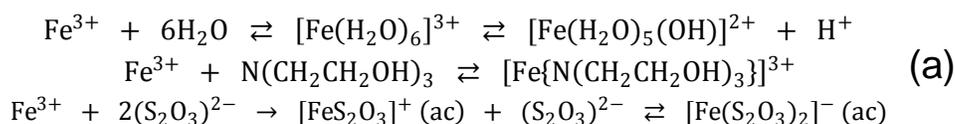


Figura III.4. Diagrama de distribución de especies del sistema químico mostrado en la Tabla III.1.

Como se observó en la Tabla III.2, los cambios bruscos de pH en la solución de reacción ocurren entre los pasos de C a D (cambio del pH de 8.7 a 1.2) y de E a F (cambio de pH de 1.0 a 7.3), que resultan al introducir HCl y  $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ , respectivamente. Como se indica en el diagrama (Figura III.4), la especie en mayor proporción a  $\text{pH} = 1.2$  corresponde al complejo  $[\text{FeS}_2\text{O}_3]^+$  y, en  $\text{pH} = 7.3$  a  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ , por lo que estas especies se consideran de especial importancia para que el material se llegue a formar. La especie que predomina una vez que inicia el depósito es  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ , lo que sugiere que a través de este hidróxido junto con el tiempo y temperatura de depósito, se dé la formación de la película. Durante el depósito, el pH de la solución se mantiene entre 7 y 8, sin cambios aún en depósitos a tiempo largo ( $> 5$  h). Ya que se tiene la participación de una diversidad de complejos en la solución, se podría sugerir que el depósito del material se lleve a cabo por el mecanismo de *aglomerado por descomposición de complejo*, incluyéndose un hidróxido intermediario. Sin embargo, es necesario un estudio más profundo al respecto para llegar a una conclusión más acertada.

A partir de esta información, se proponen algunas reacciones químicas que podrían formar parte del mecanismo de reacción por el cual procede la formación de este material. Las reacciones fueron agrupadas de acuerdo a los pasos mencionados en el capítulo II referentes a esta parte (págs. 24 y 25), mostrando solo a partir de la *formación/disociación de los complejos metal-ligando*:



La formación de los complejos con trietanolamina e hidroxocomplejos del metal evitarán la precipitación rápida del material, debido a que los iones metálicos no se encontrarán completamente libres en la solución y, por las características que presentó la solución, es muy probable que también intervenga la reacción del complejo formado entre el ión férrico y el ión tiosulfato (reacciones (a)). La hidrólisis del calcogenuro, que en este caso es en un medio ligeramente básico, procede con la respectiva generación de iones sulfuro en la solución (reacción (b)). Debido a las especies involucradas, las reacciones (c) también podrían tener lugar, ya que la actividad oxidante del  $\text{Fe}^{3+}$  provoca que el  $\text{S}^{2-}$  ceda su par electrónico formando azufre elemental y  $\text{Fe}^{2+}$  como productos de la reacción. Y si se conjuntan la presencia de azufre y  $\text{S}^{2-}$  bajo condiciones adecuadas de pH, T°, etc., se podría tener también la formación del ión  $\text{S}_2^{2-}$ , tal como lo han descrito Roberts *et al.* [92].

Como se observa, las reacciones sugeridas involucran la presencia de diferentes iones en la solución, desde  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  hasta los iones  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{S}_2^{2-}$  y, obviamente, la presencia de iones  $\text{OH}^-$ . Todos ellos pueden dar pie a la formación de una gran variedad de compuestos entre sulfuros, óxidos, hidróxidos e incluso disulfuros del metal. No obstante, debido a la alta similitud entre sus  $K_{ps}$  ( $\text{Fe}(\text{OH})_2 = 5 \times 10^{-17}$ ,  $\text{FeS} = 1 \times 10^{-18}$ ,  $\text{FeS}_2 = 4 \times 10^{-16}$  [3,34,107]) es difícil predecir el compuesto final que se formará o determinar alguna tendencia entre un compuesto y otro. Además, también es posible que se promueva la formación de algún compuesto del tipo *hidroxo/oxo/sulfuro*, como se mencionó en el capítulo II. Debido a esta dificultad, en la serie de reacciones no se muestra la formación del producto final.

### III.2.2. Tendencias de Crecimiento y Espesor.

El perfil de crecimiento característico de cualquier película semiconductor obtenida por DBQ ya ha sido discutido por Hodes [3], en el cual considera tres zonas: *inducción*, *crecimiento* y *terminación*, cada una de ellas dependerá del mecanismo por el cual proceda el depósito del material. En la Figura III.5a, se muestra la gráfica del perfil de crecimiento (a partir de la zona de crecimiento) de las películas delgadas de  $\alpha$ -FeO/S depositadas desde 0.5 hasta 6 h. La zona de inducción (no presentada en la gráfica) probablemente ocurra a tiempos menores de 0.5 h, ya que ha tiempos menores que 0.5 h, no se percibe a simple vista el depósito de material sobre el sustrato. En la zona I (de crecimiento), se observa que el espesor incrementa linealmente respecto al  $t_d$ , esta zona comprende desde la película de 0.5 hasta la de 2 h que corresponde a un intervalo de espesor desde 120 a 300 nm. La zona II (terminación) incluye las películas depositadas a partir de las 2 hasta las 5 h ( $300 \pm 10$  nm), que es donde el espesor se mantiene relativamente constante. La caída del espesor a partir de la película de 5 h (zona III) podría indicar que el material depositado comienza a disolverse, debido a que las

condiciones de la solución de reacción ya no son favorables para que continúe el depósito, o bien, por la formación de abundante precipitado en la solución que impide que haya más depósito de material en la superficie del sustrato. De esta manera, se sugiere que el tiempo de depósito límite donde se evita, en gran medida, la pérdida de espesor es 5 h.

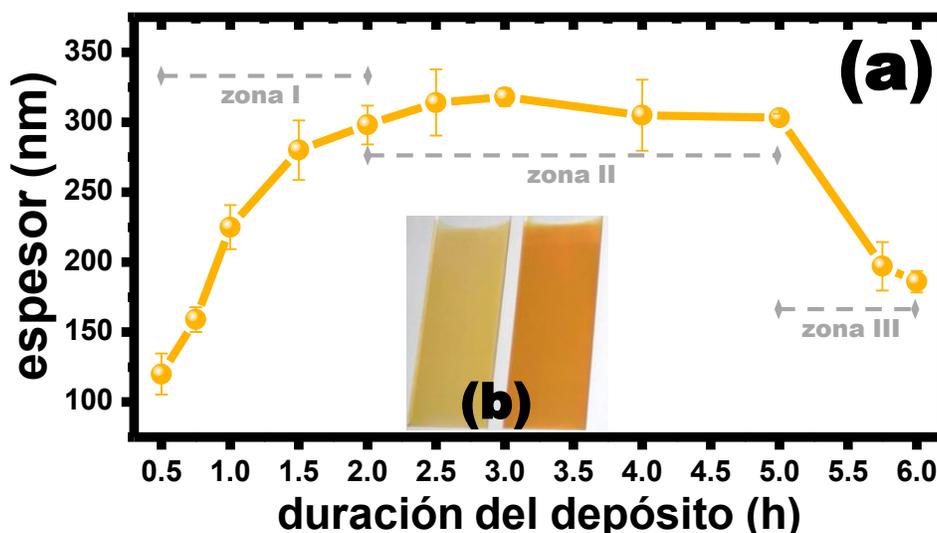


Figura III.5. (a) Perfil de crecimiento de las películas delgadas de  $\alpha$ -FeO/S depositadas a 40 °C a diferente  $t_d$ . (b) Fotografía correspondiente a las películas de  $\alpha$ -FeO/S obtenidas con un solo DBQ (lado izquierdo) y con doble DBQ (lado derecho).

De esta manera, se considera que el tiempo óptimo de depósito es de 2.5 h (tasa de depósito de  $\sim 2$  nm/min), ya que ahí se alcanza el espesor máximo en un tiempo de depósito relativamente bajo. El espesor máximo que se puede conseguir en la película es alrededor de los 315 nm y, si se requiriera de mayor espesor se tiene que recurrir a DBQ's dobles o triples, donde se alcanzan espesores  $\geq 650$  nm y se conserva aún la apariencia uniforme y el color amarillo-naranja de las películas (Figura III.5b).

### III.2.3. Composición Química.

En la Figura III.6, se muestran los espectros de EDX de composición química para la serie de películas de  $\alpha$ -FeO/S obtenidas a un  $t_d$  que va de 0.5 a 3.5 h (espectros representados con diferente color) y se presentan por separado las regiones de baja y alta energía. En la región de baja energía (Figura III.6a), se encuentran señales de alta intensidad de los elementos O –  $K_{\alpha}$  a 0.52 keV, Na –  $K_{\alpha}$  a 1.05 keV y Si –  $K_{\alpha}$  a 1.74 keV y, en la región de alta energía (Figura III.6b) la señal de Ca –  $K_{\alpha}$  a 3.70 keV, estas señales corresponden a los elementos que se encuentran en el sustrato de vidrio, al igual que las señales de menor intensidad de los elementos Al y Mg. En ambas regiones del espectro, se identificaron las señales típicas del hierro (Fe –  $L_{\alpha}$  a 0.71 keV y Fe –  $K_{\alpha}$  a 6.40 keV) y en la región de alta energía la señal de azufre (S –  $K_{\alpha}$  en 2.31 keV), elementos que pertenecen a las películas. Tanto la señal de hierro como la de azufre aumentan respecto al tiempo de depósito, lo que indica un aumento en el contenido relativo de estos elementos en las películas, que es más evidente entre las películas de 0.5 y 3.5 h. Ya que para las películas de  $t_d$  mayor a 2 h el espesor no varían significativamente, las señales se mantienen muy similares para ambos elementos. Por otra parte, la señal de carbono que aparece en el espectro de baja energía, puede deberse al depósito de material orgánico proveniente de la reacción con trietanolamina durante el depósito, a contaminación durante la manipulación de las películas, o bien, simplemente por exponerlas al ambiente.

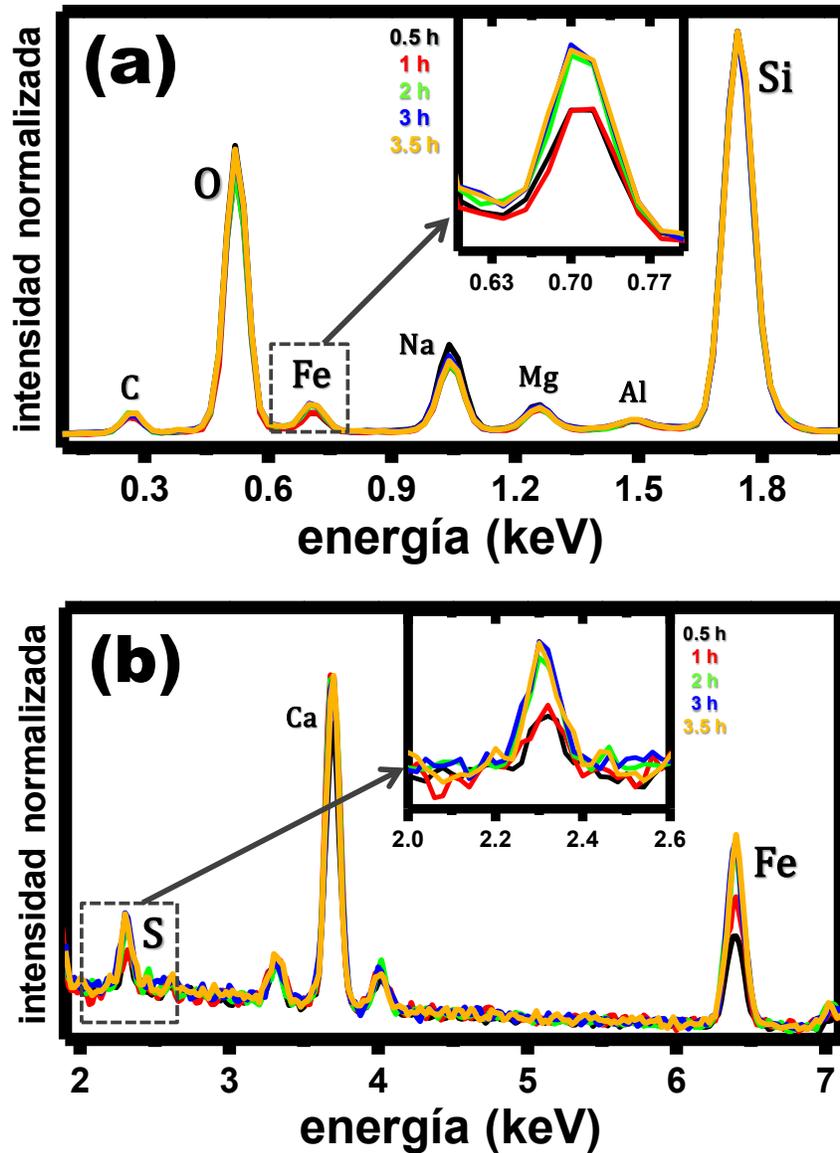


Figura III.6. Espectros de EDX de las películas delgadas de  $\alpha$ -FeO/S obtenidas desde 0.5 a 3.5 h de  $t_d$ : (a) región de baja energía y (b) región de alta energía.

En la Figura III.7a, se muestra la gráfica correspondiente a las proporciones relativas, expresadas en porcentaje atómico, de los elementos hierro y azufre en función del tiempo de depósito de las películas delgadas de  $\alpha$ -FeO/S. En esta gráfica se puede apreciar más claramente el aumento del contenido de cada uno de estos elementos en las películas al incrementar el  $t_d$ . Para el hierro, la variación de su contenido va desde aproximadamente 0.6 hasta 1.2% a partir de la película de menor a mayor  $t_d$  y en el caso

del azufre su contenido se consideró desde 0 hasta 0.3%, ya que de la mayoría de las mediciones realizadas en la película de 0.5 h no se detectó este elemento. Esto puede deberse a que para tiempos cortos de depósito la distribución de azufre en la película no es del todo uniforme, por lo que si se identifica en los espectros de composición química pero no en la cuantificación debido a los límites de detección del equipo. También, en esta gráfica es más sencillo apreciar el incremento en el contenido de estos elementos para las películas con  $t_d$  mayor a 2 h, aunque la variación entre ellas es muy pequeña.

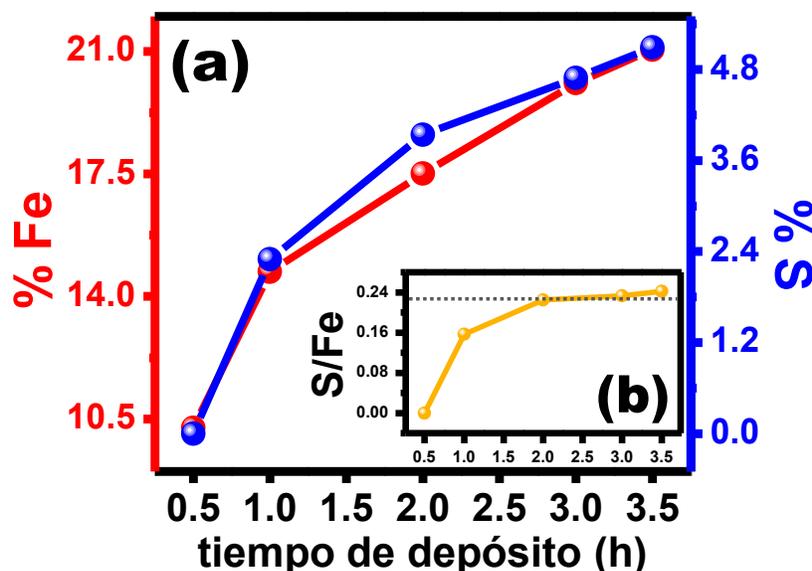


Figura III.7. (a) Proporciones relativas (expresadas en % atómico) de los elementos hierro y azufre en función del  $t_d$  de las películas delgadas de  $\alpha$ -FeO/S. (b) Relación S/Fe para la misma serie de películas.

Por esta técnica no es sencillo estimar la estequiometría de las películas, debido a que no es posible cuantificar el contenido de oxígeno en las mismas, ya que la profundidad de penetración del haz incidente ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) es más grande que el espesor de las películas y no es posible diferenciar, en este caso, entre el oxígeno de la película y el del sustrato. En la Figura III.7b se indica la relación S/Fe para la serie de películas de  $\alpha$ -FeO/S, como se observa, para las películas con mayor tiempo de depósito (películas con espesor muy similar), la relación S/Fe se mantiene casi constante alrededor de 0.23,

estequiometría alejada a la de un monosulfuro ( $S/Fe = 1$ ) y a la de un disulfuro ( $S/Fe = 2$ ) del metal. Por lo tanto, con estos resultados solo se puede aseverar que dichas películas están formadas de los tres elementos explicados: hierro, oxígeno y azufre, este último en menor proporción. De aquí viene parte del nombre dado a este material:  $\alpha$ -FeO/S, considerado como un óxido de hierro (debido a que su coloración es típica para estos materiales) con inclusión de azufre en su microestructura.

#### III.2.4. Morfología.

En la Figura III.8a, se muestra la imagen de FE-SEM de la película de  $\alpha$ -FeO/S(2.5h) como representativa de la serie. La morfología de las películas es agrietada, las grietas están distribuidas por toda la película formando islas de forma y tamaño irregular (zonas indicadas con una línea de color rojo las cuales fueron trazadas siguiendo las grietas de mayor ensanchamiento). Este tipo de morfología la presentaron todas las películas medidas independientemente del  $t_d$ , sin embargo, en el interior de las islas se pueden apreciar ciertas diferencias. Las Figuras III.8b, III.8c y III.8d, corresponden a las películas depositadas a 1.5, 2.5 y 3.5 h, respectivamente, donde se muestra con mayor detalle el interior de las islas. Estas zonas son porosas similares a una “esponja”, con poros de diferente tamaño y forma. Al aumentar el  $t_d$ , estos poros se reducen significativamente haciendo que el interior de las islas se compacte y se observe más suave, no obstante, esta compactación provoca un ensanchamiento mayor de las grietas que rodean las islas. En general, estas características morfológicas son típicas para películas de compuestos de hierro que han sido reportadas por otros autores [17,70].

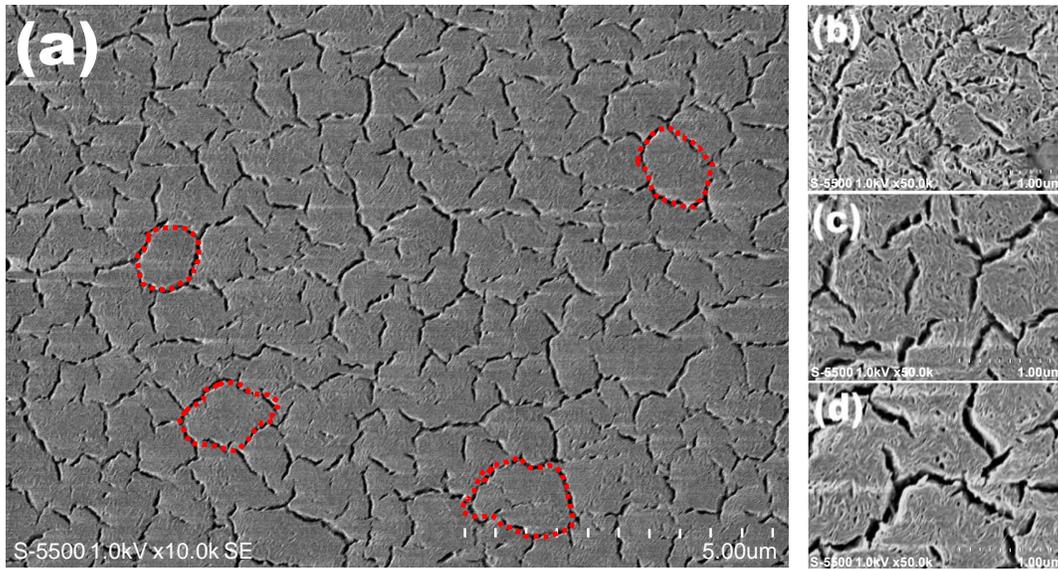


Figura III.8. (a) Imagen de FE-SEM de la película de  $\alpha$ -FeO/S(2.5h). (b), (c) y (d) Aumento de las imágenes de FE-SEM para las películas de 1.5, 2.5 y 3.5 h, respectivamente.

En la Figura III.9a y III.9b se muestran las imágenes de sección transversal correspondientes a la película de  $\alpha$ -FeO/S(2.5h) donde se puede observar que la profundidad de las grietas no es rigurosamente hasta el sustrato, ya que en algunas zonas solo son superficiales. Además, a partir de estas imágenes fue posible estimar el espesor de esta película ( $\sim 300$  nm) (Figura III.9b), encontrándose comparable con el valor medido por perfilometría ( $\sim 315$  nm) (Figura III.5).

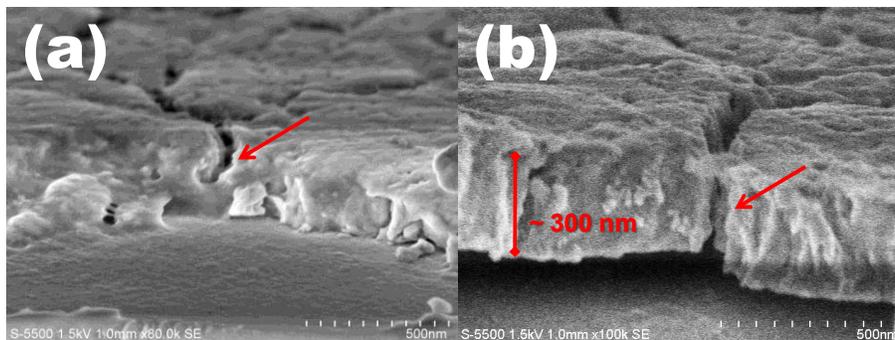


Figura III.9. Imágenes de FE-SEM de sección transversal de la película de  $\alpha$ -FeO/S(2.5h).

La presencia de grietas en películas delgadas se relaciona, la mayoría de las veces, con estrés generado por la diferencia de los coeficientes de expansión entre la película y el sustrato y en otros casos, se consideran como una característica intrínseca del material. Con la finalidad de conocer un poco más al respecto, se realizaron mediciones de FE-SEM a películas de  $\alpha$ -FeO/S depositadas sobre sustratos de vidrio modificados con diferentes recubrimientos: vidrio/CdS, vidrio/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, vidrio/SnS y vidrio/ZnS, esperando encontrar algún efecto en la morfología de las películas de  $\alpha$ -FeO/S. En la Figura III.10 se muestran las imágenes correspondientes a las mediciones hechas sobre el recubrimiento de vidrio/CdS. La morfología de la película no fue afectada por la morfología del recubrimiento de CdS y las grietas se siguen conservando en la superficie. Las imágenes de los demás recubrimientos no se incluyen debido a que tampoco hubo algún efecto sobresaliente en la morfología del  $\alpha$ -FeO/S. Estos resultados podrían sugerir que la morfología presentada por las películas de  $\alpha$ -FeO/S es característica de este material. Por otra parte, los resultados también arrojan información sobre la “nobleza” del  $\alpha$ -FeO/S, debido a que permite que su depósito se lleve a cabo sobre una amplia variedad de recubrimientos, característica que incrementa la posibilidad de sus aplicaciones.

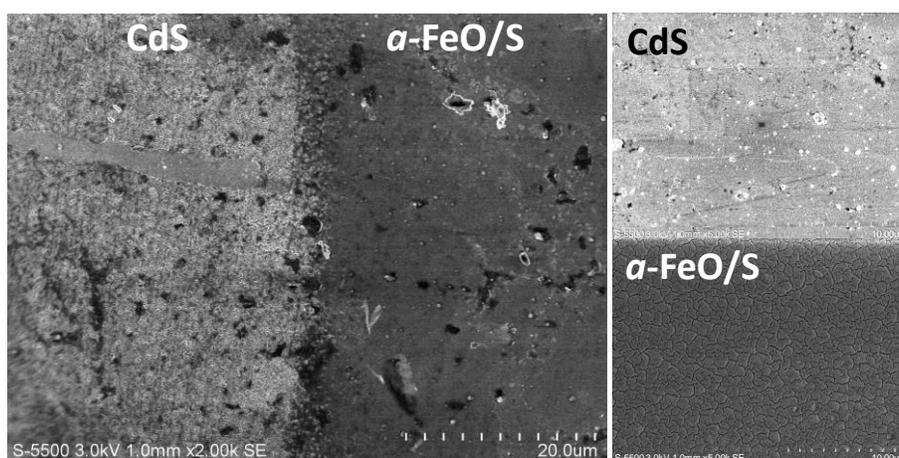


Figura III.10. Imágenes de FE-SEM de la película de  $\alpha$ -FeO/S(2.5h) depositada sobre sustratos de vidrio/CdS.

La morfología con grietas en películas delgadas puede considerarse no adecuada para las aplicaciones principales a las que se encaminan este tipo de materiales como dispositivos fotovoltaicos y/o fotoelectroquímicos, donde los defectos generados por esta situación podrían ser perjudiciales en el desempeño del material en el dispositivo. Por ello, se realizaron experimentos con la finalidad de proponer una manera de reducir o eliminar las grietas en la morfología de las películas de  $\alpha$ -FeO/S. En la Figura III.11 se muestran las imágenes de FE-SEM de la película  $\alpha$ -FeO/S preparada utilizando DBQ doble ( $\sim 650$  nm). Las islas aumentaron de tamaño (zona indicada con una línea de color rojo la cual fue trazada siguiendo las grietas de mayor ensanchamiento), probablemente debido a que el material depositado en el segundo DBQ cubrió algunas de las grietas formadas en el primero. También, se puede observar que el nuevo material depositado lleva a reducir la porosidad de la capa inicial (Figura 11b). No obstante, el segundo depósito no fue suficiente para cubrir por completo las grietas ni reducir completamente la porosidad de este material.

Mediciones similares se realizaron para una película con 3 DBQ's y, aunque si hay depósito de material (debido a que hay aumento de espesor,  $\sim 720$  nm) no se aprecia gran diferencia con respecto al resultado presentado por la película de 2 DBQ's –por ello no se muestra las imágenes correspondientes–. Por lo tanto, las nuevas capas depositadas si cubren los detalles morfológicos de la película inicial, pero como el nuevo material depositado también es de tipo agrietado, esa morfología se sigue conservando solo que con ligeras modificaciones. Las películas delgadas de óxido de hierro también son de interés por su uso como material activo en dispositivos detectores de gases, donde este tipo de morfología (porosa y agrietada) es aprovechada, ya que provoca una mayor superficie de contacto con el gas [54,55,114–116]. Así, esta característica morfológica de las películas de  $\alpha$ -FeO/S podría ser útil en este sentido.

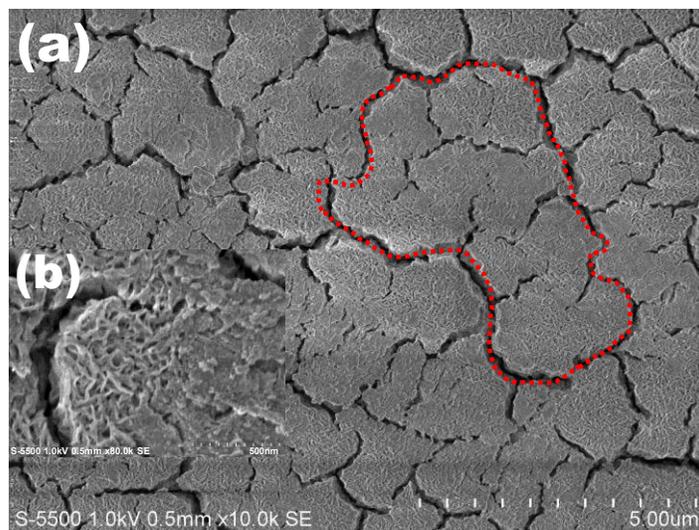


Figura III.11. Imágenes de FE-SEM de la película de  $\alpha$ -FeO/S preparada con doble DBQ.

### III.2.5. Propiedades Estructurales y Ópticas.

Los resultados obtenidos de las mediciones de difracción de rayos X, mostraron que las películas de  $\alpha$ -FeO/S son de naturaleza amorfa y no hubo ningún efecto respecto a esta propiedad con la variación del  $t_d$ . Por esta razón la Figura correspondiente a estas mediciones no se muestra en la presente sección.

En lo que respecta a las propiedades ópticas de este material, en las Figuras III.12a y III.12b se presentan los espectros de Reflectancia (R) y Transmitancia (T) de las películas de  $\alpha$ -FeO/S preparadas a partir de 0.5 a 3.5 h de  $t_d$  (en las Figuras se presentan los espectros correspondientes a cada película con líneas de diferente color). En general, las películas presentaron un porcentaje de  $R < 15\%$  y de T alrededor del 85% en la región Vis-NIR del espectro electromagnético, características de especial interés para materiales que podrían aplicarse como capa ventana en celdas solares de película delgada y/o como fotoánodos en el proceso de fotoelectrólisis del agua, en donde se buscan materiales que reflejen poco la luz incidente y dejen pasar un alto porcentaje de la misma,

con la finalidad de que permitan que la mayor cantidad de radiación solar llegue al dispositivo para que este realice su función.

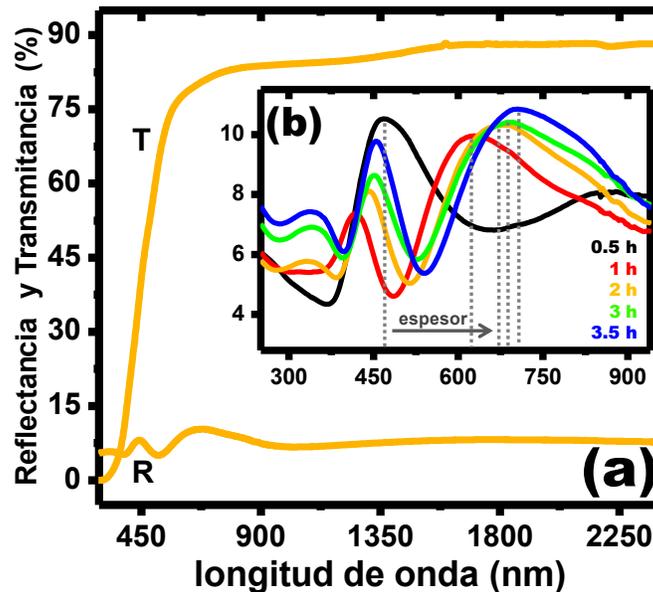


Figura III.12. (a) Espectro de R y T representativo de la serie de películas de  $\alpha$ -FeO/S correspondiente a la película  $\alpha$ -FeO/S(2h). (b) Sección del espectro de R donde se indica la tendencia del espesor de la serie de películas de  $\alpha$ -FeO/S.

Considerando que las películas medidas tienen propiedades ópticas comparables, a partir del espectro de R se puede visualizar la tendencia del espesor como una forma alternativa. Esto es, considerando el número de oscilaciones de interferencia y la posición de los máximos en el espectro (Figura III.12b), ya que un aumento del espesor provoca más oscilaciones de interferencia y a su vez, hace que se recorran a longitudes de onda mayores [117]. Así, se puede observar que la tendencia de espesor de menor a mayor para las películas es:  $0.5 < 1 < 2 < 3 < 3.5$  h. Esta tendencia concuerda en su mayoría con los resultados arrojados por perfilometría (Figura III.5) excepto para la película de 3.5 h, lo que puede deberse a cierta variabilidad en el espesor de esta película probablemente originada porque este  $t_d$  se encuentra cercano al tiempo límite de crecimiento (5 h) y la generación de polvo en la solución y demás factores comienzan a tener efecto.

Comúnmente para películas delgadas semiconductoras, se utilizan los espectros de R y T para determinar sus constantes ópticas. En este trabajo solamente se calcularon el coeficiente de absorción óptico ( $\alpha$ ) y la brecha de energía ( $E_g$ ). Los detalles del cálculo realizado para ambas constantes están descritos en el Anexo A.2.6. En la Figura III.13a se muestra el espectro correspondiente a los valores de  $\alpha$  respecto a  $\lambda$  de toda la serie de películas de *a*-FeO/S. La zona de alta absorción óptica para este material se localizó en  $\lambda$ 's  $< 600$  nm, donde los valores de  $\alpha$  son del orden de  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  y, son transparentes a partir de 600 nm y hacia la región del infrarrojo cercano.

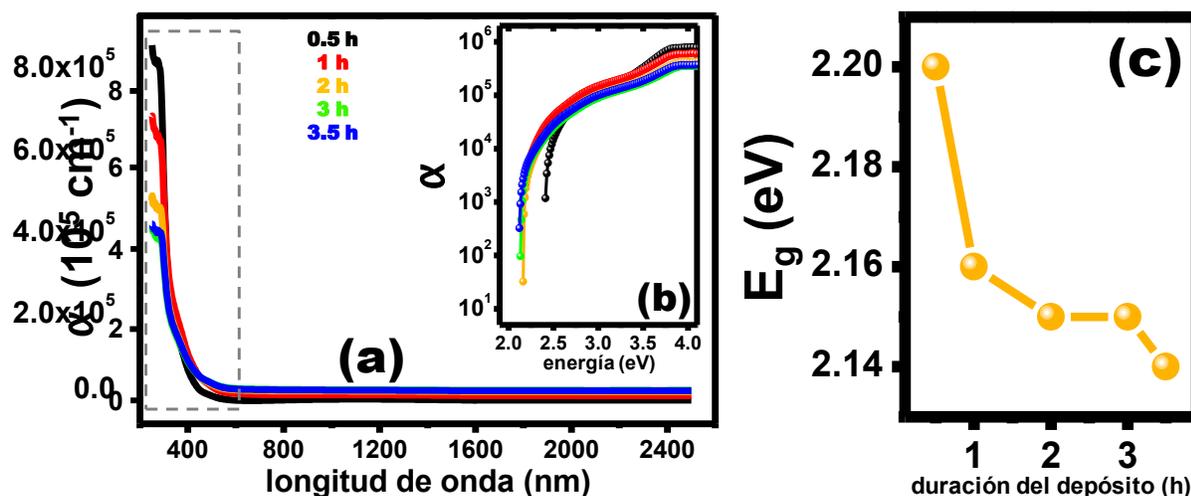


Figura III.13. (a) Espectro de  $\alpha$  en función de  $\lambda$ , (b) sección de alta absorción en función de la energía y (c) valores de la  $E_g$ , de las películas de *a*-FeO/S preparadas con diferente  $t_d$ .

En la Figura III.13b se presenta la sección de alta absorción de las películas en función de la energía ( $h\nu$ ), en ella se puede observar que la brecha de energía estará delimitada entre 2.0 y 2.5 eV ( $\alpha \rightarrow 0$ ). A partir de este espectro, se grafica  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $(h\nu)$  –tomando en cuenta el modelo de Tauc el cual describe en buena medida la respuesta óptica de materiales amorfos [118] (Anexo A.2.6)– y extrapolando una línea recta hacia el eje “x” se determinan los valores de la  $E_g$ . La  $E_g$  disminuye ligeramente al aumentar el  $t_d$ , desde 2.20 eV para la película *a*-FeO/S(0.5h) hasta 2.15 eV para *a*-

FeO/S(2.5h) (Figura III.13c). Este comportamiento ha sido relacionado con el aumento del contenido de azufre en las películas conforme incrementa el  $t_d$ , esto es: los estados  $3p$  del S contribuyen en la formación de la banda de valencia del compuesto lo que provoca un ensanchamiento de la misma y, consecuentemente, una disminución de la  $E_g$ . Este efecto ha sido reportado en otros trabajos referentes a óxidos metálicos que han sido impurificados con azufre y, es de gran interés porque ofrece la posibilidad de modular los valores de la  $E_g$  en las películas manipulando solo el contenido de azufre en ellas [119,120].

### III.2.6. Propiedades Eléctricas.

En la Figura III.14a se muestran los valores de  $\sigma$  en oscuridad ( $\sigma_o$ ), todos ellos resultaron del orden de  $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , lo que indica una alta resistividad en estas películas ( $\rho = 1/\sigma$ ), muy probablemente debida a la carencia de cristalinidad y a los diferentes defectos que pueden resultar a partir de sus características morfológicas. A pesar de que no hubo cambios significativos, la  $\sigma$  tiende a reducirse ligeramente al aumentar el  $t_d$ , este cambio va desde  $8 \times 10^{-9}$  a  $3 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , aproximadamente. El efecto mostrado del aumento en el ensanchamiento de las grietas junto con el incremento del contenido de azufre en las películas podrían ser los responsables de esta tendencia.

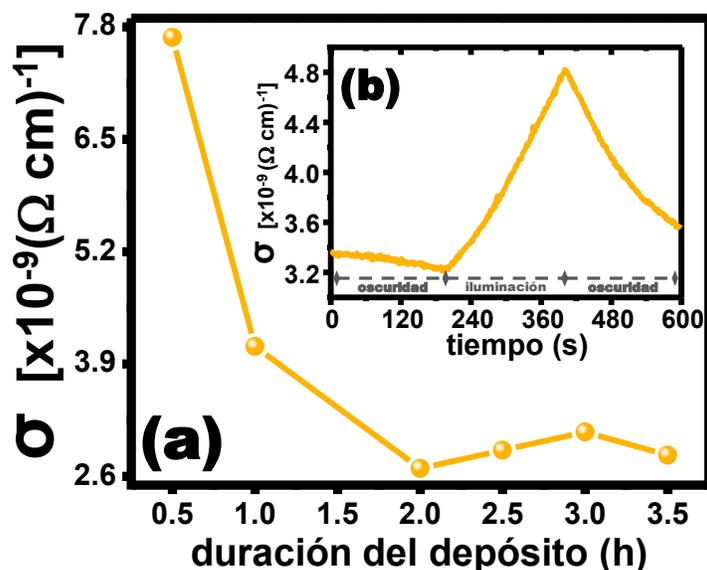


Figura III.14. (a) Conductividad en oscuridad respecto al  $t_d$  de la serie de películas de  $\alpha$ -FeO/S. (b) Respuesta de la fotoconductividad en la película de  $\alpha$ -FeO/S(2.5h).

Por otra parte, la FC ( $\sigma_1$ ) de las películas se presenta en la Figura III.14b, con la película de  $\alpha$ -FeO/S(2.5h) como representativa de la serie. La  $\sigma$  en oscuridad equivale al valor encontrado en las mediciones de corriente contra voltaje (I-V). Para todas las películas medidas, la  $\sigma$  incrementa lentamente cuando se aplica iluminación, en este caso de  $3.2 \times 10^{-9}$  a  $4.8 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Debido a que la diferencia de conductividad entre oscuridad e iluminación es muy pequeña, se puede señalar que las películas son ligeramente fotosensibles. En el intervalo de iluminación no es posible alcanzar el estado estacionario de la conductividad y no se aplicó un mayor tiempo, ya que el aumento de la temperatura en las películas podría interferir en la medición. Cuando se interrumpe la iluminación, la  $\sigma$  comienza a descender lentamente como consecuencia de la relajación de los portadores de carga que fueron fotogenerados. La inercia observada es, probablemente, dada a través de una distribución continua de trampas o centros de recombinación en el material provenientes de los diferentes defectos observados en la microestructura de las películas que ya fueron comentados.

### III.2.7. Caracterización Complementaria: Prueba Cualitativa de Estabilidad Química.

Esta prueba consistió en observar el comportamiento de las películas de  $\alpha$ -FeO/S al ser expuestas en soluciones de diferente pH durante un tiempo determinado. Para la prueba se utilizó la película de  $\alpha$ -FeO/S(2.5h) ( $d = 315$  nm), la cual fue seccionada en 3 partes de tamaño similar para desarrollar el experimento al mismo tiempo. Las soluciones acuosas fueron HCl, NaCl y NaOH (1 M c/u) y se evaluaron tres tiempos de contacto: 1, 5 y 24 h. Una vez concluido el tiempo, las películas se frotran con un algodón humedecido en la solución respectiva con la finalidad de apreciar si se afectó la adhesión de la película al sustrato. Es importante mencionar que *solo se evaluó el efecto en la apariencia y en la adhesión de las películas, no se hicieron análisis de sus propiedades una vez que fueron retiradas de las diferentes soluciones.*

En la Tabla III.3 se muestran las películas después del tiempo de inmersión en cada una de las soluciones. En la solución ácida, la película se disuelve completamente incluso desde tiempos cortos de exposición, es por ello que esta solución es la que se utiliza para disolver un lado de las películas previo a su caracterización. En el caso del medio básico, la estabilidad del material se va perdiendo conforme incrementa el tiempo de inmersión en el medio, hasta que la película se disuelve completamente. Entonces, la aplicación de este material en medios ácidos y básicos a la concentración utilizada en este experimento, no sería adecuada. Por otro lado, en medio neutro las películas de  $\alpha$ -FeO/S si permanecen estables, ya que no sufre cambios aún en tiempos largos de exposición al medio. Esta característica podría ser aprovechada para utilizar el material en algún proceso fotoelectroquímico que involucre su contacto en medio neutro.

Tabla III.3. Prueba de estabilidad química para la película delgada de  $\alpha$ -FeO/S(2.5h).

solución \ tiempo	1 h	5 h	24 h
<b>HCl</b> (1 M)			
<b>NaCl</b> (1 M)			
<b>NaOH</b> (1 M)			

### III.3. Conclusiones del Capítulo.

A partir de las condiciones mostradas de baño químico fue posible llevar a cabo el depósito de películas delgadas de *oxo/sulfuro de hierro* ( $\alpha$ -FeO/S), estableciéndose las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de depósito para obtener películas de buena calidad con un espesor máximo de 315 nm: 40 °C y 2.5 h, respectivamente. Además, se sugirió que es posible preparar películas con mayor espesor (~650 nm), recurriendo a DBQ's dobles o triples. Con las condiciones de depósito expuestas en esta sección se asegura la buena calidad y reproducibilidad de las películas de  $\alpha$ -FeO/S.

Dentro del estudio llevado a cabo sobre la solución de reacción empleada en el depósito químico de estas películas, se determinó que las condiciones de pH y agitación son importantes en este baño para obtener una adecuada formación del material y se mostró, a partir del DDE, que las especies  $[\text{FeS}_2\text{O}_3]^+$  y el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (aq) son de especial importancia para ello. Con la información recopilada a través de este estudio se propuso una idea general de lo que podría ser el mecanismo de reacción (secuencia de reacciones presentadas) y el mecanismo de depósito (mecanismo de *aglomerado por descomposición de complejo*, incluyéndose un hidróxido intermediario). No obstante, hace falta un estudio más profundo al respecto.

En cuanto a las características y propiedades del material desarrollado se obtuvo lo siguiente:

- ❖ todas las películas son de apariencia uniforme y de color amarillo-naranja. Su variación de espesor fue desde 120 hasta 315 nm al emplear solo un DBQ a diferentes  $t_d$ 's.
- ❖ A partir de los resultados de EDX se identificó que la composición química de las películas básicamente es dada por la relación entre Fe, O y S, este último en menor proporción ( $S/Fe = 0.23$  para las películas obtenidas a  $t_d > 2$  h).
- ❖ Por DRX se determinó que la estructura de toda la serie de películas es del tipo amorfa.
- ❖ La morfología de las películas fue agrietada y porosa, con islas de forma y tamaño irregular. La porosidad disminuyó con el incremento del  $t_d$ . También al aplicar DBQ's dobles la porosidad y las grietas se reducen por lo que aumenta el tamaño de las islas y permite que la morfología del material se observe como una capa continua.
- ❖ En lo que respecta a las propiedades ópticas, las películas presentaron un bajo porcentaje de R y alto de T (15 y 85%, respectivamente). El  $\alpha$  se mantuvo del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda's < 600 \text{ nm}$ ) y la  $E_g$  alrededor de 2.15 eV. La  $E_g$  presentó una ligera tendencia a disminuir respecto al aumento del  $t_d$  de las películas, este efecto se relacionó con el contenido de azufre en las mismas.
- ❖ La  $\sigma$  en la serie de películas fue del orden de  $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , este valor incremento ligeramente al exponerlas a iluminación. La baja conductividad y poca

fotosensibilidad, se atribuyeron a los diferentes defectos de las películas originados por la falta de cristalinidad y por el tipo de morfología, principalmente.

- ❖ Finalmente, se observó que la apariencia y adhesión de las películas no sufrieron modificaciones al ser expuestas a un medio neutro, aún en tiempos largos de exposición al medio (~24 h). En medios ácidos y básicos las películas no fueron estables.

Pese a que las propiedades eléctricas analizadas para estas películas no resultaron del todo adecuadas para las principales aplicaciones a las que se enfoca este tipo de materiales, sus demás características y propiedades en conjunto le confieren ciertas cualidades que hacen que este material se considere con potencial para incrementar las investigaciones sobre la mejora de sus propiedades y sobre la viabilidad de su aplicación. Además, el hecho de que se obtenga a partir del DBQ le proporciona un beneficio extra debido a la facilidad que proporciona este método para manipular los parámetros de depósito y con ello mejorar las propiedades de las películas de una manera relativamente sencilla.

## IV. PELÍCULAS DELGADAS DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita

En este capítulo se describe a detalle la metodología seguida en el desarrollo de las películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita. Este material fue preparado a través del tratamiento térmico en aire aplicado a las películas precursoras de  $\alpha$ -FeO/S(2.5h), descritas en el capítulo III. También se presenta el análisis de las características y propiedades de las películas donde se incluyen: la composición química, morfología, propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, todas ellas en función del espesor de las mismas.

### IV.1. Desarrollo Experimental.

Las películas precursoras de  $\alpha$ -FeO/S fueron depositadas a partir de la solución de reacción mostrada en la Tabla III.1 a 40 °C. Como se indicó en el capítulo III, todas las películas de  $\alpha$ -FeO/S obtenidas bajo estas condiciones de depósito son amorfas, de apariencia uniforme con características apropiadas para que se puedan emplear como películas precursoras.

El tratamiento térmico post-depósito aplicado a estas películas, se lleva a cabo en una mufla *Lindberg S/B Thermo Scientific* –que permite controlar la temperatura hasta los 600 °C–. Se utiliza atmósfera de aire debido a que lo que se quiere promover es una fase de óxido. Para llevar a cabo el tratamiento térmico (TT), no fue necesaria una preparación especial de las películas precursoras, las cuales solamente fueron colocadas en cajas Petri manteniendo la cara de la película hacia arriba con su respectiva tapa, de esta forma se introdujeron en la mufla para proceder con el TT.

#### IV.1.1. Optimización de la Temperatura de Tratamiento Térmico.

Para este fin, se preparó una serie de películas precursoras de espesor similar ( $\sim 315$  nm que corresponde a un  $t_d = 2.5$  h) y se les aplicó TT utilizando diferentes temperaturas, desde 375 hasta 500 °C, temperaturas seleccionadas de acuerdo con lo mostrado en la Tabla II.3. La duración del tratamiento térmico se mantuvo constante y fue de 1.5 h con una tasa de calentamiento de aproximadamente 12 °/min. Se utilizó la técnica de GIXRD con haz rasante  $\omega = 1^\circ$  (Anexo A.2.5) para que, mediante el análisis de los patrones de difracción, se pueda seleccionar la temperatura de tratamiento térmico ( $TT_T$ ) a la cual se promueve la cristalización de las películas precursoras con la fase de la hematita.

En la Figura IV.1a se muestran los patrones de difracción de esta serie de películas junto con el patrón estándar correspondiente a la fase cristalina de la hematita (JCPDS #33-0664, líneas de color negro). A partir de estos patrones de difracción se puede observar que la cristalización de las películas ocurre a partir de los 475 °C. A mayor  $TT_T$  (500 °C) el patrón de difracción es muy similar al obtenido para la película de 475 °C, no encontrándose cambios significativos en los picos de difracción y tampoco la presencia de otras fases de óxido. Por lo anterior, 475 °C se toma como la temperatura óptima para que ocurra la cristalización de las películas con la fase de la hematita.

Independientemente de que el TT modificó o no la estructura de las películas precursoras, todas cambiaron su coloración amarillo-naranja a rojo-ocre (ver Figura IV.1b), color característico del óxido de hierro-III en bulto, con ello se va indicando la transición de fases que está ocurriendo en el material precursor para finalmente formar la fase de la hematita en las películas.

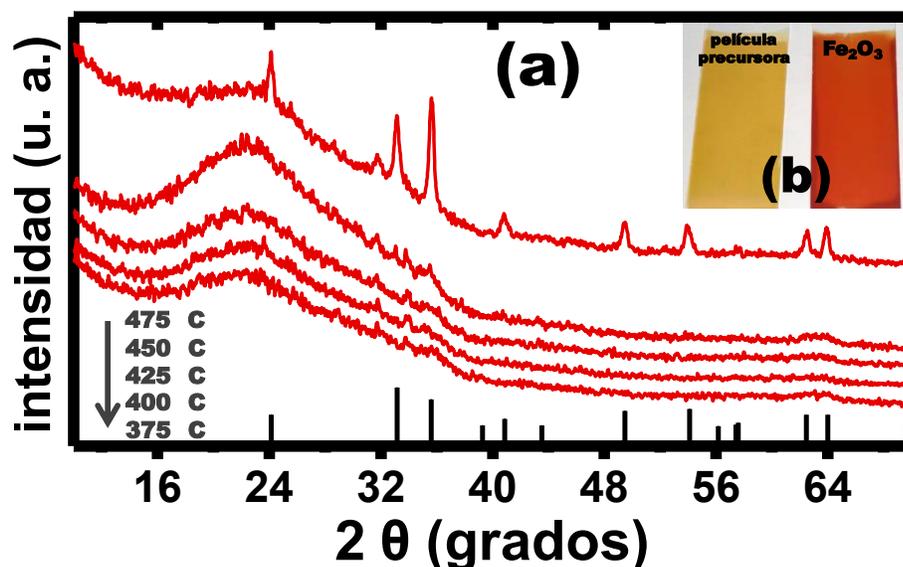


Figura IV.1. (a) Patrones de difracción correspondientes a la serie de películas precursoras después del TT a diferentes temperaturas. (b) Fotografía de las películas antes (lado izquierdo) y después del TT (lado derecho).

#### IV.1.2. Preparación de la serie de películas de $Fe_2O_3$ -hematita con variación de espesor.

Una vez ubicada la  $TT_T$  en 475 °C, se procede a preparar la serie de películas de  $Fe_2O_3$ -hematita variando el espesor entre ellas. Para lograrlo, se depositan las películas precursoras bajo las condiciones mencionadas anteriormente a diferente  $t_d$ : 0.5, 1, 2, 2.5, 3 y 3.5 h. Estos  $t_d$  corresponden a un espesor que varía desde 120 hasta 315 nm, aproximadamente. Previo al TT se remueve uno de los lados de la película con HCl diluido para la caracterización posterior.

Esta serie de películas se someten a TT a 475 °C durante 1.5 h. Una vez concluido el tratamiento se dejan enfriar hasta temperatura ambiente para poder manipularlas. Después del TT todas las películas son de color rojizo y apariencia uniforme, la tonalidad de su coloración aumenta ligeramente conforme aumenta el espesor de la película. Por otra parte, los equipos utilizados en la caracterización de las películas elaboradas junto con los diferentes detalles de las mediciones realizadas, se describen en la sección de Anexos A.1.

## IV.2. Resultados y Discusiones.

### IV.2.1. Tendencias de Crecimiento y Espesor.

En la Figura IV.2 se muestra el perfil de crecimiento de las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita (línea roja) y se compara con el de las películas precursoras (línea amarilla). La serie de películas de  $Fe_2O_3$ -hematita presentan un comportamiento similar al de las películas precursoras y su variación de espesor va desde los 100 hasta los 255 nm, no obstante, ya que la variación de espesor no es muy acentuada entre las películas obtenidas a  $t_d$ 's mayores a 2.5 h, se considera 240 nm como el espesor máximo alcanzado. Si se deseara un mayor espesor entonces se deben recurrir a DBQ's secuenciales (2 o 3) de la película precursora y su posterior tratamiento térmico.

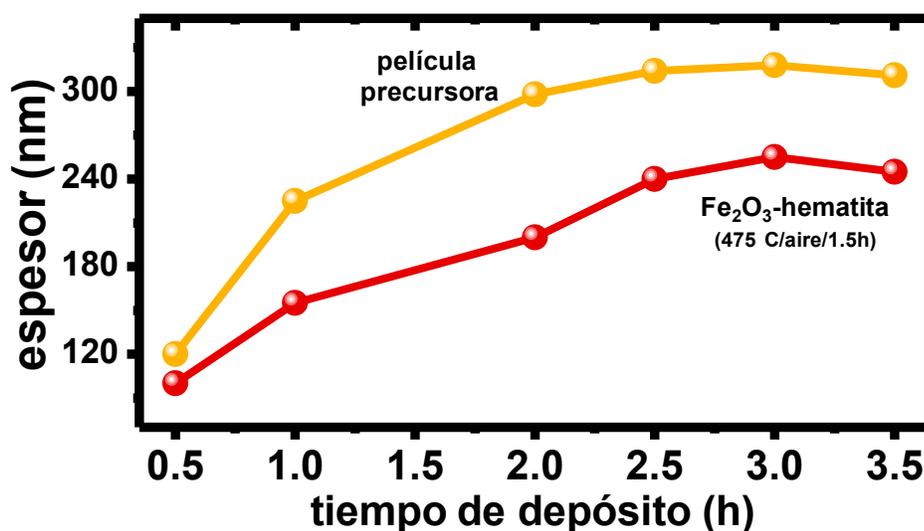


Figura IV.2. Comparación de los espesores de las películas delgadas de  $Fe_2O_3$ -hematita y sus correspondientes películas precursoras.

Como se observa en la Figura IV.2, el TT aplicado provocó una disminución del espesor en toda la serie de películas de  $Fe_2O_3$ -hematita. A pesar de que no se presentó una tendencia clara en esta pérdida de espesor, se estimó su valor promedio resultando alrededor de 65 nm a

partir de la película de 1 h. De esta forma, cuando se deseen preparar películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita siguiendo la metodología aquí propuesta, es necesario considerar esta pérdida de espesor para obtener el valor final deseado. La pérdida de espesor se atribuye, por un lado, a desorción de agua adsorbida en las películas precursoras muy probablemente proveniente de las condiciones en las que se lleva a cabo su depósito (a partir de soluciones acuosas), o bien, a los cambios de densidad que trae el cambio de fase que ocurre en el material, esto es, considerando que las películas precursoras tienen una densidad menor que la del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita ( $\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 5.25 \text{ g/cm}^3$  [34]). Con la finalidad de corroborar la presencia de agua en las películas antes y después del TT, se realizaron mediciones de Espectroscopía de Infrarrojo (Espectroscopía de IR) a la película precursora (*a*-FeO/S(2.5h)) y a la de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita (240 nm). En la Figura IV.3a se muestran los espectros obtenidos.

Una marcada diferencia entre los espectros es observada en la región entre 3700 – 3000 cm<sup>-1</sup> (Figura IV.3b), donde el espectro de la película precursora presenta un hombro ancho de absorción. Esta región es asociada con modos de estiramiento del enlace O – H en la molécula de agua que se encuentra adsorbida en estas películas [121–125], la cual desaparece para las películas después del TT, lo que puede evidenciar el efecto de desorción de agua en las películas precursoras durante su evolución a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita. Además, en esta misma región se localiza una tenue banda alrededor de los 2900 cm<sup>-1</sup> (región señalada con asterisco) en las películas precursoras, que fue asociada con modos de estiramiento característicos para los enlaces N – H, O – H y C – H [122], que pueden derivarse de los residuos orgánicos presentes en estas películas y, que son removidos durante el TT, por ello no se identifican en la película Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita. De manera similar ocurre con la banda ubicada cerca de 1465 cm<sup>-1</sup>, atribuida a modos de vibración del enlace C – H [122,126].

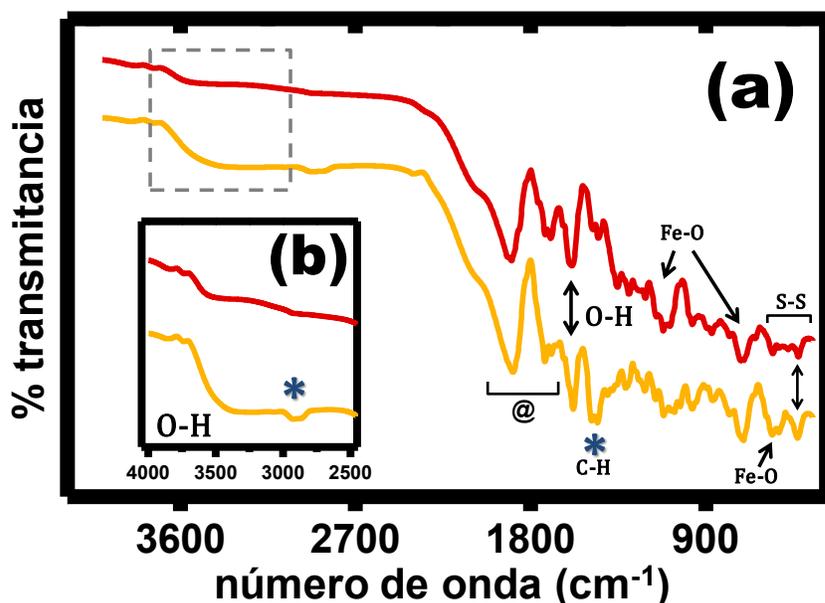


Figura IV.3. (a) Espectros de infrarrojo de las películas: precursora (línea amarilla) y  $Fe_2O_3$ -hematita (línea roja). (b) Acercamiento de la región  $3700 - 3000\text{ cm}^{-1}$  para ambas películas.

Por otro lado, la región de  $600 - 400\text{ cm}^{-1}$  fue asignada a modos de estiramiento para el enlace S – S [122,127], señal que es más pronunciada para la película precursora, por lo que se considera que el TT también tiene un efecto en la pérdida del azufre incorporado en estas películas, por ello esta señal se ve reducida en el espectro de las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita; aunque también se ha reportado que esta región se asocia con modos de vibración para el enlace Fe – O, razón por la cual no desaparece completamente del espectro de  $Fe_2O_3$ -hematita [32,52,121,128]. Las bandas localizadas en  $1110$  y  $715\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a modos de vibración del enlace Fe – O [52,128] y la banda situada en  $1590\text{ cm}^{-1}$  con modos de flexión del enlace O – H pero combinados con átomos de Fe [121]. Finalmente, las bandas ubicadas en la región entre  $1710$  y  $1910\text{ cm}^{-1}$  (señaladas con -@-) no se lograron identificar, aunque se ha reportado que pueden corresponder con modos de estiramiento del enlace metal-hidrógeno (M – H) [122]. Con estos resultados se muestran varios efectos provocados por el TT en las películas tales como la desorción de agua, remoción de residuos orgánicos y pérdida en el contenido de azufre, todos ellos durante la evolución de las películas precursoras a  $Fe_2O_3$ -hematita.

### IV.2.2. Composición Química.

En la Figura IV.4 se presenta el espectro de EDX de la película de 240 nm, como representativo de la serie de películas de  $Fe_2O_3$ -hematita (línea roja), ya que no se observaron grandes diferencias en cuanto a la forma de los espectros obtenidos para las películas de otros espesores. También se presenta el espectro de la película precursora correspondiente ( $\alpha$ -FeO/S(2.5h)) (línea amarilla). Dichos espectros se muestran divididos en regiones de baja y alta energía (Figuras IV.4a y IV.4b, respectivamente).

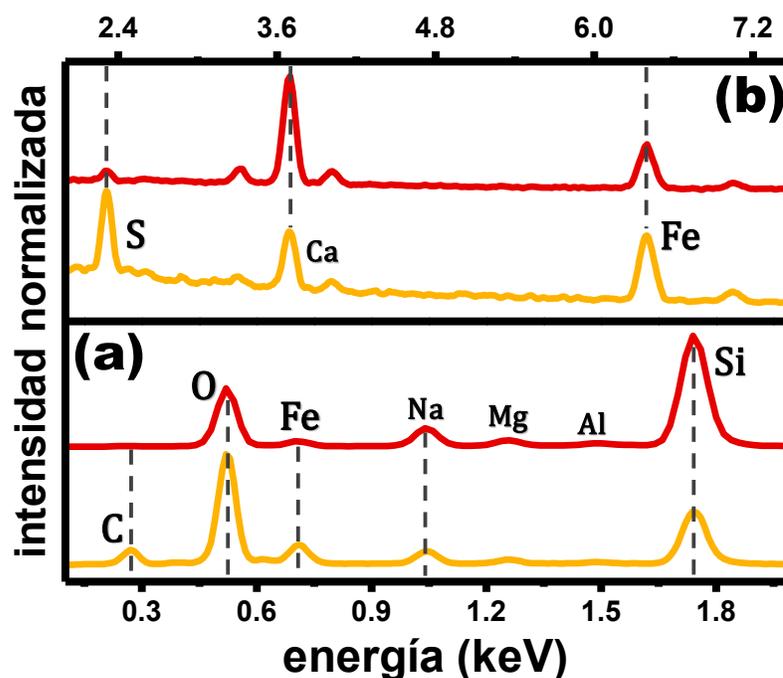


Figura IV.4. Espectros de EDX de la película precursora (línea amarilla) y de la película de  $Fe_2O_3$ -hematita (línea roja): (a) región de baja y (b) de alta energía.

Tal y como se describió para las películas precursoras (capítulo III), en la región de baja energía (Figura IV.4a) se localizan las señales correspondientes a los elementos que forman parte del sustrato y también, la señal característica del hierro: Fe –  $L_{\alpha}$  (a 0.71 keV) que pertenece a la película. La ausencia de la señal de carbono (a 0.27 keV) en el espectro de las

películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita, sugiere que los residuos de este elemento detectados en la película precursora fueron eliminados durante el tratamiento térmico, efecto que también se mostró en la Figura IV.3b y corrobora lo mencionado en los resultados de Espectroscopía de IR. Por otro lado, en el espectro de alta energía (Figura IV.4b) se identifican, principalmente, las señales de los elementos correspondientes a la película (Fe – K<sub>α</sub> a 6.40 y S – K<sub>α</sub> a 2.31 keV), excepto la de Ca – K<sub>α</sub> (a 3.70 keV) que se debe al sustrato. Observando con detalle las diferentes señales detectadas, se tiene que los elementos relacionados con el sustrato aumentan ligeramente de intensidad de la película de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita, lo que es más sencillo de apreciar en las señales de Si – K<sub>α</sub> y Ca – k<sub>α</sub>, elementos de abundancia en los sustratos de vidrio. Este efecto puede ser ocasionado por la pérdida de espesor que ocurre en estas películas después de ser sometidas al TT lo que provoca que se intensifiquen las señales de dichos elementos. En general, el cambio de las intensidades de los elementos detectados está directamente relacionado al efecto provocado por el tratamiento térmico, donde interviene la reestructuración del material, la pérdida de espesor y la reducción de la cantidad de azufre en la película de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita.

Por otra parte, bajo las condiciones de TT utilizadas no fue posible eliminar completamente el azufre proveniente de las películas precursoras, independientemente de que se logró obtener la fase de hematita del óxido de hierro. En este sentido, se analizaron con mayor detalle los valores del % atómico de los elementos Fe y S para la serie de películas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita. En la Figura IV.5a, se muestran las gráficas correspondientes al % atómico de los elementos mencionados en función del espesor. El contenido relativo de Fe fue desde 0.65 a 1.2% no presentando variaciones significativas respecto a las películas precursoras, ya que durante el TT no hubo ninguna fuente de este elemento que modifique su contenido. Por otro lado, para el S la variación fue desde 0 hasta 0.21%, solamente para la película de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita de 155 nm –que corresponde a la película precursora de 1 h con un contenido de S ~0.15% (Figura III.7)– no se detectó este elemento, por lo que las condiciones de TT para esta película son suficientes para eliminar el remanente de S. La relación S/Fe para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita

resulta en alrededor de 0.15 para las películas de mayor espesor, tal como se observa en la gráfica de la Figura IV.5b.

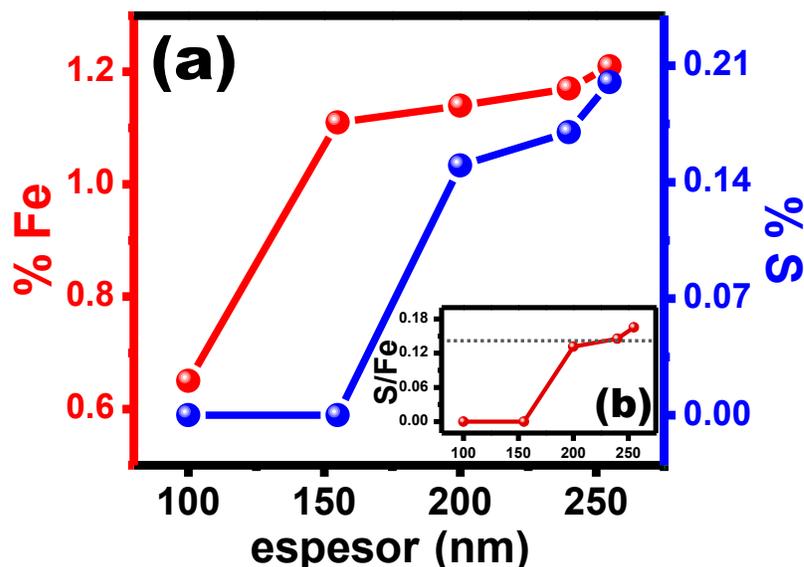
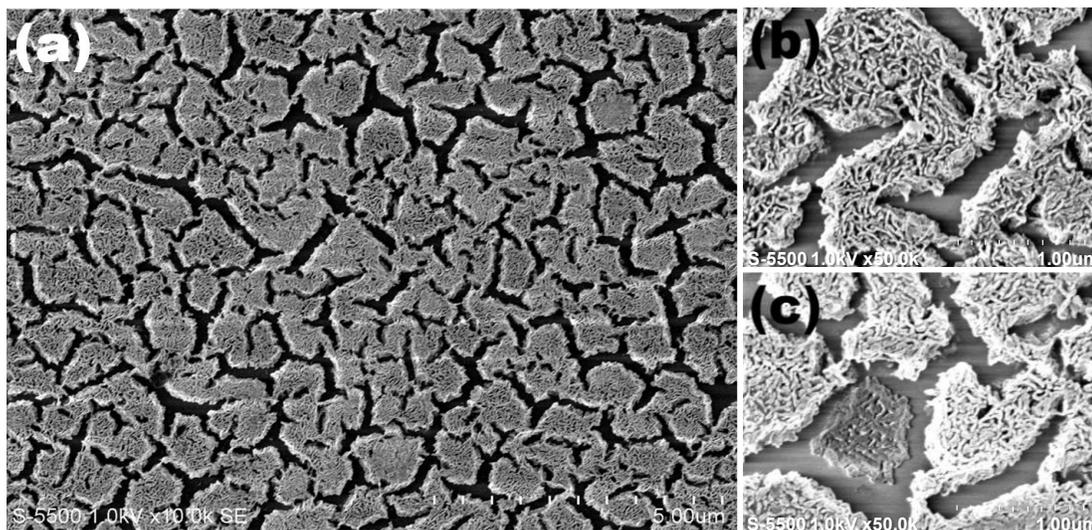


Figura IV.5. (a) Proporciones relativas (% atómico) de los elementos hierro y azufre en función del espesor de las películas delgadas de  $Fe_2O_3$ -hematita. (b) Relación S/Fe para la misma serie de películas.

### IV.2.3. Morfología.

En la Figura IV.6a se muestra la imagen de FE-SEM de la película de  $Fe_2O_3$ -hematita de 240 nm como representativa de la serie, ya que de manera general, la morfología fue similar para todos los espesores. Como se observa en la imagen, las grietas se conservan solo sufren un ensanchamiento que va desde los 50 – 100 nm de las películas precursoras a 100 – 200 nm en las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita (aproximadamente), efecto provocado por el TT aplicado. En los acercamientos mostrados en las Figuras IV.6b y IV.6c, se observa que las películas siguen siendo porosas. El TT provocó la aglomeración del material originando unas formas tipo “gusano”, las cuales al aumentar el espesor se compactan reduciendo el espacio entre ellas haciendo que la superficie de estas zonas sean más suaves, efecto visto desde las películas

precursoras. Las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita elaboradas en este trabajo presentan una morfología típica para películas de este material [13,15].



**Figura IV.6.** (a) Imagen de FE-SEM de la película de  $Fe_2O_3$ -hematita de 240 nm. (b) y (c) Aumento de las imágenes de FE-SEM de las películas de 180 y 240 nm, respectivamente.

En la Figura IV.7 se muestran las mediciones de la sección transversal de la película de  $Fe_2O_3$ -hematita de 240 nm, en la cual se puede ver desde otra perspectiva la morfología del material (Figura IV.7a). Con esta medición se puede visualizar que para este caso, la profundidad de las grietas alcanza la superficie del sustrato (Figura IV.7b), efecto ocasionado, probablemente, por el ensanchamiento de las mismas. Las islas formadas por la abundancia de grietas en toda la superficie de la película siguen conservando su forma y tamaño irregular y, en comparación con la morfología de las películas precursoras, el tamaño se conserva. Por otra parte, a partir de estas imágenes fue posible estimar el espesor ( $\sim 250$  nm) (Figura IV.7c), siendo muy similar al obtenido por la medición de perfilometría en esta película (Figura IV.2).

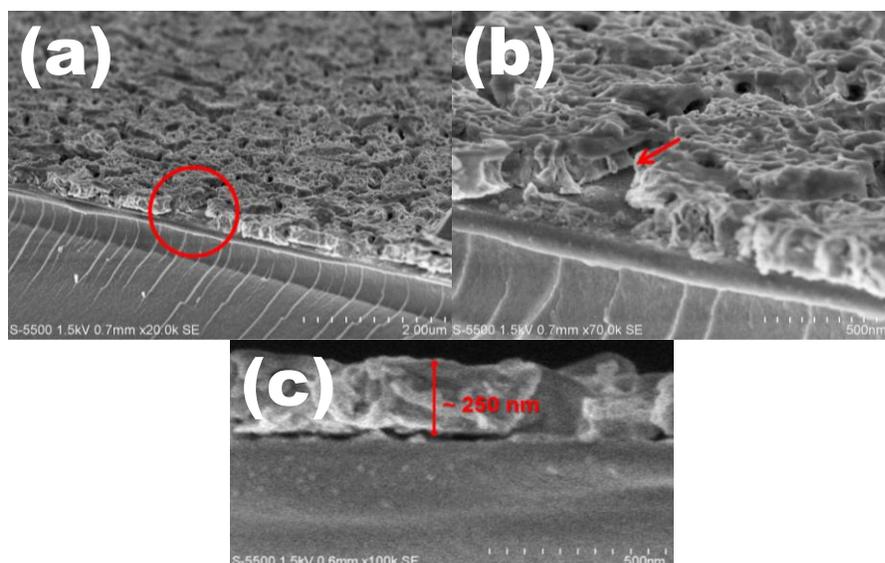


Figura IV.7. (a) y (b) Imágenes de FE-SEM de sección transversal de la película de  $Fe_2O_3$ -hematita de 240 nm. (c) Espesor estimado a partir de la imagen de FE-SEM para la misma película.

#### IV.2.4. Propiedades Estructurales.

En la Figura 8a se muestra el patrón de difracción obtenido a  $\omega = 1^\circ$  (GIXRD) de la película de  $Fe_2O_3$ -hematita de 240 nm junto con el patrón estándar de la fase hematita del óxido de hierro (JCPDS # 33-0664). La película es policristalina con picos de difracción bien definidos en todo el intervalo  $2\theta$  medido, correspondientes con la fase cristalina de la hematita, principalmente. También, en el patrón de difracción se observaron: un pico localizado en  $2\theta = 31.7^\circ$  y dos más muy pequeños alrededor de  $2\theta = 21^\circ$  y  $2\theta = 29^\circ$  (marcados con asteriscos), todos ellos identificados como azufre ortorrómbico (JCPDS # 23-0562). Este azufre es el remanente en las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita, el cual también cristalizó con el TT aplicado. Posiblemente este azufre se encuentre inmerso en la red del óxido localizado como defectos estructurales. En el patrón de difracción no se identificaron fases secundarias de otros óxidos como  $FeOOH$ ,  $Fe_3O_4$  y/o  $FeO$ . No obstante, para el pico ubicado en  $2\theta = 35.5^\circ$  (plano (110)) es difícil descartar completamente la contribución de estas otras fases, ya que la posición de este pico es común entre ellas. Esta podría ser la razón por la que este pico sea el de mayor

intensidad en el difractograma y no el (104) como lo indica el patrón estándar JCPDS # 33-0664, lo que podría confundirse con orientación preferencial en ese plano.

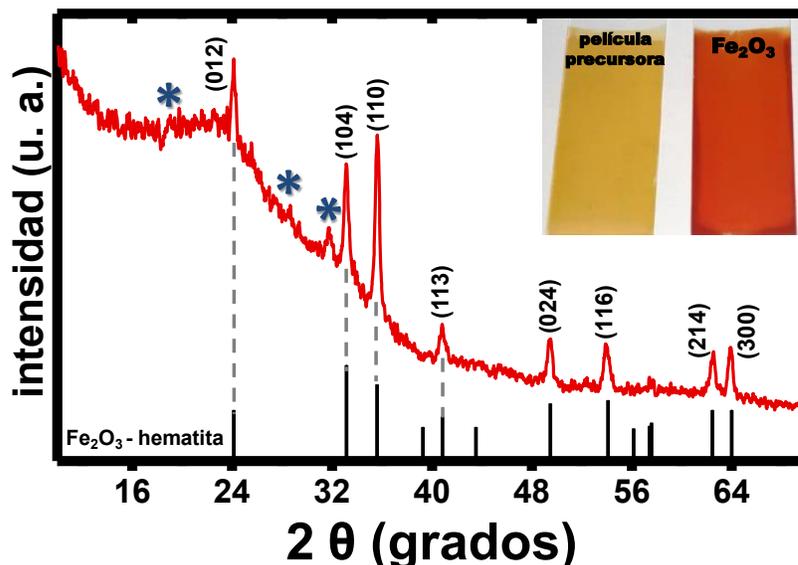


Figura IV.8. Patrón de difracción de la película precursora después del TT a 475 °C junto con el patrón estándar de la fase hematita (líneas negras). Las marcas con asterisco corresponden a azufre ortorrómbico.

Con la finalidad de descartar la presencia de fases secundarias se realizaron mediciones de GIXRD a diferentes  $\omega$ 's: 0.5°, 1°, 2.5° (sección de Anexos Tabla A.2) a la película de  $Fe_2O_3$ -hematita de 240 nm. En la Figura IV.9 se presenta este resultado, donde se puede observar que al aumentar el  $\omega$  la profundidad de muestreo también aumenta y con ello la señal correspondiente al sustrato ( $2\theta < 30^\circ$ ), pese a ello, las señales propias de la película aún se pueden distinguir. No se observan picos adicionales a los ya identificados para la fase de la hematita, excepto los correspondientes a la fase de azufre, que aparecen en todas las mediciones, de las cuales su origen ya fue explicado. La presencia de azufre en los patrones obtenidos a diferentes profundidades de muestreo podría indicar que este elemento se encuentra distribuido por todo el espesor de la película. Además, al variar la profundidad de muestreo la intensidad de los picos se ve modificada, incrementando al utilizar mayor  $\omega$ , esto

implica que la conversión de la película precursora a  $Fe_2O_3$ -hematita fue realizada en todo su espesor.

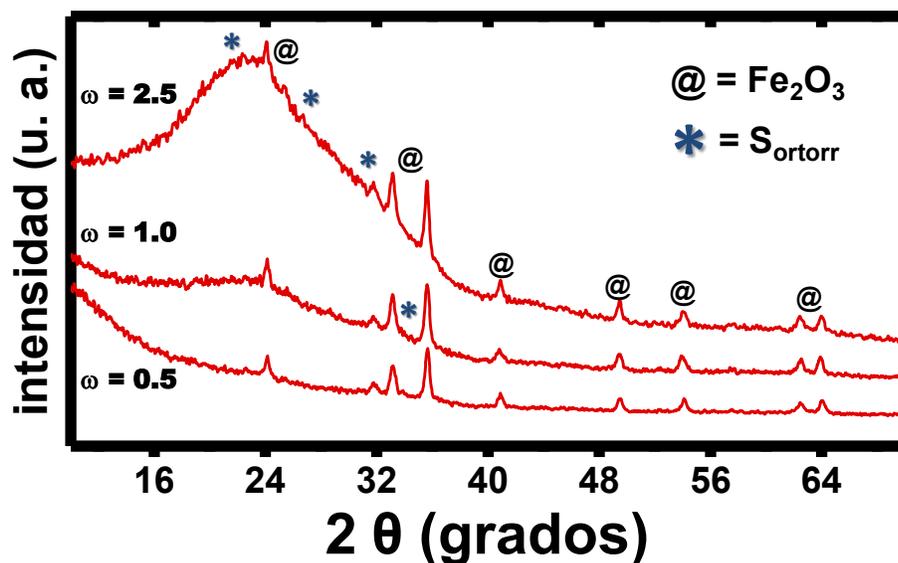


Figura IV.9. Mediciones de GIXRD a diferentes  $\omega$  ( $0.5^\circ$ ,  $1.0^\circ$  y  $2.5^\circ$ ) de la película de  $Fe_2O_3$ -hematita de 240 nm.

En la Figura IV.10 se muestran los patrones de difracción de la serie de películas de  $Fe_2O_3$ -hematita de diferente espesor, obtenidos a partir de mediciones de GIXRD a  $\omega = 1^\circ$ . Con este  $\omega$  la profundidad de muestreo (SD) es de alrededor de los 150 nm (sección de Anexos Tabla A.2) por lo que es suficiente para poder medir las películas sin contar con una influencia muy marcada del sustrato, con excepción de las películas con espesor menor a 150 nm. Como se observa en la Figura IV.10, todas las películas son policristalinas presentando todos los picos de la fase hematita, tal como se indicó en la Figura IV.8. Al disminuir el espesor de las películas la definición e intensidad de los picos se ve influenciada por la presencia del sustrato, observándose la mayor diferencia entre las películas de los extremos (240 y 100 nm), sin embargo, los picos de la fase de óxido aún son fáciles de percibir. Además, con el aumento del espesor la fase del azufre se vuelve más evidente (zonas marcadas con asteriscos), lo que va de acuerdo a lo mencionado en los resultados de EDX y en los anteriores análisis de GIXRD.

En este análisis tampoco se presentaron picos de difracción extras que pudieran vislumbrar la presencia de otras fases de óxido.

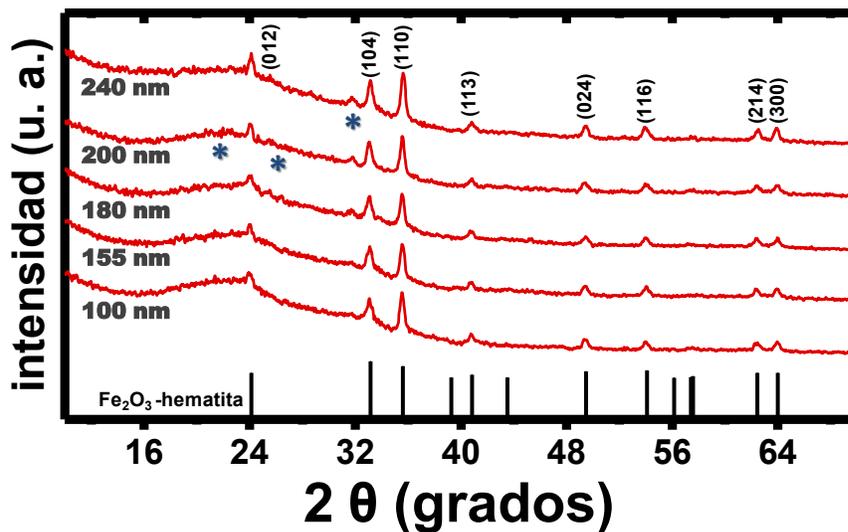


Figura IV.10. Patrones de difracción de las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita con diferente espesor (tratamiento térmico: 475 °C - 1.5 h).

Utilizando estos patrones de difracción, se estimó el tamaño de cristal promedio aplicando la fórmula de Scherrer:

$$D_c = \frac{0.9 \lambda}{\beta_0 \cos \theta}$$

donde  $D_c$  es el tamaño de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados ( $K_{\alpha Cu} = 0.15406$  nm),  $\beta_0$  el ancho a la altura media del pico de difracción más intenso que en este caso fue el del plano (110) y  $\theta$  el ángulo de difracción para ese pico [129]. El valor promedio estimado a través del cálculo fue de 23 nm, resultado comparable con valores de  $D_c$  reportados por otros autores para películas de este material [32,57,71].

Por otro lado, a través de la ecuación correspondiente a una estructura hexagonal, es posible calcular los parámetros de red  $a_0$  y  $c_0$  [129]:

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \left(\frac{4}{3}\right) \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2}\right) + \frac{l^2}{c_0^2}$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar del plano (hkl), en este caso se utilizó el plano (110) de intensidad relativa del 100% que se encuentra en  $2\theta = 35.5^\circ$ . Aplicando la ecuación, directamente se obtiene el parámetro  $a_0$  que es igual a 0.5046 nm y, considerando que para una estructura tipo corindón-hematita la relación  $c_0/a_0$  ha sido determinada en 2.73 [130], el parámetro  $c_0$  es igual a 1.3776 nm.

En general, la evolución de estas propiedades estructurales ( $D_c$ ,  $a_0$  y  $c_0$ ) con respecto al espesor de las películas no sigue una tendencia. No obstante, comparando solamente las películas con mayor diferencia de espesor (películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita de 100 y 240 nm) se pueden observar varios detalles. Por un lado, los parámetros de red disminuyen de 0.5048 a 0.5042 para  $a_0$  y de 1.3781 a 1.3764 para  $c_0$ , la diferencia en estos valores se atribuye a la incorporación de azufre en la estructura de las películas de mayor espesor, lo que provoca una ligera compresión en la red, ya que el oxígeno es de menor radio atómico ( $S = 1.02 \text{ \AA}$  y  $O = 0.73 \text{ \AA}$  [24]) (defectos de tipo sustitucional). Para corroborar lo anterior, se comparan las posiciones y los anchos del pico más intenso ( $2\theta \sim 35.5^\circ$ ) en ambas películas (100 y 240 nm), teniendo como precedente que en la literatura se ha descrito que el corrimiento de los picos de difracción a ángulos  $2\theta$  mayores y la variación de su ancho medio es asociado con la presencia de defectos estructurales (vacancias, dislocaciones, etc.) [131,132]. En la Figura IV.11 se muestra el acercamiento del pico en  $2\theta \sim 35.5^\circ$  y se observa que efectivamente hay un corrimiento del pico de  $35.54^\circ$  a  $35.61^\circ$  cuando se incrementa el espesor de las películas de 100 a 240 nm. También el ancho medio de los picos presentó una variación: se reduce de 0.3768 para la película de 100 nm a 0.3684 para la de 240 nm, lo que sugiere una mejoría en la cristalinidad de la película de mayor espesor y el aumento del  $D_c$ , tal como se observó para

estas películas (de 21 a 25 nm para las películas de 100 y 240 nm, respectivamente). Cabe mencionar, que los comportamientos mencionados también fueron observados para los demás picos del patrón de difracción de las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita.

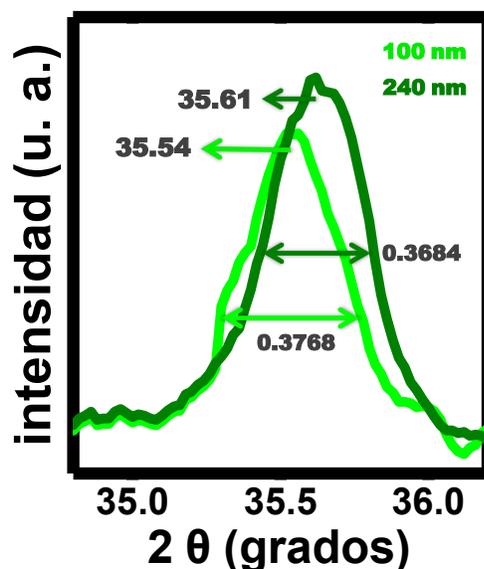


Figura IV.11. Comparación de la posición y ancho de los picos ubicados a  $2\theta \sim 35.5^\circ$  entre las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita de 100 y 240 nm.

#### IV.2.5. Propiedades Ópticas.

En la Figura IV.12 se muestran los resultados del análisis de las propiedades ópticas de las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita de diferente espesor. En la Figura IV.12a, se presentan los espectros de R y T representativos de esta serie de películas, donde se observa que el porcentaje de R es menor al 10% en la región Vis-NIR, mientras que los de  $T \geq 75\%$  en la región NIR del espectro electromagnético. Entre las películas de diferente espesor la forma de los espectros no varía, solamente hay un ligero decremento del % T debido al aumento del espesor entre ellas. El bajo % R y alto % T son características que pueden ser aprovechadas para su aplicación en diferentes dispositivos fotovoltaicos. Para esta serie de películas, también se

determinó la tendencia del espesor a partir de los espectros de R (Figura IV.12b), encontrándose que dicha tendencia va acorde con los resultados arrojados por la técnica de perfilometría (Figura IV.2).

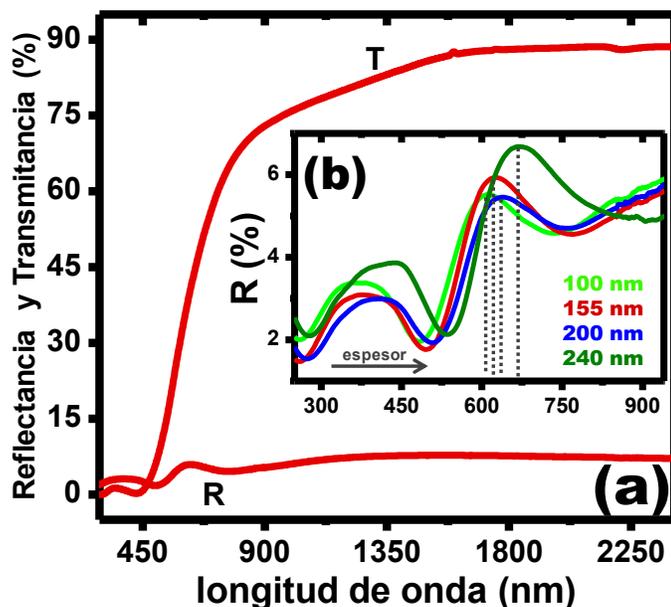


Figura IV.12. (a) Espectros de R y T correspondientes a la película de  $Fe_2O_3$ -hematita de 240 nm. (b) Sección de los espectros de R donde se indica la tendencia del espesor en la serie de películas de  $Fe_2O_3$ -hematita.

De manera similar a lo mostrado en el capítulo III, los datos de R y T fueron empleados para determinar el coeficiente de absorción y la brecha de energía prohibida (cálculos descritos en el Anexo A.2.6). En la Figura IV.13a se muestra el espectro correspondiente al coeficiente de absorción respecto a la longitud de onda para toda la serie de películas. La zona de alta absorción se localiza a  $\lambda$ 's  $< 700$  nm, donde los valores de  $\alpha$  son del orden de  $10^5$   $cm^{-1}$  y tienden a cero a partir de esta longitud de onda y en la región del infrarrojo cercano. En la Figura IV.13b se presenta la sección de alta absorción de las películas en función de la energía ( $h\nu$ ), la  $E_g$  de este material estará ubicada entre 1.5 y 2.0 eV ( $\alpha \rightarrow 0$ ). Las  $E_g$ 's de las películas se estimaron a partir de la relación de  $\alpha$  con  $h\nu$ :  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $(h\nu)$  (Anexo A.2.6), indicando que el proceso de absorción óptica en este material es dado por transición indirecta [133].

Como se observa en la Figura IV.13c los valores de la  $E_g$  van desde 1.76 a 1.69 eV de la película de menor (100 nm) a mayor (240 nm) espesor, valores menores a los reportados en otros trabajos sobre películas de  $Fe_2O_3$ -hematita (Tabla II.3) e incluso al valor determinado para la hematita en bulto [133], que en ambos casos es cercano a 2.2 eV. Posiblemente este efecto se encuentra relacionado con la presencia de las impurezas de azufre en la estructura del óxido, de manera similar a lo sugerido para las películas de  $\alpha$ -FeO/S. Por otro lado, no se excluye la influencia que podría tener el incremento del tamaño de cristal observado cuando se compararon las películas de menor y mayor espesor.

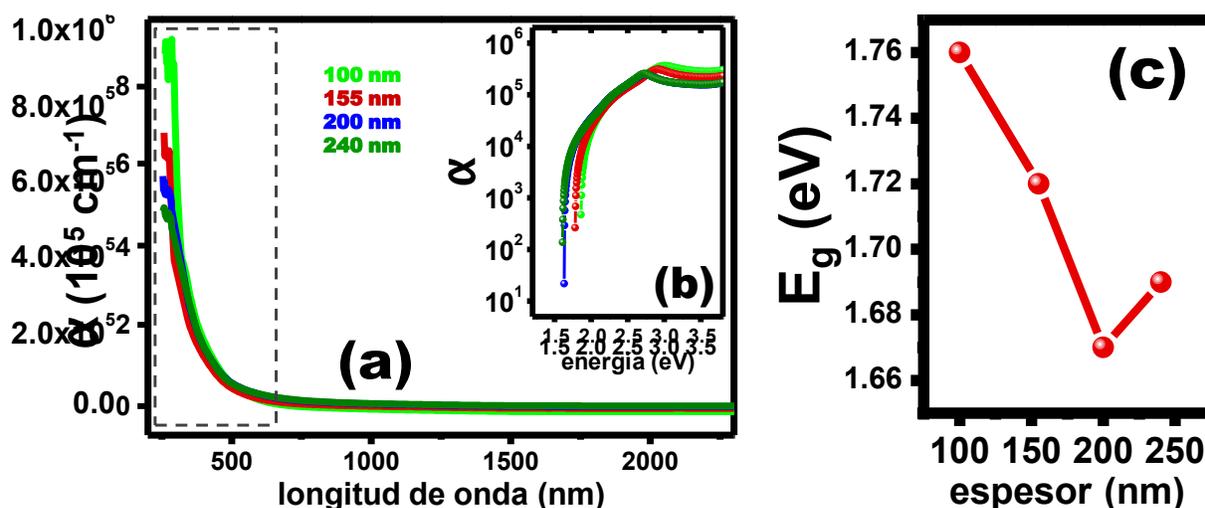


Figura IV.13. (a) Espectro del  $\alpha$  en función de  $\lambda$ , (b) sección de alta absorción en función de la energía y (c) valores de la  $E_g$  de las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita con diferente espesor.

#### IV.2.6. Propiedades Eléctricas.

Las características de  $\sigma_o$  y FC de las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita se presentan en la Figura IV.14. El valor de la conductividad en oscuridad, determinado por mediciones de I-V, de toda la serie de películas se mantuvo del orden de  $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  (Figura IV.14a), observándose una ligera tendencia a incrementar de 5 a  $6.5 [ \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1} ]$  al aumentar el

espesor, lo que puede deberse a las sutiles mejoras que se presentaron en las películas de mayor espesor en cuanto a su cristalinidad y a la compactación de su morfología en la zona libre de grietas. En comparación con las películas precursoras, las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita mostraron ligeras mejoras en esta propiedad, lo que se reflejó en un aumento de la  $\sigma$  de 4 a 6.5 [ $\times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ] para  $\alpha$ - $FeO/S(1h)$  y  $Fe_2O_3$ -hematita de 240 nm, respectivamente (películas de espesor similar); este efecto se debe a la pérdida de la amorficidad de las películas cuando evolucionan a  $Fe_2O_3$ -hematita.

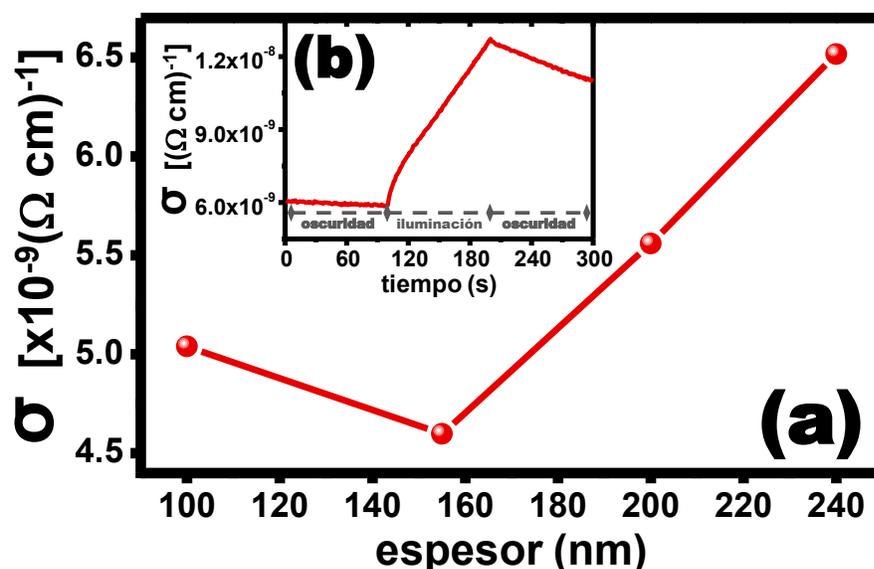


Figura IV.14. (a) Conductividad en oscuridad de la serie de películas de  $Fe_2O_3$ -hematita. (b) Respuesta de fotoconductividad de la película de 240 nm.

La FC de las películas se muestra en la Figura IV.14b; la gráfica mostrada corresponde a la película de  $Fe_2O_3$ -hematita de 240 nm, ya que las demás películas tienen un comportamiento similar. En la gráfica se observa que el valor de la conductividad en oscuridad es similar al dato arrojado por las mediciones de I-V, la iluminación provoca que dicho valor incremente alrededor de un factor de dos (de  $6 \times 10^{-9}$  a  $1.3 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ). El aumento paulatino de la conductividad al iniciar la iluminación se asocia con una lenta pero continua fotogeneración de portadores de carga. La baja fotosensibilidad podría ser consecuencia del

agrietamiento en la morfología de las películas y del pequeño valor de  $D_c$  lo que provoca abundancia de fronteras de grano. Por otro lado, al suspender la iluminación se presenta un comportamiento similar pero con una disminución de la conductividad, por lo regular esto se relaciona con la presencia de una alta densidad de defectos en la microestructura de las películas.

#### IV.2.7. Caracterización Complementaria: Prueba Cualitativa de Estabilidad Química.

En este caso la película de  $Fe_2O_3$ -hematita utilizada para la prueba fue la de 240 nm de espesor y el procedimiento seguido fue igual que el llevado a cabo en las películas de  $\alpha$ -FeO/S. En la Tabla IV.1 se muestran las películas después de ser expuestas a cada uno de los medios de prueba.

Tabla IV.1. Prueba de estabilidad química para la película delgada de  $Fe_2O_3$ -hematita de 240 nm.

solución \ tiempo	1 h	5 h	24 h
<b>HCl</b> (1 M)			
<b>NaCl</b> (1 M)			
<b>NaOH</b> (1 M)			

Para la prueba realizada durante 1 h, la película es bastante resistente, ya que no presenta cambios en su coloración ni pierde adherencia en ninguna de las tres soluciones. En tiempos mayores de exposición al medio (5 h), se puede observar que la coloración de las películas cambia sobre todo en el medio ácido y ligeramente en el neutro, esto se puede deber a que el material comienza a reaccionar con el medio pero sin provocar aún efecto en la adhesión.

Aparentemente, en NaOH la película permanece estable. Finalmente, para tiempos muy prolongados (24 h) las películas son fuertemente afectadas, ya que sufren modificaciones en los tres medios de prueba: en el medio ácido la película es disuelta por completo, en medio básico el efecto se puede ver en la adhesión del material y, para el medio neutro la decoloración de la película puede ser indicio de que el material sigue reaccionando con este medio pero sin provocar aún cambios en la adhesión.

Considerando solamente las características evaluadas, las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita son estables solamente en tiempos cortos de contacto ( $< 5$  h) en los tres medios de prueba. Tal vez reduciendo la concentración de las diferentes soluciones se pueda incrementar la estabilidad de la película. Esta cualidad puede ser aprovechada por este material para su aplicación en dispositivos de tipo fotoelectroquímico. Por otro lado, para estas películas, esta prueba también evidencia la mejoría de la adhesión de la película, ya que la pérdida de adhesión solo se observa para tiempos largos de exposición a los diferentes medios.

### IV.3. Conclusiones del Capítulo.

A partir de las condiciones de tratamiento térmico mostradas fue posible llevar a cabo el desarrollo de películas delgadas de *óxido de hierro con la fase cristalina de la hematita* ( $Fe_2O_3$ -hematita), utilizando como películas precursoras las películas de  $\alpha$ -FeO/S. Se estableció la temperatura mínima para lograr promover la transición de fase de amorfa a hematita en 475 °C utilizando tiempo corto de tratamiento (1.5 h) y sin condiciones especiales de preparación del material precursor. Con las condiciones de preparación mostradas en esta sección se asegura la buena calidad y reproducibilidad de las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita.

El efecto del tratamiento térmico se observó principalmente en: la estructura, el espesor, el contenido de azufre, la morfología y la adhesión de las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita. A continuación se enlistan las características y propiedades presentadas por este material:

- ❖ todas las películas son de apariencia uniforme y de color rojo-ocre. La variación del espesor de las películas fue desde los 100 hasta los 240 nm (espesor máximo). En comparación con las películas precursoras, hubo una pérdida de espesor de alrededor de 65 nm, efecto atribuido al fenómeno de desorción de agua y a los cambios de densidad que trae la transición de fase que sufren las películas post-tratamiento.
- ❖ El fenómeno de desorción de agua se evidenció con los análisis de Espectroscopía de IR (diferencia entre los espectros de la película precursora y de la de  $Fe_2O_3$ -hematita en la región entre  $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ). También con este análisis se mostró la remoción de residuos orgánicos (bandas localizadas en  $2900$  y  $1465 \text{ cm}^{-1}$ ) y la presencia de azufre (región entre  $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) para las películas post-tratamiento. Ambas observaciones fueron corroboradas con los análisis de EDX.
- ❖ A partir de los resultados de EDX se identificó que la composición química de las películas básicamente está dada por la relación entre Fe, O y S ( $S/Fe = 0.15$  para las películas de espesor  $\sim 240$  nm). El cambio de las intensidades de los elementos detectados se relacionó con el efecto provocado por el tratamiento térmico, donde interviene la reestructuración del material, la pérdida de espesor y la reducción de la cantidad de azufre en la película de  $Fe_2O_3$ -hematita.
- ❖ La morfología de este material conservó la forma de tipo agrietada y porosa. El tratamiento térmico provocó un mayor ensanchamiento de las grietas (desde los  $50 - 100$  nm de las películas precursoras a  $100 - 200$  nm para las películas de  $Fe_2O_3$ -hematita), así como también la aglomeración de material en la zona libre de grietas.

- ❖ Por mediciones de GIXRD se determinó que las películas son policristalinas correspondientes con la fase cristalina de la hematita, principalmente, ya que también se identificaron otros picos de difracción (de menor intensidad) como azufre ortorrómbico, remanente localizado en las películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita que también cristalizó con el TT aplicado. Con las mediciones hechas a diferentes  $\omega$ 's (0.5°, 1°, 2.5°) se descartó la presencia de otras fases de óxido, se mostró que la conversión de la película precursora a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita fue realizada en todo su espesor y que el azufre se encuentra distribuido también por todo el espesor de la película. El valor promedio del  $D_c$  fue de 23 nm y los parámetros de red  $a_0$  y  $c_0$  de 0.5046 nm y 1.3776 nm, respectivamente. Entre las películas con mayor diferencia de espesor (películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita de 100 y 240 nm) se determinó la tendencia de estas propiedades, encontrándose que el  $D_c$  aumenta de 21 a 25 nm y los parámetros de red disminuyen de 0.5048 a 0.5042 nm para  $a_0$  y de 1.3781 a 1.3764 nm para  $c_0$ , para las películas de menor a mayor espesor. Lo que fue relacionado con la incorporación de azufre en la estructura de las películas de mayor espesor.
  
- ❖ En lo que respecta a las propiedades ópticas, las películas presentaron un bajo porcentaje de R y alto de T (10 y 75%, respectivamente). El  $\alpha$  se mantuvo del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda$ 's < 700 nm) y la  $E_g$  alrededor de 1.75 eV. La  $E_g$  presentó una ligera tendencia a disminuir respecto al aumento del espesor de las películas, este efecto fue relacionado con el contenido de azufre y con el incremento del tamaño de cristal observado.
  
- ❖ Dentro de sus propiedades eléctricas se encontró que la  $\sigma_0$  de la serie de películas fue del orden de  $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , observándose una sutil tendencia a incrementarse al aumentar el espesor de las películas. También, cuando son iluminadas la FC se ve favorecida, incrementando un factor de dos (de  $6 \times 10^{-9}$  a  $1.3 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ). En comparación con las películas precursoras, las películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita presentaron ligeras mejorías en esta propiedad, lo que se reflejó en un aumento de la  $\sigma$  de 4 a 6.5 [ $\times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ] para películas de espesor similar.

- ❖ Estas películas resultaron resistentes a los diferentes medios de prueba pero solo en tiempos cortos (< 5 h), a tiempo mayor (> 5 h) el efecto principal se muestra en la apariencia del material (cambios de coloración). Se observó que este material presenta mayor adhesión al sustrato, ya que los efectos en este parámetro se perciben solo en tiempos prolongados ( $\geq 24$  h).

Las características y propiedades que presentaron las películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita son similares a resultados mostrados en otros trabajos a cerca de este material pero obtenido con otras metodologías. Los beneficios que arroja el combinar la preparación de un material alternativo como el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita con una metodología de fabricación viable como lo es el depósito por baño químico acompañado de tratamiento térmico a temperatura relativamente baja y tiempos cortos, hacen que este material pueda considerarse con potencial para ser evaluado en alguna aplicación, ya sea en celdas tipo PEC para procesos como la fotoelectrólisis del agua o, incluso en celdas solares de película delgada. Esto, sin dejar de lado el promover la investigación referente a la mejora de sus propiedades para que estas películas proporcionen un mejor desempeño, principalmente, sus propiedades eléctricas que es donde mostraron la mayor deficiencia con respecto a los materiales con los que podría competir por ejemplo: CdSe, TiO<sub>2</sub> e incluso Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por otros métodos más sofisticados.

## V. PELÍCULAS DELGADAS DE FeS<sub>2</sub>-pirita

En este capítulo se describen los detalles experimentales utilizados para la preparación de las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita, donde se incluye el proceso de sulfurización aplicado a las películas de  $\alpha$ -FeO/S que, nuevamente, fueron empleadas como películas precursoras.

Independientemente de que el proceso de sulfurización sea la ruta más utilizada para obtener películas de este material, en este trabajo se propone una vía alternativa y sencilla para lograrlo, primero, partiendo de películas depositadas por baño químico y, segundo, con una metodología de sulfurización accesible. Además, se incluyen los resultados y discusiones sobre la caracterización realizada a estas películas considerando su composición química, morfología, espesor y sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

### V.1. Desarrollo Experimental.

#### V.1.1. Preparación de las Películas por Sulfurización.

Las películas precursoras utilizadas fueron las de  $\alpha$ -FeO/S(2.5h) obtenidas con las condiciones de depósito mostradas a detalle en el capítulo III. Con estos parámetros las películas precursoras son de color amarillo-naranja, de apariencia uniforme y con un espesor de  $\sim 315$  nm. Previo a la sulfurización, se removió uno de los lados de la película con HCl diluido para asegurar que el vapor de azufre generado se aproveche solo en el

lado de la película que será caracterizado. Para llevar a cabo la sulfurización, las películas precursoras son encapsuladas entre dos portaobjetos en una especie de “sándwich”, incluyéndose polvo de azufre en el encapsulado como la fuente que proporcionará el ambiente enriquecido con este elemento (Figura V.1); la cantidad de azufre se coloca sobre el sustrato que contiene la película. Además, el “sándwich” es envuelto con papel aluminio con la finalidad de reducir pérdidas del vapor de azufre generado durante el calentamiento.

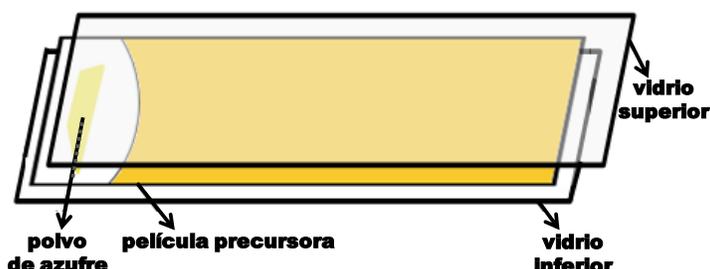


Figura V.1. Ilustración donde se muestra la preparación de las películas precursoras previa al proceso de sulfurización (encapsulado tipo “sándwich”).

Una vez preparadas las películas, fueron sometidas a TT en un horno de vacío *T-M vacuum products* con atmósfera controlada de  $N_2$ . Las condiciones generales empleadas en los TT's fueron: 400 °C de temperatura, una presión de 10 Torr y, aproximadamente, 7.5 mg de polvo de azufre en cada uno de ellos (*proceso de sulfurización*). Las variables entre los tratamientos aplicados fueron el tiempo de TT ( $TT_t$ ) junto con la cantidad total de azufre ( $S_{tot}$ ) empleada en cada película.

En la Tabla V.1 se muestran las condiciones de sulfurización establecidas para cada película elaborada. El nombre asignado a cada una de ellas indica el número de TT's a los que fueron sometidas. El primer tratamiento fue de 1 h para cada una y a partir de ahí, los TT's fueron sucesivos en intervalos de 2, 3 y 4 h para las películas de 2, 3 y 4 TT, respectivamente. Cabe mencionar que entre cada tratamiento las películas se dejan enfriar hasta que se puedan manipular ( $T^\circ \sim$ ambiente) para prepararlas para el siguiente. En

ninguno de los tratamientos realizados hubo residuos del polvo de azufre al finalizar la sulfurización. Los equipos utilizados en la caracterización de las películas y los diferentes detalles de las mediciones realizadas se describen en la sección de Anexos A.1.

**Tabla V.1. Condiciones de tratamiento térmico (proceso de sulfurización) para la obtención de las películas de FeS<sub>2</sub>.**

nombre	condiciones de tratamiento térmico [400 °C / 10 Torr / N <sub>2</sub> ]		d (nm)
	TT <sub>t</sub> total (h)	S <sub>tot</sub> (mg)	
película precursora	--	--	315
1-TT	1	7.5	250
2-TT	3	15	293
3-TT	6	22.5	291
4-TT	10	30	290

## V.2. Resultados y Discusiones.

### V.2.1. Características de las Películas y Espesor.

En general, todas las películas después del TT siguen mostrando uniformidad a lo largo del sustrato, cambian su coloración amarillo-naranja a un color entre gris oscuro y negro (Figura V.2a) con cierto brillo dorado en la superficie (excepto para la película 1-TT), similares a lo reportado por Bi. *et al.* [85] y característico de la FeS<sub>2</sub>-pirita.

En la Tabla V.1 también se muestran los valores de espesor obtenidos con perfilometría de la serie de películas de FeS<sub>2</sub>. Inicialmente, el espesor disminuyó desde 315 nm de las películas precursoras a 250 nm para la película 1-TT y, alrededor de 290 nm para las películas de 2 a 4-TT. La pérdida de espesor en la película 1-TT (~60 nm), se relacionó con el fenómeno de desorción de agua, similar a lo observado en el capítulo

IV para las películas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita, incluso la pérdida de espesor es comparable. El subsecuente incremento de espesor para las películas de 2 a 4-TT se atribuye a la incorporación de material durante la evolución de  $\alpha\text{-FeO/S}$  a  $\text{FeS}_2$ , y/o al cambio de fase que procede. Sin embargo, el espesor aún es menor que el de la película precursora, por lo que cambios de densidad también se involucran, esto considerando que las películas precursoras tienen menor densidad que las de  $\text{FeS}_2$  ( $\rho_{\text{FeS}_2} = 5.02 \text{ g/cm}^3$  [34]).

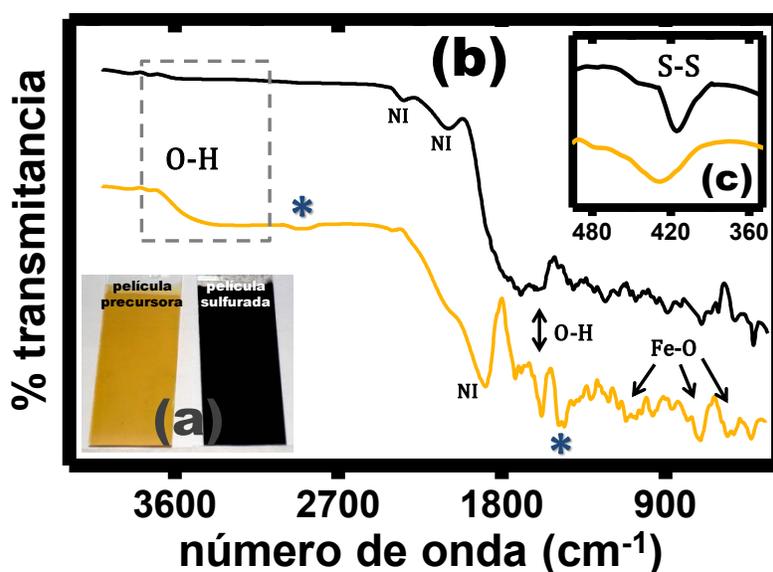


Figura V.2. (a) Apariencia de las películas antes (lado izquierdo) y después del proceso de sulfurización (lado derecho). (b) Espectros de infrarrojo de la película precursora (línea amarilla) y de la película sulfurada (línea negra). (c) Acercamiento de la región  $480 - 360 \text{ cm}^{-1}$  para ambas películas.

El fenómeno de desorción de agua fue corroborado a través de los análisis de los espectros de infrarrojo de la película precursora (línea amarilla) y de una película después del proceso de sulfurización (*película sulfurada*, línea negra). En la Figura 2b se muestran los espectros de IR obtenidos para ambas muestras. En la región entre  $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  (zona marcada con recuadro) la película precursora presenta un amplio hombro de absorción, región asociada a modos de estiramiento del enlace O – H en la molécula de agua [121–125], el cual no se presenta para la película sulfurada. También, la banda

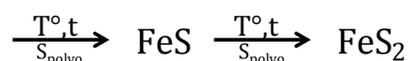
situada alrededor de 1590 cm<sup>-1</sup> asociada con modos de flexión del enlace O – H combinados con átomos de Fe [121], se muestra notablemente reducida para las películas después del proceso de sulfurización. Ambas regiones se consideran como evidencia de la pérdida de agua en las películas precursoras provocada por los tratamientos térmicos a los que fueron sometidas.

Por otro lado, las bandas ubicadas en 2900 y 1465 cm<sup>-1</sup>, marcadas con asterisco en el espectro de la película precursora fueron relacionadas con residuos orgánicos presentes en las mismas, las cuales no fueron detectadas en la película sulfurada lo que sugiere la eliminación de estos residuos después del proceso de sulfurización. Se observa también en el espectro de la película sulfurada, una significativa reducción de las bandas localizadas en 1110, 715 y 540 cm<sup>-1</sup>, bandas asignadas a modos de vibración del enlace Fe – O en la película precursora [52,128] y que son minimizadas por la evolución de las películas precursoras a FeS<sub>2</sub>. La banda aguda y definida alrededor de 415 cm<sup>-1</sup> (Figura V.2c) presentada por la película sulfurada, es atribuida a los modos de estiramiento del enlace S – S [122,127], señal característica para películas delgadas de FeS<sub>2</sub> [134,135]. La presencia menos acentuada de esta banda en la película precursora se debe al origen de la misma, que ya fue comentado en el capítulo anterior. Finalmente, las bandas situadas alrededor de 2340 y 2090 cm<sup>-1</sup> (marcadas como NI) no fueron identificadas.

### V.2.2. Propiedades Estructurales.

En la Figura V.3a se muestran los patrones de difracción de toda la serie de películas de FeS<sub>2</sub> junto con el patrón de la película precursora, obtenidos por GIXRD a  $\omega = 1^\circ$  (sección de Anexos Tabla A.2). A pesar del cambio de apariencia de la película 1-TT, esta sigue conservando la naturaleza amorfa, no presentando picos de difracción en su difractograma razón por la cual no se incluye en esta Figura. Las características de esta

película (color negro pero sin brillo en la superficie) llevan a aludir que el material formado bajo estas condiciones tal vez sea un monosulfuro de hierro (FeS) pero en fase amorfa, ya que además, las variaciones de espesor que presentaron las películas después de la sulfurización sugieren que el material formado en la película 1-TT es de una densidad menor que el FeS<sub>2</sub> ( $\rho_{\text{FeS}} = 4.7 \text{ g/cm}^3$  [34]). Por lo tanto se puede proponer que probablemente la evolución de la película precursora a FeS<sub>2</sub> a través de la metodología aquí empleada, inicia con el desplazamiento del oxígeno en la película precursora para permitir la formación del intermediario FeS y la consiguiente formación del disulfuro:



Debido a que después de los TT's no hubo restos de polvo de azufre en las películas, posiblemente el proceso de sulfurización vaya acompañado de la liberación de SO<sub>2</sub> (g).

Las películas 2, 3 y 4-TT resultaron policristalinas mostrando picos de difracción bien definidos, correspondientes a la fase cúbica de la pirita (JCDPS #42-1340) como se muestra en la Figura V.3a. No obstante, debido a las similitudes entre los patrones estándar de las fases pirita y marcasita (JCPDS # 37-0475), sobre todo en el pico de mayor intensidad ( $2\theta \sim 33^\circ$ ), no se puede descartar completamente esta última fase. En la Figura V.3a, se señalan de color guinda dos posiciones en  $2\theta = 25.4^\circ$  y  $2\theta = 52.1^\circ$  que podrían ser picos de baja intensidad de los planos de difracción (110) y (211) de la estructura cristalina ortorrómbica de la fase marcasita. Asimismo, podría ser posible que el pico de alta intensidad asignado al plano (200) de la fase de pirita tenga cierta contribución de la estructura ortorrómbica, tal como se muestra en la Figura V.3b. Sin embargo, no hubo más evidencia de ello. Así, se considera que la fase pirita del FeS<sub>2</sub> es el componente principal de las películas obtenidas (de 2 a 4-TT) en este trabajo. Los patrones de difracción entre las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita no muestran diferencias significativas en cuanto a la intensidad o ancho de sus picos, siendo muy parecidos los valores obtenidos en cada uno de los casos.

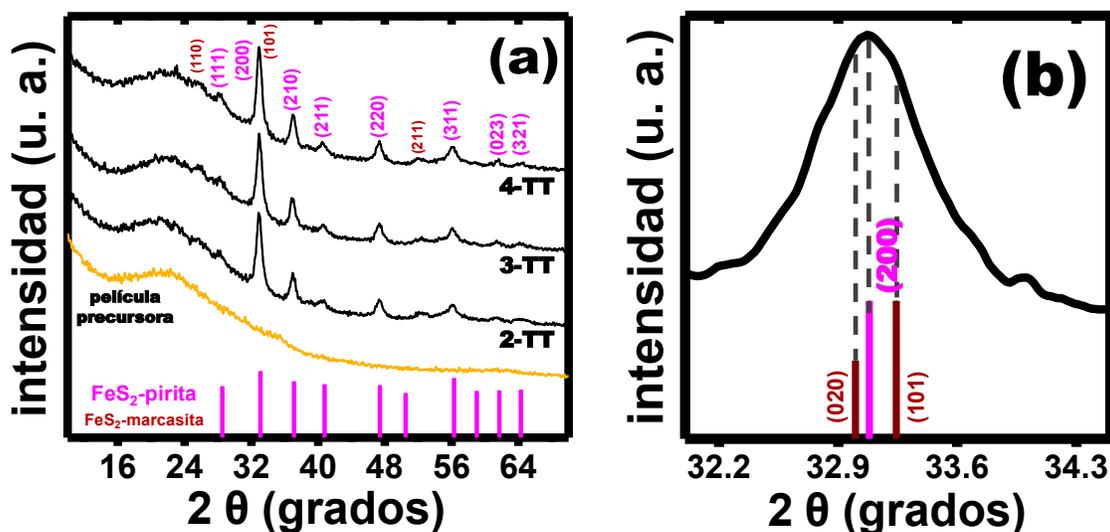


Figura V.3. (a) Patrones de difracción de la serie de películas de FeS<sub>2</sub> junto con el patrón estándar de la fase cúbica del FeS<sub>2</sub> comparado con la medición tomada a la película precursora. (b) Acercamiento del pico de difracción de mayor intensidad ( $2\theta = 33.08^\circ$ ) de la película FeS<sub>2</sub>/2-TT.

En la Tabla V.2 se presentan las características estructurales ( $D_c$  y  $a_0$ ) determinadas a partir de las medidas de GIXRD realizadas a esta serie de películas. El  $D_c$  fue calculado a través de la ecuación de Scherrer (mostrada en el capítulo IV) y el  $a_0$  con la ecuación correspondiente para la estructura cristalina cúbica [129]:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

Para los cálculos se utilizó el plano (200) de intensidad relativa del 100% localizado en  $2\theta = 33.08^\circ$ . Como se observa en la Tabla V.2, los valores de las características estructurales calculadas son muy similares entre las películas y no muestran tendencia alguna respecto a las variables incluidas en el proceso de sulfurización. El  $D_c$  promedio fue de alrededor de 14 nm y el  $a_0$  de 0.5406 nm, resultados comparables con valores reportados en otros trabajos para películas de este material elaboradas con otras metodologías [89,136,137].

**Tabla V.2. Características estructurales de las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita.**

nombre	D <sub>c</sub> (nm)	α <sub>0</sub> (nm)	fase
1-TT	-	-	amorfa
2-TT	13.5	0.5405	pirita
3-TT	14.1	0.5408	pirita
4-TT	13.7	0.5405	pirita

De esta manera, con las condiciones de sulfurización establecidas fue posible promover la fase de pirita en las películas precursoras, exceptuando a la película 1-TT. Las modificaciones realizadas en el proceso de sulfurización para cada una de las películas no ocasionaron un efecto significativo en sus propiedades estructurales. Por lo tanto, para preparar las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita no es necesario emplear ni TT<sub>i</sub>'s prolongados (> 3 h) ni altas cantidades de polvo de azufre (> 15 mg). En adelante, el estudio se enfocará solo en las películas que sí presentaron la fase de pirita en su estructura: películas 2, 3 y 4-TT.

### V.2.3. Composición Química.

En la Figura V.4 se muestra el espectro de EDX representativo de la serie de películas (FeS<sub>2</sub>/2-TT) junto con el de la película precursora, ya que para las demás películas de FeS<sub>2</sub>-pirita no hubo grandes diferencias. Para este caso, también los espectros se presentan en regiones de baja y alta energía (Figura V.4a y V.4b, respectivamente). Al igual que como se mostró en los capítulos III y IV, solo se identificaron los elementos correspondientes a los sustratos de vidrio y los de las películas. No hubo ningún elemento extra detectado. Otro detalle observado, fue la ausencia de la señal de carbono en el espectro de la película FeS<sub>2</sub>/2-TT (Figura V.4a), lo que indica que los posibles residuos orgánicos presentes en las películas precursoras han sido removidos por efecto de la sulfurización, lo que corrobora lo mostrado en los resultados de Espectroscopía de IR

para este material. La variación de las intensidades de los elementos detectados estará directamente relacionada con el efecto provocado por el proceso de sulfurización, en donde se involucran la reestructuración del material, la pérdida de espesor y el aumento en el contenido de azufre en las películas de  $\text{FeS}_2$ -pirita.

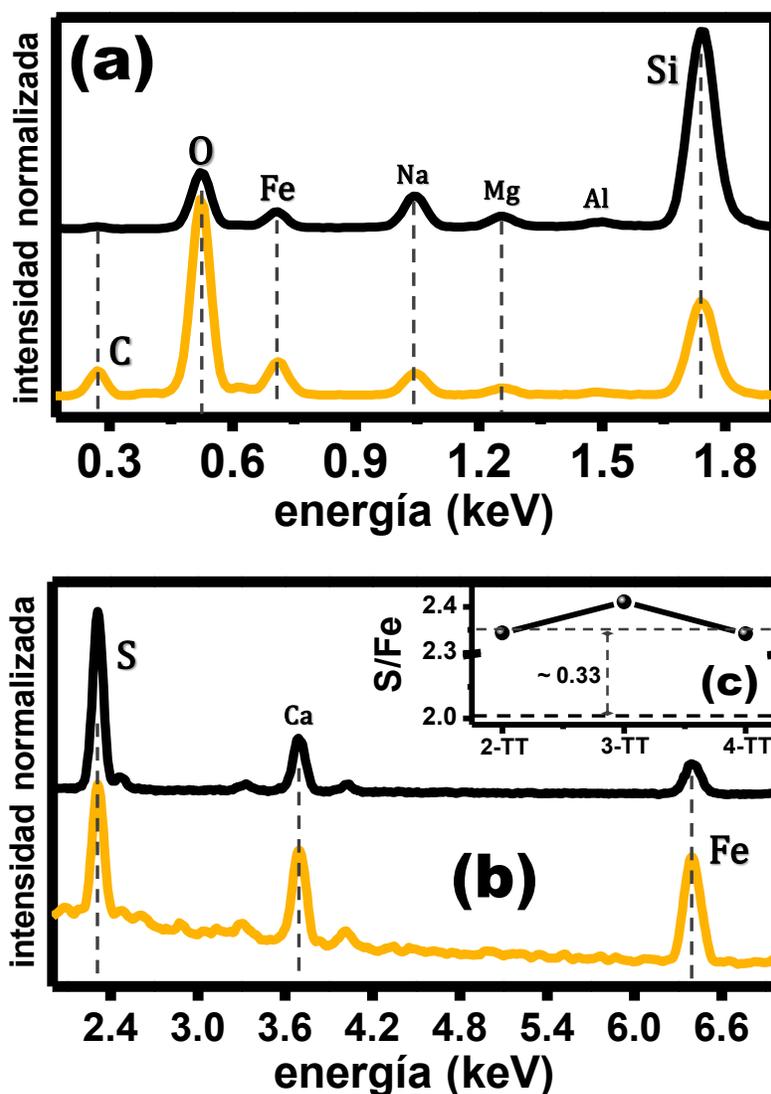


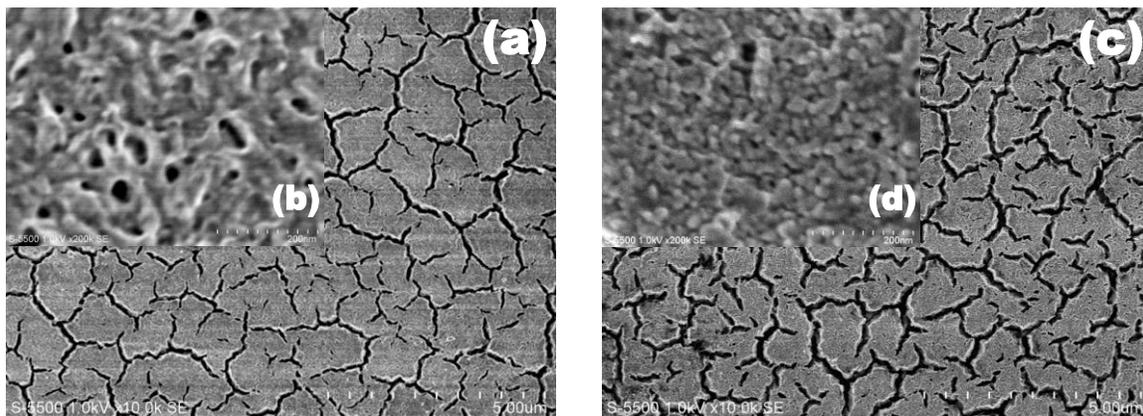
Figura V.4. Espectros de EDX correspondientes a la película precursora (línea amarilla) y a la película de  $\text{FeS}_2$ -pirita (línea negra): (a) región de baja energía y (b) región de alta energía. (c) Relación S/Fe de la serie de películas de  $\text{FeS}_2$ -pirita.

Los resultados sobre el contenido relativo de los elementos Fe y S en las películas, mostraron que el hierro no tuvo variación respecto a las variables aplicadas en el proceso de sulfurización, ya que no hubo fuente del metal que introdujera alguna modificación en su contenido, por lo que su valor fue muy similar que el obtenido en las películas precursoras (~1.2%). El contenido de azufre si presentó cambios: de ~0.3% en las películas precursoras a 2.8% en las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita, debido a que si hubo fuente de este elemento que produjera este incremento. El contenido de azufre se mantuvo estable para la serie de películas medidas, independientemente de que se aumentara la cantidad de azufre en la sulfurización. Esto indica que durante este proceso las películas se saturan de azufre provocando que este elemento ya no interactúe con la microestructura del material y su exceso, probablemente, se pierda como vapor de azufre o SO<sub>2</sub>, ya que no quedan residuos del polvo una vez que las películas son retiradas del horno. Por lo tanto, para promover la fase de pirita en las películas precursoras sería suficiente con colocar ~15 mg de polvo de azufre en el encapsulado. La relación S/Fe para cada una de las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita se muestran en la Figura V.4c, los valores encontrados son muy cercanos a la estequiometría del disulfuro de hierro (S/Fe = 2). El exceso de azufre (~0.33), tal vez podría corregirse variando ligeramente la cantidad de polvo de azufre empleada en la sulfurización (< 15 mg).

#### V.2.4. Morfología.

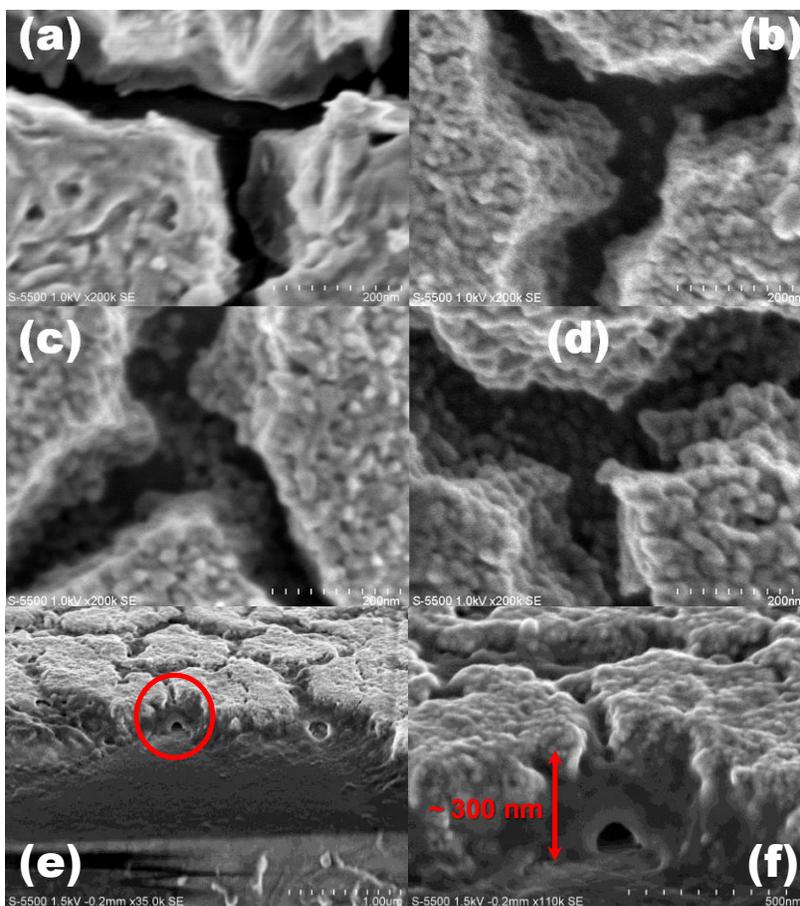
En la Figura V.5 se presentan las imágenes de FE-SEM de la película precursora (Figura V.5a) y su comparación con las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita (Figura V.5b). Para esta comparación se seleccionó la película FeS<sub>2</sub>/2-TT como representativa de la serie. La morfología tipo agrietada, también es característica para estas películas con el respectivo ensanchamiento de sus grietas provocado por el proceso de sulfurización. Las imágenes anexas (Figuras V.5b y V.5d) son una amplificación de una zona libre de grietas, donde se observa más detalladamente la morfología en estas zonas. La porosidad de las películas

precursoras desaparece y da lugar a una morfología tipo granular-compacta, con granos de ~20 nm de diámetro.



**Figura V.5.** Imágenes de FE-SEM de la superficie de la película precursora (a y b) y, de la película de FeS<sub>2</sub>/2-TT (c y d). Los acercamientos en cada imagen corresponden a una región libre de grietas.

En la Figura V.6 se muestra la zona interna de las grietas para cada una de las películas, la Figura V.6a corresponde a la película precursora en la cual no se identifican residuos de material en la zona interna de las grietas, por lo que se podría pensar que el fondo de la grieta corresponde al sustrato. Sin embargo, para las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita la zona interna de las grietas comienza a poblarse con pequeños gránulos de material (Figuras V.6b, V.6c y V.6d). Al incrementar el TT<sub>t</sub>, los gránulos son más abundantes y comienzan a cubrir las grietas y a unificarlas desde su interior (Figuras V.6e y V.6f). No fue posible llevar a cabo una medición de EDX en estas zonas con la cual se podría haber identificado los componentes del material detectado. Por otra parte, de la Figura V.6f se puede estimar el espesor de las películas (~300 nm), siendo similar al reportado por perfilometría (290 nm).



**Figura V.6.** Imágenes FE-SEM correspondientes a la zona interna de las grietas: (a) película precursora, (b) – (d) películas de  $\text{FeS}_2$ -pirita 2,3 y 4-TT, respectivamente. (e) y (f) Imágenes de sección transversal de la película  $\text{FeS}_2/2$ -TT.

### V.2.5. Propiedades Ópticas.

En la Figura V.7a, se muestran los espectros de R y T de la serie de películas de  $\text{FeS}_2$ -pirita. Las películas presentan un porcentaje de R y T de 20 y 50%, respectivamente para  $\lambda$ 's  $> 900$  nm, lo que indica una considerable capacidad por este material para absorber – minimizando los efectos dispersivos que pudieran presentarse–. Por otra parte, en la Figura V.7b se muestra la sección de alta absorción de las películas en función de la energía ( $h\nu$ ); estas películas presentaron un  $\alpha$  del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  para  $h\nu$ 's  $> 1.1$  eV ( $\lambda$ 's  $< 1100$  nm), además se observa que la  $E_g$  de estas películas estará localizada entre

0.6 y 0.9 eV ( $\alpha \rightarrow 0$ ). A partir de este espectro se graficó  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $(h\nu)$ , considerando que la pirita presenta  $E_g$  de transición indirecta [138] y se determinaron los valores extrapolando una línea recta hacia el eje “x” (Figura 7c) (Anexo A.2.6). Los resultados arrojados fueron: 0.82, 0.87 y 0.84 eV para las películas de 2-TT, 3-TT y 4-TT, respectivamente, valores considerados aún como adecuados para capas absorbedoras en CSPD. El  $\alpha$  y la  $E_g$  (~0.85 eV) determinadas para las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita concuerdan en gran medida con valores reportados para este material preparado con otras metodologías (ver Tabla II.4). La variación del TT<sub>t</sub> en el proceso de sulfurización no presentó una influencia sobresaliente en las propiedades ópticas de estas películas.

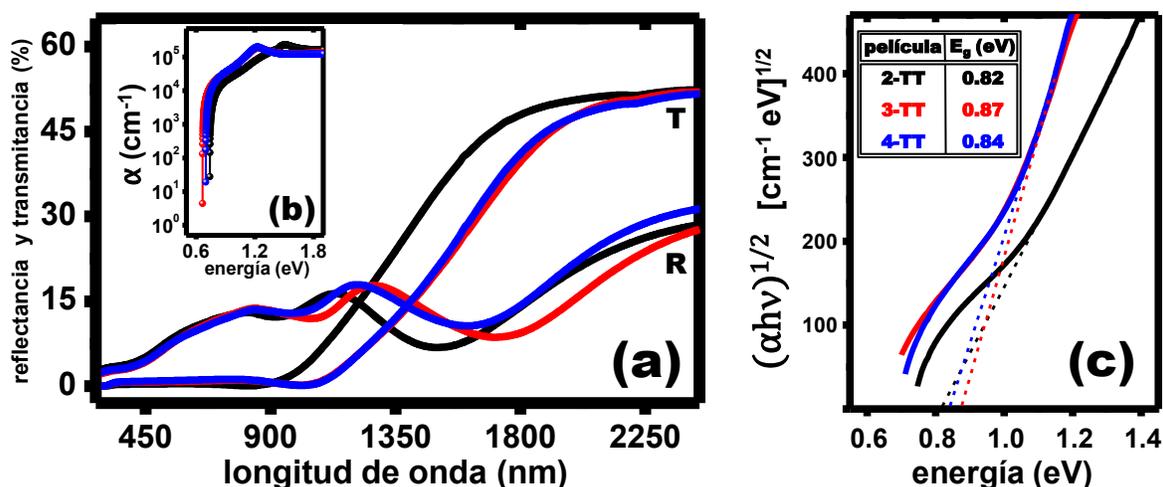


Figura V.7. (a) Espectros de R y T y (b) gráfica del coeficiente de absorción contra energía de la serie de películas de FeS<sub>2</sub>-pirita, respectivamente. (c) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $(h\nu)$  para la misma serie de películas.

## V.2.6. Propiedades Eléctricas.

En la Tabla V.3 se muestran los resultados obtenidos de las propiedades eléctricas determinadas para esta serie de películas, donde se muestran los valores de la conductividad en oscuridad ( $\sigma_o$ ) y en iluminación ( $\sigma_i$ ). Además, ya que la conductividad

en estas películas resultó relativamente alta, también fue posible determinar su tipo a partir de la prueba de punta caliente y con el método de cuatro puntas por efecto Hall. También, se estimaron los valores de movilidad ( $\mu_p$ ) y densidad de portadores de carga ( $p_p$ ).

**Tabla V.3. Propiedades eléctricas determinadas para la serie de películas de FeS<sub>2</sub>-pirita junto con la Figura V.8 correspondiente a la respuesta de FC para la película FeS<sub>2</sub>/2-TT.**

	2-TT	3-TT	4-TT
$\sigma_o$ [( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup> ]	2.05	1.22	1.24
$\sigma_i$ [( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup> ]	2.10	1.25	1.26
tipo de $\sigma$	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>
$\mu_p$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	11.73	13.56	15.83
$p_p$ [10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> ]	10.6	5.62	4.89

**(b)**

Figura V.8. Respuesta de FC para la película FeS<sub>2</sub>/2-TT.

Los valores de conductividad entre las películas se mantuvieron entre 2 y 1.2 ( $\Omega$  cm)<sup>-1</sup>, no presentando gran diferencia entre los valores calculados por la curva I-V y los resultados a partir de las mediciones de efecto Hall. En la Figura V.8 se muestra el comportamiento de la FC en la película FeS<sub>2</sub>/2-TT, el cual fue similar para todas las películas medidas. La iluminación provocó un pequeño incremento en la conductividad,  $\sim 0.03$  ( $\Omega$  cm)<sup>-1</sup>, indicio de que las películas son ligeramente fotosensibles. Por otro lado, toda la serie de películas presentó conductividad tipo-*p*, lo cual puede deberse a vacancias del metal que actúan como estados aceptores o bien al exceso de azufre contenido en las películas [139,140]. Debido a que la diferencia entre los valores de movilidad y de densidad de portadores no fue tan marcada, se determinó un valor promedio para cada

una de ellas resultando en  $\mu_p \sim 14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $p_p \sim 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . En este caso, la variación del TT<sub>t</sub> no provocó un efecto destacado sobre las propiedades analizadas.

En semiconductores policristalinos las propiedades eléctricas son usualmente influenciadas por la actividad eléctrica que se presenta en las fronteras de grano, en esta serie de películas además de las fronteras de grano originadas por el pequeño  $D_c$ , las desviaciones de la estequiometría y el tipo de morfología presentada por las películas podrían ser responsables de, por ejemplo, el bajo valor de movilidad y de densidad de portadores de carga. Pese a ello, dichos valores caen dentro de los reportados para este tipo de películas obtenidas con otras metodologías [12,83,89,94] pero son insuficientes para proporcionar un adecuado funcionamiento como capa absorbidora en una celda solar de película delgada, de acuerdo con lo mencionado en el capítulo II.

#### **V.2.7. Caracterización Complementaria: Prueba Cualitativa de Estabilidad Química y Sensibilidad a la Humedad.**

Los resultados de la prueba de estabilidad para este material se muestran en la Tabla V.4. En este caso la película utilizada fue la FeS<sub>2</sub>/2-TT. El procedimiento seguido para la prueba fue igual que el mencionado en el capítulo III. Como se observa en esta Tabla, en el medio ácido las películas son estables, en los tres tiempos de exposición no se presentan cambios en apariencia ni en la adhesión. La estabilidad de la pirita en HCl es aprovechada como una prueba para identificar el material, sobre todo para diferenciarla de fases de monosulfuro o de FeS<sub>2</sub>-marcasita que son solubles en ese medio [92].

Tabla V.4. Prueba de estabilidad química para la película delgada FeS<sub>2</sub>/2-TT.

solución \ tiempo	1 h	5 h	24 h
HCl (1 M)			
NaCl (1 M)			
NaOH (1 M)			

En el medio neutro las películas también son resistentes pero en tiempos no muy prolongados (< 24 h), ya que para un tiempo mayor o igual a este la película comienza a modificarse ocasionando que su adhesión se debilite. En cambio, en el medio básico todas las películas son afectadas, cambian su coloración negra a amarilla (similar al de las películas precursoras) lo que lleva a sugerir que en este medio las películas tienden a oxidarse independientemente del tiempo de contacto con el medio, al incrementar el tiempo de contacto (> 5 h) la oxidación de la película se completa quedando completamente amarilla hasta disolverse casi por completo. En resumen, la mayor estabilidad de las películas en cuanto a su apariencia y adhesión se da en los medios de prueba neutro y ácido.

Por otro lado, para estas películas se realizó una prueba de sensibilidad a la humedad del ambiente en este material, teniendo como precedente lo reportado por Lakshmi en películas de sulfuro de cobre [112]. La prueba consistió en dejar expuestas dos películas recién preparadas una al ambiente y la otra en un desecador en un periodo de una semana. Al igual que la prueba anterior, *solo se evalúan los cambios en apariencia de la superficie de las películas y en la adhesión*. En la Figura V.9a se muestran las fotografías tomadas a ambas muestras y se observa que la apariencia superficial de la película expuesta al ambiente si es afectada por la humedad. El color original de la película se desvanece en un color gris-opaco y en la superficie se forman “dendritas”. En mediciones de FE-SEM de esta película, se observa que la morfología agrietada aún se

conserva pero sobresale el efecto ocasionado por la humedad con la presencia de cúmulos circulares en toda la superficie (Figuras V.9b y V.9c). También, se desarrolló un experimento para ver si el efecto sucedía a la inversa, es decir, la película colocada al ambiente se introdujo en el desecador. Sin embargo, no se mostró algún cambio en la apariencia superficial de la película aún después de 2 – 3 meses de que se introdujo en el desecador. La sensibilidad a la humedad por las películas de  $\text{FeS}_2$ -pirita, es un fenómeno que no fue bien entendido pero se considera una cualidad presentada por este material que podría ser explotada, por lo que se requiere de un estudio con mayor profundidad al respecto. No se encontraron reportes similares sobre el efecto de la humedad sobre películas de  $\text{FeS}_2$ -pirita.

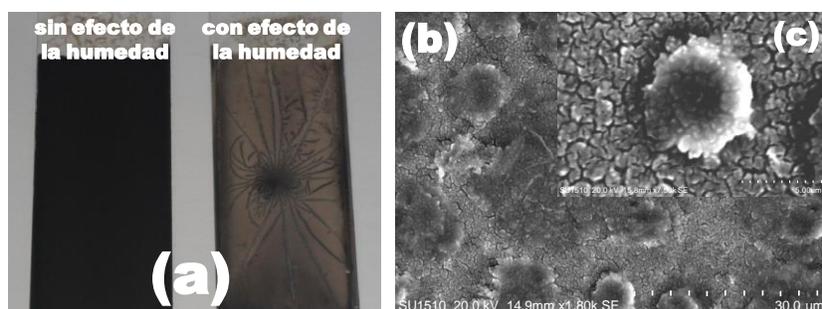


Figura V.9. (a) Fotografía de las películas de  $\text{FeS}_2/2$ -TT antes (lado izquierdo) y después (lado derecho) de estar en contacto con la humedad del ambiente. (b) y (c) imágenes de FE-SEM de la película expuesta al ambiente.

### V.3. Conclusiones del Capítulo.

A partir de las condiciones empleadas en el proceso de sulfurización fue posible llevar a cabo el desarrollo de películas delgadas de *disulfuro de hierro con la fase cristalina de la pirita* ( $\text{FeS}_2$ -pirita), utilizando como películas precursoras las películas de  $\alpha$ -FeO/S. Se lograron establecer algunos parámetros óptimos de sulfurización donde se asegura la cristalización de las películas y la obtención de la fase:  $\text{TT}_T = 400^\circ\text{C}$ , ambiente

N<sub>2</sub>/S (S<sub>tot</sub> ~15 mg) y TT<sub>t</sub> = 3 h. Con estas condiciones de preparación de las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita se asegura su buena calidad y reproducibilidad.

De manera general, se mostró que las variables empleadas en el proceso de sulfurización: el tiempo de tratamiento y la cantidad total de azufre, no influyeron de manera notable en las propiedades de estas películas. En el caso del S<sub>tot</sub>, las películas se saturan con dicho elemento, ya no observándose variación del mismo independientemente de que se aumentara su cantidad. Y para el TT<sub>t</sub>, la fase de pirita fue identificada en las películas a partir de la muestra con 3 h de tratamiento (corresponde con la película FeS<sub>2</sub>/2-TT) y sus propiedades estructurales no fueron mejoradas al incrementar este parámetro. Donde sí se observó su efecto fue en las características morfológicas. No obstante, se concluye que no son necesarios ni tiempos prolongados de sulfurización ni cantidades relativamente altas de polvo de azufre (> 15 mg) para proporcionar el ambiente enriquecido con este elemento. Por ello se consideró que las condiciones de sulfurización de la película FeS<sub>2</sub>/2-TT son las óptimas para preparar estas películas.

Los detalles de las características y propiedades presentadas por las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita se muestran a continuación:

- ❖ todas las películas fueron de apariencia uniforme y de color negro con cierto brillo dorado en la superficie. El espesor de la serie de películas fue de 290 nm; la pérdida de espesor con respecto a la película precursora también se asoció con los efectos provocados por el fenómeno de desorción de agua y los cambios de densidad.
- ❖ Además de evidenciar la desorción de agua en las películas (diferencia en la región de 3700 a 3000 cm<sup>-1</sup>), con el análisis de Espectroscopía de IR se corroboró la remoción de residuos orgánicos (bandas localizadas en 2900 y 1465 cm<sup>-1</sup>) y la

- presencia del enlace S – S azufre (banda ~415 cm<sup>-1</sup>) como señal característica de películas delgadas de FeS<sub>2</sub>.
- ❖ Por GIXRD se determinó que la fase de pirita se promueve a partir de la película FeS<sub>2</sub>/2-TT. El  $D_c$  promedio resultó ~14 nm y el  $a_0$  de 0.5406 nm.
  - ❖ La relación S/Fe se mantuvo constante en las diferentes películas y fue de ~2.33, valor muy cercano a la estequiometría del disulfuro de hierro (S/Fe = 2).
  - ❖ La morfología tipo agrietada, también fue característica de las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita con el respectivo ensanchamiento de sus grietas provocado por el proceso de sulfurización. La porosidad de las películas precursoras desaparece con el incremento del TT<sub>t</sub> y da lugar a una morfología de tipo granular-compacta. Se observó que la zona interna de las grietas comienza a poblarse con pequeños gránulos de material al incrementar el TT<sub>t</sub> provocando que se comiencen a unir desde su interior.
  - ❖ Las películas presentaron un porcentaje de R y T de 20 y 50%, respectivamente para  $\lambda$ 's > 900 y un  $\alpha$  del orden de 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> para  $h\nu$ 's < 1100 nm. La  $E_g$  resultó ~0.85 eV, valor considerado aún como adecuado para capas absorbedoras en celda solares de película delgada.
  - ❖ Las películas resultaron poco fotosensibles y mostraron conductividad tipo-*p* con valores que variaron entre 2 y 1.2 ( $\Omega$  cm)<sup>-1</sup>. La movilidad y la densidad de portadores de carga fueron de:  $\mu_p$  ~14 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> y  $p_p$  ~7x10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>.
  - ❖ En la prueba de estabilidad química se observó que este material conserva su adherencia y apariencia en medios ácido y neutro, en este último aún en tiempo de contacto prolongado. En medio básico las películas son inestables promoviéndose

su oxidación hasta disolverse casi por completo. Finalmente, se obtuvo evidencia sobre el efecto que provoca la humedad del ambiente en la apariencia y morfología de las películas.

Todas las características y propiedades de las películas de FeS<sub>2</sub>-pirita fueron similares a datos reportados donde se prepara este material con metodologías más sofisticadas. La ruta de desarrollo presentada en este trabajo se considera viable para la elaboración de este material. Para proceder con la aplicación de estas películas, por ejemplo, como capa absorbadora en celdas solares, primero se debe abordar el estudio de la mejora de sus propiedades, especialmente sus propiedades eléctricas utilizando metodologías sencillas y accesibles para ir acorde con lo ya realizado.

## VI. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

En el presente trabajo se mostró que a partir de la metodología propuesta, donde se combinó el depósito por baño químico con tratamientos térmicos a condiciones de temperatura y tiempo relativamente bajos, es factible obtener películas delgadas de óxidos y disulfuro de hierro de una manera viable y sencilla. Como se indicó, para cada material elaborado se utilizó una metodología de preparación diferente y, en cada una de ellas se buscaron parámetros óptimos que proporcionaran películas reproducibles y de buena calidad. Dichos parámetros están resumidos en la Tabla VI.1 para cada material de estudio:

**Tabla VI.1. Parámetros óptimos en el desarrollo de las tres series de películas estudiadas.**

	<i>a</i> -FeO/S	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS <sub>2</sub>
<b>DBQ</b>	si	--	--
<b>TT</b>	no	si	si
<b>T<sub>d</sub></b>	40 °C	--	--
<b>t<sub>d</sub></b>	2.5 h	--	--
<b>TT<sub>T</sub></b>	--	475 °C	400 °C
<b>TT<sub>t</sub></b>	--	1.5 h	3 h
<b>ambiente de TT</b>	--	aire	N <sub>2</sub> /S
<b>polvo de azufre</b>	--	--	~15 mg

Cabe mencionar que los parámetros óptimos mostrados son considerados para las películas que alcanzan los espesores máximos permitidos por cada metodología. Las películas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita y FeS<sub>2</sub>-pirita se desarrollaron a partir de películas precursoras, papel cubierto por las películas de *a*-FeO/S obtenidas con estos parámetros.

Por otra parte, las propiedades y características que presentaron las películas preparadas bajo los parámetros óptimos se resumen en la Tabla VI.2:

**Tabla VI.2. Propiedades y características de las tres series de películas de estudio preparadas a través de los parámetros óptimos.**

	<i>a</i> -FeO/S	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS <sub>2</sub>
<b>color</b>	amarillo-naranja	rojo-ocre	negro
<b>d (nm)</b>	315	240	290
<b>comp. quím. (S/Fe)</b>	0.23	0.15	2.33
<b>estructura</b>	amorfa	hexagonal-romboédrica tipo corindón	cúbica distorsionada tipo NaCl
<b>D<sub>c</sub> (nm)</b>	--	25	14
<b>parámetros de red (nm)</b>	--	$a_0 = 0.5042$ $c_0 = 1.3764$	$a_0 = 0.5406$
<b>morfología</b>	con grietas, porosas, tipo esponja	con grietas, porosas, tipo gusanos	con grietas, compacta y granular
<b><math>\alpha</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	$\sim 10^5$ $\lambda < 600$ nm	$\sim 10^5$ $\lambda < 700$ nm	$\sim 10^5$ $\lambda < 1100$ nm
<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	$\sim 2.15$	$\sim 1.70$	$\sim 0.85$
<b><math>\sigma</math> [(<math>\Omega</math> cm)<sup>-1</sup>]</b>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-9</sup> - 10 <sup>-8</sup>	$\sim 2.0$
<b>tipo de <math>\sigma</math></b>	--	--	<i>p</i>
<b>portadores de carga (cm<sup>-3</sup>)</b>	--	--	10 <sup>18</sup>
<b>movilidad (cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	--	--	12.0
<b>estabilidad en soluciones con diferente pH</b>	estable en medio neutro	estable en diferentes medios para t's cortos ( $\leq 1$ h)	estable en medio ácido y neutro (t < 24 h)

En general, las propiedades mostradas fueron ligeramente afectadas por las variables empleadas en cada serie de películas: tiempo de depósito/espesor para *a*-FeO/S y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita y, tiempo de sulfurización/cantidad de azufre para FeS<sub>2</sub>-pirita.

A través del estudio de las tres series de películas delgadas: *a*-FeO/S, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita y FeS<sub>2</sub>-pirita, se puede concluir que estos materiales tienen alto potencial para

considerarse como *materiales alternativos* encaminados a aplicarse en diferentes dispositivos de las áreas fotovoltaica y fotoelectroquímica. No obstante, para que presenten un buen desempeño es necesario seguir investigando sobre la mejora de sus propiedades. Además, llevar a cabo su preparación con la ruta propuesta en este trabajo incrementa aún más el atractivo en ellos, debido a las facilidades que proporciona en cuanto a la utilización de parámetros de depósito y/o parámetros de tratamiento térmico accesibles y de fácil modificación.

El trabajo realizado hasta ahora sobre estas películas, ha traído consigo resultados muy valiosos, ya que se proporcionaron parámetros de preparación óptimos para la elaboración de cada uno de los materiales y además, toda la información aportada sobre sus características y propiedades. No obstante, este trabajo solo da la pauta de inicio con la cual se pretende incrementar el interés en el desarrollo de películas delgadas de óxidos y disulfuro de hierro en el grupo de trabajo del IER-UNAM. A continuación se mencionan, para cada serie de películas, algunos puntos importantes que se podrían atacar para continuar con el estudio sobre ellas:

➤ **Películas de  $\alpha$ -FeO/S:**

- ➔ Estudiar con mayor profundidad el mecanismo de reacción que se lleva a cabo en el depósito químico, para comprender a detalle el proceso de crecimiento de estas películas y, a partir de ello, manipular los parámetros de depósito iniciales para obtener películas con mejores propiedades.
- ➔ Profundizar el estudio de la composición química de estas películas, combinando técnicas de caracterización como XPS, RBS, FTIR, etc.
- ➔ Realizar más experimentos enfocados en la posibilidad de reducir o eliminar las grietas en la morfología de este material, por ejemplo: el análisis morfológico de

un recubrimiento sobre el  $\alpha$ -FeO/S de otro material como CdS, ZnS, etc. con la finalidad de mejorar las propiedades eléctricas.

- Ampliar el estudio sobre la estabilidad química de las películas, analizando sus propiedades una vez que son retiradas de cada uno de los medios de prueba.
- Evaluar las propiedades presentadas por las películas para su aplicación en detección de gases, en procesos electroquímicos y en dispositivos fotovoltaicos.
- Por otra parte, en el depósito químico la variación de los reactivos que forman parte de la solución de reacción son importantes para conocer el efecto que estas variaciones provocan en las propiedades de las películas. Para este caso se podría iniciar con la modificación de la fuente de hierro, utilizando  $\text{FeCl}_2$  o  $\text{FeSO}_4$ .

➤ **Películas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita:**

- Optimizar el tiempo de tratamiento térmico, por ejemplo, en un intervalo desde 0.5 hasta 3 h y analizar el cambio de las propiedades de las películas.
- Estudiar el fenómeno de desorción de agua en las películas precursoras durante su evolución a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita preparadas a diferente temperatura de tratamiento.
- Ampliar el estudio sobre la estabilidad química de las películas, analizando sus propiedades una vez que son retiradas de cada uno de los medios de prueba.
- Evaluar las propiedades presentadas por las películas para su aplicación en detección de gases, en procesos electroquímicos y en dispositivos fotovoltaicos.
- Realizar pruebas experimentales para la búsqueda del depósito de estas películas directamente por DBQ.

➤ **Películas de FeS<sub>2</sub>-pirita:**

- ➔ Minimizar la cantidad de azufre en el proceso de sulfurización (< 15 mg) manteniendo constante el tiempo de tratamiento (3 h), buscando eliminar el exceso de azufre en las películas y analizar sus propiedades.
- ➔ Ampliar el estudio morfológico sobre la unificación de las grietas a través del depósito de material ente ellas.
- ➔ Estudiar las características y propiedades de estas películas incrementando su espesor. Conocer el efecto de esta variable.
- ➔ Analizar las propiedades de las películas una vez que son retiradas de cada uno de los medios en la prueba de estabilidad química.
- ➔ Realizar pruebas experimentales para la búsqueda del depósito de estas películas directamente por DBQ.
- ➔ Evaluar las propiedades presentadas por las películas para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

---

---

## ANEXOS

### A.1. Equipos de Caracterización y Detalles de Medición.

A continuación se enlistan los detalles de medición y los equipos utilizados para la determinación de las propiedades en las tres series de películas de estudio:

- ❖ El monitoreo del pH de la solución de reacción de baño químico se realizó a temperatura ambiente con un pH-metro *Thermo Scientific Orion Star A211*. Durante el depósito, el pH de la solución se midió con tiras de papel pH.
- ❖ Las mediciones de espesor fueron hechas en un perfilómetro *Ambios/XP-200*. Para generar la zona de medición, se colocó un trozo de cinta sobre la superficie del sustrato previo al depósito, esto evitó que la película se forme en esa zona dejando un escalón bien definido. Para medir el espesor en las películas elaboradas con tratamiento térmico post-depósito, el detalle del escalón se marcó desde el depósito de la película precursora.
- ❖ El estudio de la composición química se llevó a cabo a través de la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDX). Las mediciones fueron tomadas con un sistema *Oxford* adaptado a un Microscopio Electrónico de Barrido *Hitachi-SU1510*, con un haz incidente de electrones de 20 keV.

- ❖ Las mediciones de Espectroscopía de Infrarrojo (Espectroscopía de IR) se llevaron a cabo en un equipo *Bruker Equinox 55*, en un intervalo de número de onda entre 4000 y 350  $\text{cm}^{-1}$ .
- ❖ Para la obtención de las imágenes morfológicas de las películas se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) modelo *Hitachi-S5500* que proporciona imágenes de alta resolución. La adquisición de las imágenes se llevó a cabo a un voltaje de aceleración entre 1 – 1.5 kV. Dado que las películas medidas se depositaron sobre sustratos de vidrio, la muestra se puso en contacto con el portamuestras por medio de una cinta adhesiva de grafito. Se midieron varias zonas para corroborar que la morfología fuera la misma a lo largo de las películas.
- ❖ Las propiedades estructurales se analizaron por Difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro *Rigaku D/MAX-2000* ( $K_{\alpha}\text{-Cu}$ ,  $\lambda = 0.15406$  nm). Las mediciones se hicieron en el modo de haz rasante (GIXRD) a un ángulo  $\omega = 1^\circ$ , principalmente, considerando el procedimiento descrito en el Anexo A.2.5.
- ❖ Las propiedades ópticas fueron estudiadas a través del análisis de las mediciones de Reflectancia y Transmitancia, adquiridas con un espectrofotómetro *JASCO V-670* en un intervalo de longitudes de onda de 250 – 2500 nm.
- ❖ A partir de mediciones de corriente contra voltaje (I-V) y corriente contra tiempo (I-t) se determinaron los valores de conductividad eléctrica en oscuridad y la fotoconductividad de las películas. Los detalles de los cálculos realizados para cada una de estas propiedades se proporcionan en el Anexo A.2.7. Para llevar a cabo estas mediciones, se colocaron un par de contactos eléctricos de plata (pintura de plata) de aproximadamente 0.5 cm de longitud por 0.5 cm de separación entre ellos sobre cada una de las películas (Figura A.8). Se utilizó un equipo *Keithley 230* con

fuentes de voltaje programable y un electrómetro *Keithley 619*, para aplicar un voltaje a estos contactos y medir la corriente que pasa a través de ellos de manera longitudinal. Para las mediciones de fotoconductividad, se aplicó un voltaje fijo de 100 V en intervalos de tiempo oscuridad-iluminación de alrededor de 100 s para las películas de  $\alpha$ -FeO/S y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hematita, respectivamente y, de 10 V en intervalos de 60 s para las de FeS<sub>2</sub>-pirita. La iluminación fue proporcionada por una lámpara de tungsteno/halógeno de 800 W/m<sup>2</sup> de intensidad.

- ❖ Las mediciones de efecto Hall se realizaron en un sistema de medición *MMR Hall H-50* con un campo magnético de 0.16 T utilizando la configuración de Van der Pauw de 4 puntas (Figura A.9).

---

## A.2. Técnicas y Herramientas de Caracterización.

En esta sección se presenta un breve resumen sobre algunos fundamentos básicos de las técnicas de caracterización empleadas para la determinación de las características y propiedades de las películas desarrolladas en este trabajo.

### A.2.1. Mediciones de pH y el programa MEDUSA-HYDRA.

El estudio de soluciones a partir de mediciones de pH es una rutina sencilla que permite analizar un sistema químico, debido a que varios procesos químicos ocurren solamente a determinados valores de pH. El pH es un indicador de la acidez o basicidad de una sustancia y se define como una función logarítmica de la concentración de protones ( $[H^+]$ ):  $pH = -\log[H^+]$ . Existen varios métodos para medir el pH, aunque el más preciso y apropiado para determinar los cambios de una solución respecto al tiempo, es utilizando un pH-metro, el cual proporciona el valor del pH a través de la diferencia de potencial generada entre dos soluciones con distinta concentración de  $[H^+]$ . Así, la intensidad de la diferencia de potencial (E) es proporcional a la  $[H^+]$  y viene definida por la ecuación de Nerst (expresión simplificada) [141]:  $E = -0.0592 \text{ pH}$ . De esta manera, por ejemplo, se podría tener un seguimiento de los cambios de pH que se presentan en una solución de reacción por baño químico y así, determinar cualitativamente las especies químicas predominantes durante la preparación de la solución.

Para que este tipo de mediciones proporcione la información deseada, es indispensable que se cuente con el apoyo de un programa computacional encargado de generar diagramas de equilibrio. El programa MEDUSA cumple con esta función, a partir de las constantes de equilibrio involucradas en el sistema químico bajo estudio, las cuales se ubican en la base de datos incluida en el mismo programa llamada HYDRA

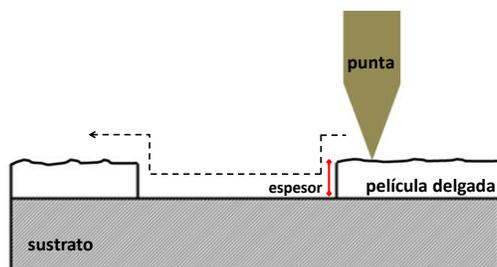
---

(Hydrochemical Equilibrium Data Base). El programa es libre y de fácil acceso y, además, es relativamente sencillo, ya que contiene una guía de uso bastante clara.

De manera general, para realizar algún diagrama utilizando MEDUSA, primero, es indispensable revisar si HYDRA contempla las constantes de equilibrio del sistema químico en estudio, si no es así, estas se deben buscar y adicionar al programa. Después, se deben indicar las concentraciones iniciales de cada uno de los reactivos que formen el sistema en estudio y, finalmente, determinar el tipo de diagrama que se desea y ajustar los parámetros para que lo genere. Como resultado se obtendrá una gráfica en extensión .PLT, aunque también se pueden exportar los datos en tablas para usarlos como código ASCII [142].

### **A.2.2. Perfilometría.**

La perfilometría es una técnica de análisis superficial que se utiliza en la caracterización de la topografía de películas delgadas y para estimar su espesor. Consiste en medir el desplazamiento vertical que se produce en una punta mientras realiza un barrido lineal sobre la superficie de una muestra manteniendo constante la fuerza entre la punta y la superficie (Figura A.1). Los desplazamientos verticales serán resultado de las irregularidades de la superficie y generarán los perfiles de altura. El perfilómetro puede medir alturas desde 20 – 50 nm hasta 500  $\mu\text{m}$  aproximadamente, a una longitud máxima de barrido de 30 mm y una duración que puede establecerse entre 3 y 200 s, los valores variarán dependiendo del equipo y, también, dependerán de las características de la punta, ya que estas influyen de forma importante en la resolución lateral de las mediciones [45]. El equipo utilizado en este trabajo posee una resolución lateral de 100 nm y permite una longitud mínima de barrido de 55 mm. La punta de trabajo es de diamante con un radio de 2  $\mu\text{m}$  y se ejerció una fuerza punta/muestra de 10 mg.



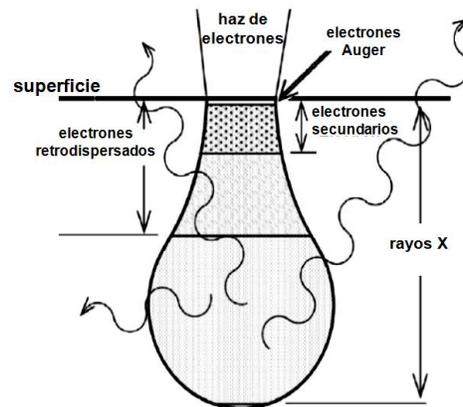
**Figura A.1. Esquema del funcionamiento básico del perfilómetro (la línea punteada representa el movimiento de la punta y la línea roja el espesor) [construcción propia].**

Al depositar una película sobre un sustrato, es posible marcar una zona del mismo para que no haya depósito del material y se forme una diferencia de alturas entre la película y el sustrato (un escalón). Este escalón es el que se utiliza para medir el espesor de la muestra. Es importante mencionar que los sustratos deben presentar rugosidades pequeñas para tener una medición más precisa y el escalón debe ser lo más claro posible, estos puntos ayudarán a que haya menos interferencia en la medición.

### **A.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).**

El SEM es la técnica no destructiva más utilizada para el estudio de la morfología de materiales a través de la interacción entre un haz de electrones y la superficie del material bajo estudio. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, los electrones colisionarán repetidas veces con los átomos del material provocando los diferentes procesos representados en la Figura A.2. Los electrones secundarios son electrones que emergen a partir de la colisión del haz incidente con los átomos más superficiales de la muestra (electrones con energía  $< 50$  eV) y son los principales responsables de la formación de las imágenes. Los electrones retrodispersados emergen de zonas un poco más profundas que los anteriores (electrones con energía  $> 50$  eV) y producen imágenes donde se distinguen elementos con distinto número atómico ( $Z$ ), las zonas con menor  $Z$  se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor  $Z$ . La intensidad de ambas emisiones

variará en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material [143].



**Figura A.2. Procesos generados por la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra [143].**

De manera general, el funcionamiento del SEM consiste en irradiar la muestra con el haz de electrones (con energía entre 5 y 30 keV) y hacer un barrido en una determinada área de la superficie, los electrones emitidos serán colectados y amplificados para dar una señal eléctrica y se formará la imagen, la cual será un mapa de las intensidades de la emisión de los electrones de la superficie de la muestra. En algunos casos, cuando las muestras de estudio no son lo suficientemente conductoras, durante la irradiación de la superficie se produce acumulación de carga lo que induce un desvío del haz electrónico y esto provoca distorsiones en la imagen. Para reducir este efecto, las muestras se recubren o se ponen en contacto (tierra) con algún material conductor (como Au y grafito), este recubrimiento debe ser lo suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se genera en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare las características superficiales de interés [144]. Actualmente los SEM trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (FE-SEM) que proporciona haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite

---

mejorar la resolución espacial y minimizar cargas sobre el espécimen a observar, por lo que se obtendrán imágenes con una mejor resolución.

Además de la información morfológica del material, las interacciones entre el haz incidente y la muestra permiten obtener información sobre la rugosidad, porosidad, estimación del espesor (con una imagen en sección transversal), así como también conocer su composición química a través de la adición de un detector adecuado al equipo.

#### **A.2.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).**

Comúnmente, el SEM está equipado con un espectrómetro capaz de detectar los rayos X que son emitidos por la muestra cuando ésta interactúa con el haz de electrones (Figura A.3a). El análisis de estos rayos X arroja información acerca de la estructura interna de los átomos y permite su identificación. Esta técnica es conocida como Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

Cuando un electrón incidente con alta energía choca con la superficie de un material es capaz de arrancar un electrón de las capas profundas (K) de un átomo del material. El electrón expulsado deja un hueco en su nivel original, que puede ser cubierto por otro electrón ( $L_3$ ) mediante la emisión un fotón (Figura A.3a). La energía de este fotón corresponde a la diferencia de energía entre niveles electrónicos y por tanto, es característica del átomo que la emite. Esta energía se ubica en el intervalo de los rayos X. De esta forma, se conoce el número atómico del átomo de procedencia y se determina la composición química de una muestra [143–145]. El análisis de EDX proporciona un espectro de rayos X, donde el eje “y” representa el número de cuentas (# de rayos X recibidos y procesadas por el detector) y el eje “x” la energía (en keV) (Figura A.3b). El

análisis de la composición se realiza comparando el perfil obtenido con los patrones estándar que vienen en el programa de análisis.

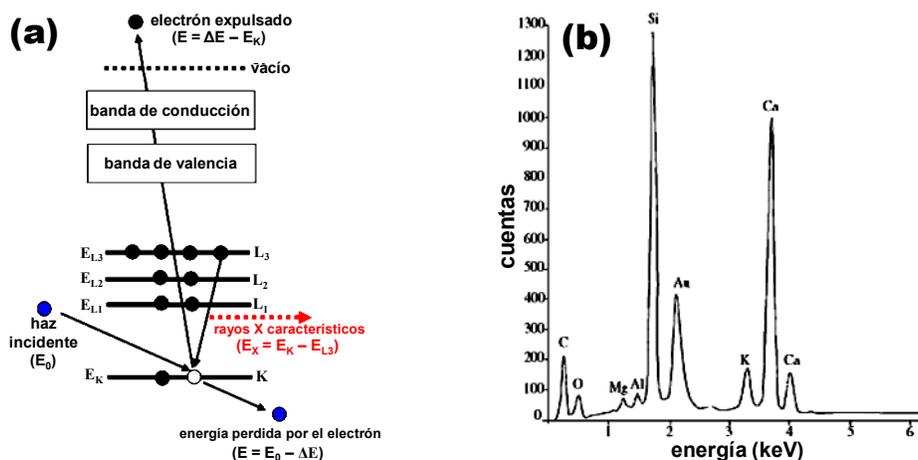


Figura A.3. (a) Transición de electrones para la generación de rayos X característicos. (b) Ejemplo de un espectro de EDX [144].

El análisis de los espectros puede proporcionar información cualitativa sobre la composición química de la muestra en estudio, es decir, únicamente la identificación de los elementos constituyentes y, en ciertos casos, semi-cuantitativa estableciendo una relación proporcional entre la intensidad de las señales de los elementos identificados y sus respectivas concentraciones.

### A.2.5. Difracción de Rayos X (DRX).

La DRX es la técnica principal en la determinación de la microestructura de los sólidos cristalinos, es no destructiva y prácticamente, materiales compuestos de cualquier elemento puede ser estudiados, aunque es más sensible para elementos con  $Z$  alto, ya que las intensidades de difracción de estos elementos son mucho mayor que para elementos

con  $Z$  menor. Esto implica que la sensibilidad de la técnica depende hasta cierto punto del material en estudio. Como cada material tiene una estructura cristalográfica diferente, su patrón de DRX es único y característico. Se pueden identificar la estructura cristalina, las fases, la orientación preferencial y el  $D_c$ , principalmente [129].

La técnica se basa en el proceso de reflexión que ocurre entre la radiación incidente y los planos cristalinos del material y, su principio fundamental se encuentra en la Ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda incidente,  $d$  es el espaciado entre los planos cristalinos y  $\theta$  el ángulo que forma el haz incidente con la superficie de la muestra (Figura A.4). De esta forma, si consideramos una familia de planos paralelos, para que exista interacción constructiva entre los haces reflejados, la diferencia entre sus caminos ópticos debe ser un número entero de veces la longitud de onda incidente. Cuando los rayos X de la misma longitud de onda están en fase, se refuerzan mutuamente y producen una onda que es más fuerte que cualquiera de las ondas originales (onda constructiva) [129]. De esta forma, la posición de los picos depende directamente de la distancia interplanar de los planos que se encuentren paralelos al plano de difracción. La difracción se produce, entonces, cuando la radiación dispersada produce interferencias constructivas a ángulos específicos y esto solamente ocurre cuando se satisface la ley de Bragg.

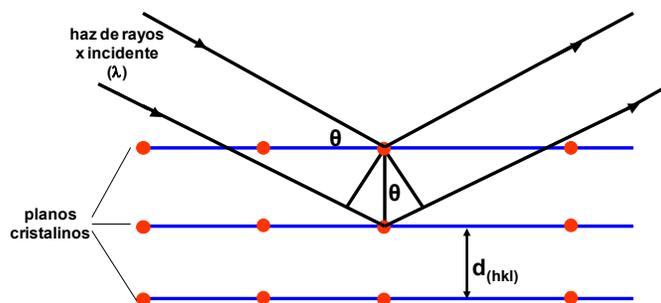


Figura A.4. Geometría de la difracción de rayos X [construcción propia].

En el caso de películas delgadas, el difractómetro trabaja en la configuración  $2\theta / \theta_{fijo}$ , donde se fija el haz incidente a un ángulo pequeño ( $\omega$ ), ya que cuando se hace un barrido  $2\theta/\theta$  (barrido convencional) la profundidad de análisis es del orden de micras por lo que la señal de las películas delgadas será débil. De esta forma, para garantizar que difracte la mayor cantidad de material y minimizar la señal del sustrato se utiliza este modo de medición. A esta técnica se le conoce como GIXRD (glancing incidence X ray diffraction), DRX con incidencia rasante (Figura A.5) [146,147].

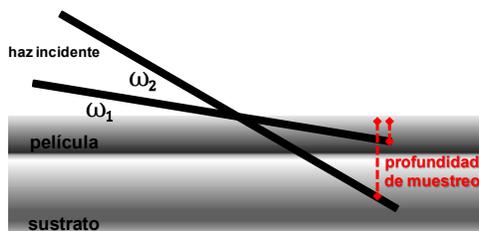


Figura A.5. Representación de la profundidad de muestreo por el haz de rayos X con ángulo ( $\omega$ ) de incidencia variable (GIXRD) [146].

En esta configuración, diferentes profundidades de la muestra ( $SD$ , *sample depth*) pueden ser estudiadas variando el  $\omega$  a través de la relación siguiente:

$$SD = \left(\frac{1}{\mu_1}\right) \sin \omega$$

donde  $\mu_l$  es el coeficiente de absorción másico lineal y está definido como el producto del coeficiente de absorción másico ( $\mu_m$ ) por la densidad del compuesto en estudio ( $\rho_x$ ) ( $\mu_l = \mu_m \cdot \rho_x$ ). De esta manera, se puede obtener el valor de la profundidad de penetración a un determinado ángulo para asegurar mediciones donde se evite la interferencia del sustrato [129]. Para los materiales de estudio en este trabajo fue posible calcular la SD considerando los siguientes parámetros Tabla A.1:

**Tabla A.1. Parámetros utilizados en el cálculo de SD.**

FeS <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
PM	119.85 g/mol	PM	159.7g/mol
$\rho_{\text{FeS}_2}$	5.02 g/cm <sup>3</sup>	$\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	5.25 g/cm <sup>3</sup>
$\mu_m$	191.11 cm <sup>2</sup> /g	$\mu_m$	218.75 cm <sup>2</sup> /g
$\mu_l$	959.37 cm <sup>-1</sup>	$\mu_l$	1148.44 cm <sup>-1</sup>

PM = peso molecular

El  $\mu_m$  del compuesto se calcula a través de la sumatoria de los  $\mu_m$  de cada elemento multiplicado por la fracción correspondiente al contenido de dicho elemento en el compuesto de estudio.

Los resultados de los cálculos hechos se muestran en la Tabla A.2, donde se evaluaron  $\omega$  desde 0.5° a 1.5°. Los resultados muestran que al aumentar el ángulo  $\omega$  la profundidad de medición aumenta, como se mencionó anteriormente. Para todas las películas de este trabajo se utilizó, principalmente,  $\omega = 1^\circ$ . Para la serie de películas de  $\alpha$ -FeO/S no fue posible determinar el SD como para las otras dos series, debido a que no se conoce la estequiometría del material, sin embargo, por la similitud con las otras dos series de películas se utilizó el mismo ángulo.

Tabla A.2. Profundidad de muestreo para las películas de FeS<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

FeS <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
$\omega$	SD (nm)	$\omega$	SD (nm)
0.5	90.76	0.5	76.01
0.8	145.21	0.8	121.61
1.0	181.51	1.0	152.01
1.5	272.24	1.5	228.00
2.5	454.67	2.5	379.81

### A.2.6. Reflectancia y Transmitancia: Determinación de Propiedades Ópticas ( $\alpha$ y $E_g$ ).

Para estudiar las propiedades ópticas de los materiales se debe tomar en cuenta su estructura, ya que esta define muchos aspectos determinantes relacionados con la interacción con la radiación electromagnética. Las propiedades ópticas de un material semiconductor se determinan generalmente a través del conocimiento de sus constantes ópticas (índice de refracción, coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), brecha de energía prohibida ( $E_g$ ), etc.), las cuales pueden ser obtenidas a partir de medidas experimentales del espectro de reflectancia y transmitancia y, de cálculos teóricos aplicando modelos que toman en cuenta los fenómenos de interferencia observados en los dichos espectros.

La  $E_g$  es la propiedad con la que los materiales semiconductores pueden establecer un vínculo entre sus propiedades ópticas y su estructura. La  $E_g$  se puede estimar por medio de la relación que guarda con el coeficiente de absorción y este a su vez con el coeficiente de extinción que describe los procesos de absorción de la luz en los materiales. Es común que para películas delgadas el cálculo de  $\alpha$  sea dado por la siguiente relación [143,148,149]:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}$$

derivada de la sumatoria de las reflexiones múltiples resultantes cuando se considera que el sistema es una placa, donde R y T son la reflectancia y transmitancia del material en cuestión y d es su espesor. De esta manera, el  $\alpha$  se define como:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right)$$

Ahora, la evaluación de la  $E_g$  se obtiene a través de la relación entre  $\alpha$  y la energía del fotón ( $h\nu$ ):

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

donde A es la constante de proporcionalidad y el valor de  $n$  dependerá del tipo de transición que sufre el electrón cuando adquiere energía suficiente para pasar de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). En la Figura A.6 se representa el diagrama de bandas de un semiconductor con transición directa (a) e indirecta (b), la  $E_g$  es determinada cuando el momento ( $k$ ) es igual a cero. Para materiales con  $E_g$ -directa  $n = \frac{1}{2}$  y las transiciones entre bandas ocurren a un mismo valor de  $k$ , en cambio para  $E_g$ -indirecta  $n = 2$  e involucra la participación de fonones ( $q$ ) para conservar  $k$  [148,169]. El estudio de estas transiciones se hace mediante la teoría de bandas que aplica exclusivamente para materiales cristalinos.

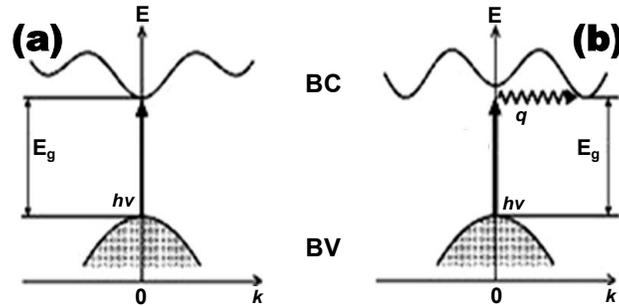


Figura A.6. Diagrama de bandas de un semiconductor con: (a) transición directa y (b) transición indirecta [148].

Para el caso de los materiales amorfos se recurre a modelos diferentes, en este trabajo se utilizó el modelo de Tauc para el estudio de la  $E_g$ . En la Figura A.7 se representa la distribución de estados para un material amorfo donde se muestra que, como consecuencia del desorden estructural en ellos, aparecen colas de banda que se introducen dentro del  $E_g$  ( $E_g$  de movilidad) y corresponden a estados localizados. La relación de Tauc se obtiene a partir de considerar que la parte central en los bordes de las BV y BC son de tipo parabólico por lo que se plantea una relación cuadrática para resolverla y es dada por la siguiente expresión:

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^2$$

El valor de la  $E_g$  de Tauc frecuentemente se confunde con una  $E_g$  de transición indirecta, pero su origen es diferente y corresponde a la brecha de energía del material amorfo ( $E_g$  óptico). Para la obtención del valor de la  $E_g$  de Tauc se efectúa el ajuste en la región lineal al graficar  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $(h\nu)$  [118,149,150].

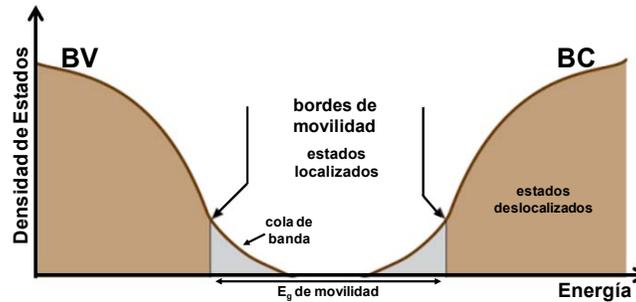


Figura A.7. Esquema de la posible forma de la densidad de estados en un semiconductor amorfo [150].

### A.2.7. Determinación de Propiedades Eléctricas.

**A.2.7.1. Medición de Resistividad con el Método de dos Puntas:** este método determina la resistividad de las muestras cuando se conoce su espesor y este es uniforme. Su funcionamiento consiste en inyectar una corriente mediante una fuente de alimentación entre las puntas del sistema y medir el voltaje generado. De aquí, se grafica la corriente contra el voltaje y se obtiene la resistencia como el inverso de la pendiente en un ajuste de una recta. La resistencia ( $R$ ) se relaciona con la resistividad ( $\rho$ ) por la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{R l d}{w}$$

donde  $l$  es la longitud de los contactos eléctricos,  $d$  el espesor de la película y  $w$  la distancia de separación entre los contactos (Figura A.8). Esta fórmula es válida siempre y cuando se tenga contacto óhmico entre el material y los contactos. Por lo tanto, conociendo la resistencia de la gráfica I-V, el espesor y las dimensiones de la muestra y los contactos se puede determinar la resistividad y, consecuentemente, la conductividad del material semiconductor ( $\sigma = 1/\rho$ ) [143].

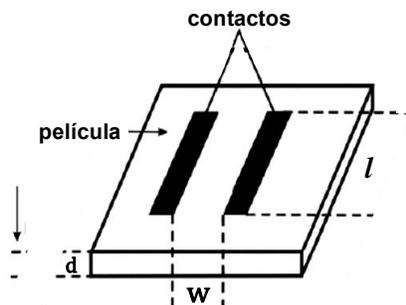


Figura A.8. Arreglo de una película delgada para la medición de resistividad por el método de dos puntas [construcción propia].

**A.2.7.2. Medición de Fotoconductividad (FC):** la fotoconductividad es una propiedad característica de los materiales semiconductores que indica el incremento de la conductividad eléctrica cuando incide iluminación sobre ellos. El estudio de esta propiedad se puede realizar a través de medidas de I-t en oscuridad e iluminación. La variación en el tiempo de la fotocorriente depende significativamente de la presencia de estados asociados a defectos o impurezas (trampas) y de su distribución.

Para medir la fotocorriente de las películas se tomaron mediciones de la corriente generada durante un tiempo determinado manteniendo el voltaje constante (V), se deben considerar proporciones de tiempo no muy prolongadas para no tener efecto de calentamiento de las muestras (dependerá del material, tal vez  $\leq 500$  s) y el voltaje dependerá de la resistividad presentada por los materiales (entre más resistivas se aplica mayor voltaje). Los datos resultantes son tratados con la siguiente expresión:

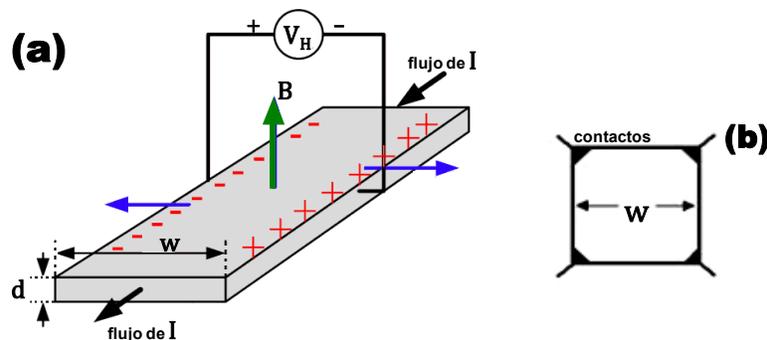
$$\sigma = \frac{w I}{V l d}$$

De esta forma las medidas de la fotocorriente son transformadas en medidas de fotoconductividad y a partir de ahí se genera la gráfica de conductividad en función del tiempo.

**A.2.7.3. Efecto Hall:** si un semiconductor por el que circula una corriente eléctrica  $I$  se somete a la acción de un campo magnético  $B$  perpendicular a la corriente, se origina una separación espacial de las cargas en dirección perpendicular a  $I$  y a  $B$  debido a la acción de la fuerza de Lorentz sobre dichas cargas ( $\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B})$ ). Surge por tanto un campo eléctrico y ello da lugar a la aparición de una diferencia de potencial en la dirección perpendicular a la corriente, llamada Voltaje de Hall ( $V_H$ ) que se define como:

$$V_H = R_H \frac{I \cdot B}{d}$$

donde  $d$  es el espesor de la muestra y  $R_H$  es la constante Hall. El  $V_H$  se genera como consecuencia de la desviación de los portadores de carga hacia un lado del conductor por efecto de la fuerza magnética que experimentan (Figura A.9a) [143,144,148].



**Figura A.9.** (a) Ilustración del principio básico de efecto Hall en un semiconductor tipo- $n$  e (b) ilustración de la configuración de 4 puntas utilizada en las películas estudiadas [148].

El  $R_H$  es determinado experimentalmente por:

$$R_H = \frac{d V_H}{B I}$$

$R_H$  es un parámetro fundamental para la caracterización del material en estudio, por ejemplo, su signo ayuda a determinar el tipo de conductividad del material (si  $R_H$  es positivo quiere decir que los portadores de carga mayoritarios del material son huecos y si es negativo serán electrones). A partir de su definición en función de la densidad de portadores y la movilidad,  $R_H$  se define como:

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

donde  $r$  es el factor de dispersión, cuyo valor frecuentemente es 1 y  $q$  es  $1,602 \times 10^{-19}$  C. Para materiales tipo- $p$  el  $R_H$  se reduce a:  $R_H = 1/qp$  y para tipo- $n$   $R_H = -1/qn$  [148].

Para llevar a cabo las mediciones en este trabajo se utilizó el método de Van der Pauw en configuración de 4 puntas. En la muestra de alrededor  $1 \text{ cm}^2$  se colocan cuatro contactos de plata tal y como se muestra en la Figura A.9b, se hace pasar un flujo de corriente de forma variable entre los contactos y se van midiendo las caídas de voltaje. La sumatoria de estos voltajes da origen al  $V_H$  y a partir de él se calculan los demás parámetros, incluyendo la resistividad a través de la ecuación [148]:

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

que se simplifica dependiendo del tipo de conductividad del semiconductor en:

$$\rho = \frac{1}{qn\mu_n} \quad \text{y} \quad \rho = \frac{1}{qp\mu_p}$$

---

---

## BIBLIOGRAFÍA

1. |E. Nieto, F. Fernández, P. Duran, C. Moure. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 33–5 (1994) 245.
2. |S. M. Pawar, B. S. Pawar, J. H. Kim, Oh-Shim Joo, C. D. Lokhande. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films. *Current Applied Physics*. 11 (2011) 117.
3. |G. Hodes. *Chemical solution deposition of semiconductor films*. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York. (2002).
4. |P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. García, O. L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M. E Rincón. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 52 (1998) 313.
5. |R. S. Mane, C. D. Lokhande. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 65 (2000) 1.
6. |X. H. Xia, J. P. Tu, J. Zhang, X. H. Huang, X. L. Wang, W. K. Zhang, H. Huang. Enhanced electrochromics of nanoporous cobalt oxide thin film prepared by a facile chemical bath deposition. *Electrochemistry Communications*. 10–11 (2008) 1815.
7. |A. Ennaoui, S. Fiechter, Ch. Pettenkofer, N. Alonso-Vante, K. Bükler, M. Bronold, Ch. Höpfner, H. Tributsch. Iron disulfide for solar energy conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 29 (1993) 289.
8. |A. J. Clayton, S. J. C. Irvine, V. Barrioz, W. S. M. Brooks, G. Zoppi, I. Forbes, K. D. Rogers, D. W. Lane, K. Hutchings, S. Roncallo. Metal-organic chemical vapor deposition of ultra-thin photovoltaic devices using a pyrite based p-i-n structure. *Thin Solid Films*. 519 (2011) 7360.
9. |M. A. Khan, Y. M. Kang. Synthesis and processing of strong light absorbent iron pyrite quantum dots in polymer matrix for efficiency enhancement of bulk-heterojunction solar cell. *Materials Letters*. 132 (2014) 273.
10. |A. Kirkeminde, R. Scott, S. Ren. All inorganic iron pyrite nano-heterojunction solar cells. *Nanoscale*. 4 (2012) 7649.

11. |B. Thomas, K. Ellmer, M. Müller, C. Höpfner, S. Fiechter, H. Tributsch. Structural and photoelectrical properties of FeS<sub>2</sub> (pyrite) thin films grown by MOCVD. *J. of Crystal Growth*. 170 (1997) 808.
12. |D. Wan, Y. Wang, B. Wang, C. Ma, H. Sun, L. Wei. Effects of the crystal structure on electrical and optical properties of pyrite FeS<sub>2</sub> films prepared by thermally sulfurizing iron films. *J. of Crystal Growth* 253 (2003) 230.
13. |A. A. Tahir, K. G. U. Wijayantha, S. Saremi-Yarahmadi, M. Mazhar, V. McKee. Nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for photoelectrochemical hydrogen generation. *Chemistry Materials*. 21 (2009) 3763.
14. |P. S. Li, H. Teng. Electrodeposited amorphous iron(III) oxides as anodes for photoelectrolysis of water. *J. of the Chinese Institute of Chemical Engineers*. 38 (2007) 267.
15. |D. K. Bora, A. Braun, E. C. Constable. In rust we trust. Hematite-the prospective inorganic backbone for artificial photosynthesis. *Energy and Environmental Science*. 6 (2013) 407.
16. |J. P. González. Synthesis and characterization of iron oxide thin films for use in electrical devices. Tesis para el grado de Maestro en Ciencia Químicas. Universidad del Estado de San Diego. 2013.
17. |A. P. Singh, A. Mettenbörger, P. Golus, S. Mathur. Photoelectrochemical properties of hematite films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition. *International J. of Hydrogen Energy*. 37 (2012) 13983.
18. |R. D. L. Smith, M. S. Prévot, R. D. Fagan, Z. Zhang, P. A. Sedach, M. K. J. Siu, S. Trudel, C. P. Berlinguette. Photochemical route for accessing amorphous metal oxide materials for water oxidation catalysis. *Science*. 340 (2013) 60.
19. |N. N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. Ed. Butterworth Heinemann, ed. 2°. 1997.
20. |H. Hashimoto, T. Fujii, S. Kohara, H. Asaoka, Y. Kusano, Y. Ikeda, M. Nakanishi, Y. Benino, T. Nanba, J. Takada. Amorphous structure of iron oxide of bacterial origin. *Materials Chemistry and Physics*. 137 (2012) 571.
21. |USGS Mineral Resources Program, U.S. Geological Survey: iron production. Fecha de consulta: Octubre-2014  
Página web:  
[http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron\\_ore/mcs-2014-feore.pdf](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_ore/mcs-2014-feore.pdf)
22. |Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). *La minería en México: serie estadísticas sectoriales*. 2014.
23. |P. Atkins, L. Jones. *Chemical principles: the quest for insight*. Ed. W. H. Freeman and Company, ed. 4°. 2008.

24. |T. L. Brown, H. E. LeMay Jr., B. E. Bursten, C. J. Murphy, P. Woodward. Chemistry: the Central Science. Ed. Pearson Prentice Hall, ed. 11. 2007.
25. |A. Llavona Serrano. Electrodeposición de nanohilos magnéticos: aleaciones de FeNi y óxidos de hierro y de cobalto. Tesis para el grado de Doctor. Universidad Complutense de Madrid. 2012.
26. |Mineralogy Database. Minerals by chemical composition: Fe.  
Fecha de consulta: Junio-2014  
Página web:  
<http://www.webmineral.com/chem/Chem-Fe.shtml#.U1CfM1eYj4Q>
27. |Z. D. Pozun, G. Henkelman. Hybrid density functional theory band structure engineering in hematite. J of Chemical Physics. 134 (2011) 224706.
28. |Imagen: estructura de la hematita.  
Fecha de consulta: Junio-2014  
Página web:  
[http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/Structure/Hematite\\_bond.JPG](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure/Hematite_bond.JPG)
29. |A. M. Jubb, H. C. Allen. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite and magnetite thin films produced by vapor deposition. Applied Materials and Interfaces. 2–10 (2010) 2804.
30. |D. Jerez Delgado. Crecimiento y caracterización de micro y nanoestructuras de óxidos de hierro y estaño. Tesis para el grado de Maestro en Física Aplicada. Universidad Complutense de Madrid. 2012.
31. |G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl. Bulk and surface phases of iron oxides in an oxygen and water atmosphere at low pressure. Physical Chemistry Chemical Physics. 3 (2001)1114.
32. |S. Boumaza, A. Boudjemaa, S. Omeiri, R. Bouarab, A. Bouguelia, M. Trari. Physical and photoelectrochemical characterizations of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: application to photocatalytic oxygen evolution. Solar Energy. 84 (2010) 715.
33. |O. Shekhah. Styrene synthesis: in-situ characterization and reactivity measurements over unpromoted and potassium promoted iron oxide model catalysts. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias. Freie Universität Berlin. 2004.
34. |L. David R. Handbook of Chemistry and Physics. Section 4. Ed. CRC Press, ed. 84<sup>th</sup> (2004).
35. |Holleman-Wiberg. Inorganic Chemistry. Ed. Academic Press. 2001.
36. |J. C. Fernández, D. Moreiras, A. Paniagua. La cristalografía de los disulfuros con la estructura tipo piritita. Trabajos de Geología. 14 (1984) 199.

37. |M. V. Nikolić, S. S. Vujatović, T. Ivetić, K. M. Paraskevopoulos, T. T. Zorba, O. S. Aleksić, V. Blagojević, N. Nikolić, P. M. Nikolić. Optical far infrared properties of FeS<sub>2</sub>. *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*. 4–12 (2010) 2000.
38. |Imagen: mineral de pirita. Wikimedia Commons.  
Fecha de consulta: Junio-2014  
Página web:  
[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pyrite\\_Fools\\_Gold\\_Macro\\_2.JPG](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pyrite_Fools_Gold_Macro_2.JPG)
39. |J. R. Ares Fernández. Mecanismo de formación y tipo de conductividad en películas delgadas de pirita. Tesis para obtener el grado de Doctor. Universidad Autónoma de Madrid. 2002.
40. |F. Alharbi, J. D. Bass, A. Salhi, A. Alyamani, Ho-Cheol Kim, R. D. Miller. Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: alternative to conventional materials. *Renewable Energy*. 36 (2011) 2753.
41. |J. Poortmans, V. Arkhipov. Thin film solar cells fabrication, characterization and applications. Ed. John Wiley & Sons, Ltd. 2006.
42. |P. N. Gadgil. Preparation of iron pyrite films for solar cells by metalorganic chemical vapor deposition. Tesis para el grado de Doctor en filosofía. Simon Fraser University, Burnaby, Canadá. 1990.
43. |K. Ellmer, C. Höpfner. On the stoichiometry of the semiconductor pyrite (FeS<sub>2</sub>). *Philosophical Magazine A*. 75–4 (1997) 1129.
44. |K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi. Thin films materials technology: sputtering of compound materials. Ed. William Andrew-Springer. 2004.
45. |P. M. Martin. Handbook of deposition technologies for films and coatings. Ed. William Andrew-Elsevier, ed. 3°. 2009.
46. |J. J. Licari. Coating materials for electronic applications: polymers, processes, reliability, testing. Ed. William Andrew. 2003
47. |K. Tanaka, K. Shimakawa. Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials. Ed. Springer. 2011.
48. |S. B. Ogale. Thin films and heterostructures for oxide electronics. Ed. Springer. 2005.
49. |K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta. Thin-film solar cells: an overview. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 12–2, 3 (2004) 69.
50. |L. M. Peter. Towards sustainable photovoltaics: the search for new materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 369 (2011) 1840.

51. |M. H. Kumar, N. Mathews, P. P. Boix, K. Nonomura, S. Powar, L. Y. Ming, M. Graetzel, S. G. Mhaisalkar. Decoupling light absorption and charge transport properties in near IR-sensitized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> regenerative cells. *Energy and Environmental Science*. 6 (2013) 3280.
52. |B. Pal, M. Sharon. Preparation of iron oxide thin film by metal organic deposition from Fe(III)-acetylacetonate: a study of photocatalytic properties. *Thin Solid Films*. 379 (2000) 83.
53. |C. Karunakaran, S. Senthilvelan. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-photocatalysis with sunlight and UV light: oxidation of aniline. *Electrochemistry Communications*. 8 (2006) 95.
54. |M. Aronniemi, J. S. Lahtinen. Characterization and gas-sensing behavior of an iron oxide thin film prepared by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*. 516–1 (2008) 6110.
55. |G. Neri, A. Bonavita, S. Galvagno, C. Pace, S. Patanè, A. Arena. Humidity sensing properties of Li-iron oxide based thin films. *Sensors & Actuators B: Chemical*. 73–2, 3 (2001) 89.
56. |B. Tian, J. .wiatowska, V. Maurice, S. Zanna, A. Seyeux, L. H. Klein, P. Marcus. Aging-induced chemical and morphological modifications of thin film iron oxide electrodes for lithium-ion batteries. *Langmuir*. 30 (2014) 3538.
57. |L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernède, M. Addou, M. A. Lamrani, M. Regragui, H. Erguig. Physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*. 253 (2006)1823.
58. |J. J. M. Vequizo, M. Ichimura. Electrodeposition and characterization of  $\gamma$ -FeOOH thin films from oxygen-bubbled aqueous iron sulfate solutions. *Applied Physics Express*. 6–12 (2013) 125501.
59. |N. Özer, F. Tepehan. Optical and electrochemical characteristics of sol-gel deposited iron oxide films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 56 (1999) 141.
60. |J. L. Gunjekar, A. M. More, V. R. Shinde, C. D. Lokhande. Synthesis of nanocrystalline nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) thin films using low temperature modified chemical method. *J. of Alloys and Compounds*. 465 (2008) 468.
61. |H. R. Dizaji, M. Ichimura. Photochemical deposition of FeS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. *Materials Science and Engineering B*. 158 (2009) 26.
62. |S. S. Shinde, A. V. Moholkar, J. H. Kim, K. Y. Rajpure. Structural, morphological, luminescent and electronic properties of sprayed aluminium incorporated iron oxide thin films. *Surface and Coatings Technology*. 205 (2011) 3567.

63. |J. Zhu, T. Yang, L. Mei, H. N. Zhang, X. Z. Yu, Q. H. Li, T. H. Wang. Amorphous thin-iron oxide thin films with 3D reticular porous morphology for lithium-ion batteries. *Crystal Research & Technology*. 48–1 (2013) 51.
64. |K. Yang, S. Kawai, M. Ichimura. Electrochemical deposition of Fe-S-O thin films. *Thin Solid Films*. 573 (2014) 1.
65. |B. Ouertani, J. Ouerfelli, M. Saadoun, B. Bessaïs, H. Ezzaouia, J. C. Bernède. Characterization of FeS<sub>2</sub>-pyrite thin films synthesized by sulphuration of amorphous iron oxide films pre-deposited by spray pyrolysis. *Materials Characterization*. 54 (2005) 431.
66. |R. Morrish, R. Silverstein, C. A. Wolden. Synthesis of stoichiometric FeS<sub>2</sub> through plasma-assisted sulfurization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods. *J. American Chemical Society*. 134 (2012) 17854.
67. |R. D. L. Smith, M. S. Prévot, R. D. Fagan, S. Trudel, C. P. Berlinguette. Water oxidation catalysis: electrocatalytic response to metal stoichiometry in amorphous metal oxide films containing iron, cobalt and nickel. *J. of the American Chemical Society*. 135 (2013) 11580.
68. |M. Santamaria, S. Terracina, Y. Konno, H. Habazaki, F. Di Quarto. Physicochemical characterization and photoelectrochemical analysis of iron oxide films. *J. Solid State Electrochem*. 17 (2013) 3005.
69. |M. F. Al-Kuhaili, M. Saleem, S. M. A. Durrani. Optical properties of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films deposited by the reactive evaporation of iron. *J. of Alloys and Compounds*. 521 (2012) 178.
70. |J. A. Glasscock, P. R. F. Barnes, I. C. Plumb, A. Bendavid, P. J. Martin. Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition. *Thin Solid Films*. 516 (2008) 1716.
71. |B. Pejova, M. Najdoski, I. Grozdanov, A. Isahi. Chemical solution method for fabrication of nanocrystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *J. of Materials Science: Materials in Electronics*. 11 (2000) 405.
72. |R. Morrish, M. Rahman, J. M. Don MacElroy, C. A. Wolden. Activation of hematite nanorod arrays for photoelectrochemical water splitting. *ChemSusChem*. 4–4 (2011) 474.
73. |Y. Liu, Y. X. Yu, Wei-De Zhang. Photoelectrochemical properties of Ni-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by electrodeposition. *Electrochimica Acta*. 59 (2012) 121.
74. |A. A. Akl. Microstructure and electrical properties of iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*. 221 (2004) 319.

75. |A. A. Akl. Optical properties of crystalline and non-crystalline iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*. 233 (2004) 307.
76. |A. A. Akl. Influence of preparation conditions on the dispersion parameters of sprayed iron oxide thin films. *Applied Surface Science*. 256 (2010) 7496.
77. |B. Ouertani, J. Ouerfelli, M. Saadoun, H. Ezzaouia, B. Bessaïs. Characterization of iron oxide thin films prepared from spray pyrolysis of iron trichloride-based aqueous solution. *Thin Solid Films*. 516 (2008) 8584.
78. |A. P. Singh, A. Tripathi, R. Shrivastav, S. Dass, V. R. Satsangi. New benchmark to improve the photoelectrochemical properties of hematite. *Proc. SPIE, Solar Hydrogen and Nanotechnology III*. 7044 (2008) 1.
79. |F. L. Souza, K. P. Lopes, P. A. P. Nascente, E. R. Leite. Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: Application in water splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 93 (2009) 362.
80. |F. Le Formal. On the morphology and interfaces of nanostructured hematite photoanodes for solar-driven water splitting. Tesis para el grado de Doctor en Ciencias. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Lausanne, Suiza. 2011.
81. |L. Vayssieres, C. Sathe, S. M. Butorin, D. K. Shuh, J. Nordgren, J. Guo. One-dimensional quantum-confinement effect in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrafine nanorod arrays. *Advanced Materials, Communications*. 17 (2005) 2320.
82. |B. Meester, L. Reijnen, A. Goossens, J. Schoonman. Synthesis of pyrite (FeS<sub>2</sub>) thin films by low-pressure MOCVD. *Chemical Vapor Deposition*. 6–3 (2000) 121.
83. |D. M. Schleich, H. S. W. Chang. Iron pyrite and iron marcasite thin films prepared by low pressure chemical vapor deposition. *J. of Crystal Growth*. 112 (1991) 737.
84. |D. Lichtenberger, K. Ellmer, R. Schieck, S. Fiechter, H. Tributsch. Structural, optical and electrical properties of polycrystalline iron pyrite layers deposited by reactive d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 246–1, 2 (1994) 6.
85. |Y. Bi, Y. Yuan, C. L. Exstrom, S. A. Darveau, J. Huang. Air stable, photosensitive, phase pure iron pyrite nanocrystal thin films for photovoltaic application. *Nanoletters*. 11 (2011) 4953.
86. |G. Smestad, A. Da Silva, H. Tributsch, S. Fiechter, M. Kunst, N. Meziani, M. Birkholz. Formation of semiconducting iron pyrite by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials*. 18 (1989) 299.
87. |G. Pimenta, W. Kautek. Pyrite film formation by H<sub>2</sub>S reactive annealing of iron. *Thin Solid Films*. 238 (1994) 213.

88. |S. Seefeld, M. Limpinsel, Y. Liu, N. Farhi, A. Weber, Y. Zhang, N. Berry, Y. J. Kwon, C. L. Perkins, J. C. Hemminger, R. Wu, M. Law. Iron pyrite films synthesized from an Fe(acac)<sub>3</sub> ink. *J. American Chemical Society*. 135 (2013) 4412.
89. |L. Y. Huang, L. Meng. Crystallographic behavior of FeS<sub>2</sub> films formed on different substrates. *Materials Chemistry and Physics*. 124 (2010) 413.
90. |C. de las Heras, I. J. Ferrer, C. Sánchez. Temperature dependence of the optical absorption edge of pyrite FeS<sub>2</sub> thin films. *J. Physics: Condensed Matter*. 6 (1994) 10177.
91. |J. Puthussery, S. Seefeld, N. Berry, M. Gibbs, M. Law. Colloidal iron pyrite (FeS<sub>2</sub>) nanocrystal inks for thin-film photovoltaics. *J. American Chemical Society*. 133 (2011) 761.
92. |W. M. B. Roberts, A. L. Walker, A. S. Buchanan. The chemistry of pyrite formation in aqueous solution and its relation to the depositional environment. *Mineral, Deposita (Berl.)*. 4 (1969) 18.
93. |K. Anuar, W. T. Tan, N. Saravanan, S. M. Ho, S. Y. Gwee. Influence of pH values on chemical bath deposited FeS<sub>2</sub> thin films. *The Pacific Journal of Science & Technology*. 10–2 (2009) 801.
94. |P. Prabukanthan, R. J. Soukup, N. J. Ianno, A. Sarkar, Š. Kment, H. Kmentova, C. A. Kamler, C. L. Exstrom, J. Olejníček, S. A. Darveau. Chemical bath deposition (CBD) of iron sulfide thin films for photovoltaic applications, crystallographic and optical properties. *IEEE*. (2010) 002965.
95. |N. Takahashi, T. Sawada, T. Nakamura, Y. Momose. New vapor phase deposition of pyrite thin films using FeCl<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>. *J. of Materials Science Letters*. 19–24 (2000) 2223.
96. |L. Meng, J. P. Tu, M. S. Liu. Evolutions of structure, composition and optical absorption behavior of pyrite films formed by sulfurating iron. *Materials Research Bulletin*. 38 (2003) 941.
97. |Y. Z. Dong, Y. F. Zheng, H. Duan, Y. F. Sun, Y. H. Chen. Formation of pyrite (FeS<sub>2</sub>) thin nano-films by thermal-sulfurating electrodeposition films at different temperature. *Materials Letters*. 59 (2005) 2398.
98. |Y. H. Liu, L. Meng, L. Zhang. Optical and electrical properties of FeS<sub>2</sub> thin films with different thickness prepared by sulfurizing evaporated iron. *Thin Solid Films*. 479 (2005) 83.
99. |M. Grizález, C. Quiñones, G. Gordillo. Cálculo de la constante de Boltzman a partir de medidas de la característica I-V de una celda solar. *Rev. Colomb. de Fís.* 33-2 (2001) 304.

100. |R. Mendoza Pérez. Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico. Tesis para el grado de Doctor en Física de Materiales. ESFM-IPN. D. F., México. 2007.
101. |M. V. Estrella Suárez. Depósito químico de películas delgadas de sulfuro de talio y la formación de compuestos ternarios TlSbS<sub>2</sub>, BiTlS<sub>2</sub>, CuTlS<sub>2</sub>, para aplicación en estructuras fotovoltaicas. Tesis para el grado de Maestro en Ingeniería. CIE-UNAM. Temixco, Morelos. 2002.
102. |W. A. Vallejo Lozada. Desarrollo de materiales fotovoltaicos usados como ventana óptica en celdas solares. Tesis para el grado de Doctor en Ciencias-Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 2011.
103. |Propiedades de Si. EL-CAT Inc.  
Fecha de consulta: Marzo-2015  
Página web: <http://www.el-cat.com/silicon-properties.htm>
104. |M. Kokotov, A. Biller, G. Hodes. Reproducible chemical bath deposition of ZnO by one-step method: the importance of contaminants in nucleation. *Chemistry of Materials*. 20 (2008) 4542.
105. |J. Herrero, M. T. Gutiérrez, C. Guillén, J. M. Doña, M. A. Martínez, A. M. Chaparrón, R. Bayón. Photovoltaic windows by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*. 361–362 (2000) 28.
106. |D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla. Buffer layers in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and modules. *Thin Solid Films*. 480–481 (2005) 99.
107. |A. E. Giblin, R. W. Howarth. Porewater evidence for a dynamic sedimentary iron cycle in salt marshes. *Limnology & Oceanography*. 29–1 (1984) 47.
108. |P. Niesen, M. R. De Guire. Review: deposition of ceramic thin films at low temperatures from aqueous solutions. *J. of Electroceramics*. 6 (2001) 169.
109. |I. C. Estrada Raygoza. Obtención de películas de plata por deposición en baño químico: estudio estructural y morfológico. Tesis para el grado de Maestro en Ciencias. DIPM, UNISON. Hermosillo Sonora. 2004.
110. |C. Velásquez Ordoñez. Síntesis por sol-gel de óxidos metálicos. Tesis para el grado de Doctor en Ciencias. UAM-Iztapalapa. México. 2002.
111. |D. E. J. Talbot, J. D. R. Talbot. *Corrosion Science and Technology*. CRC Press. 1998.
112. |M. Lakshmi. Studies on chemical bath deposited semiconducting copper selenide and iron sulfide thin films useful for photovoltaic applications. Tesis para el grado de Doctor en Filosofía. Cochin University of Science and Technology, Cochin, India. 2001.
113. |G. Hodes. Semiconductor and ceramic nanoparticle films deposited by chemical bath deposition. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 9 (2007) 2181.

114. |V. Balouria, A. Kumar, S. Samanta, A. Singh, A. K. Debnath, A. Mahajan, R. K. Bedi, D. K. Aswal, S. K. Gupta. Nano-crystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for ppm level detection of H<sub>2</sub>S. *Sensors and Actuators B*. 181 (2013) 471.
115. |S. Singh, N. Verma, B. C. Yadav, R. Prakash. A comparative study on surface morphological investigations of ferric oxide for LPG and opto-electronic humidity sensors. *Applied Surface Science*. 258 (2012) 8780.
116. |Y. F. Sun, S. B. Liu, F. L. Meng, J. Y. Liu, Z. Jin, L. T. Kong, J. H. Liu. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors*. 12-3 (2012) 2610.
117. |H. G. Tompkins *et al.* Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide. Ed. Wiley-Interscience. 1999.
118. |J. Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*. 3-1 (1968) 37.
119. |C. Xia, Y. Jia, M. Tao, Q. Zhang. Tuning the band gap of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by sulfur doping. *Physics Letters A*. 377 (2013) 1943.
120. |T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Applied Physics Letters*. 81-3 (2002) 454.
121. |P. M. Kulal, D. P. Dubal, C. D. Lokhande, V. J. Fulari. Chemical synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (2011) 2567.
122. |B. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. Ed. Wiley. 2004.
123. |S. Karuppuchamy, J. M. Jeong. Synthesis of nano-particles of TiO<sub>2</sub> by simple aqueous route. *J. Oleo Science*. 55 (2006) 263.
124. |X. H. Xia, J. P. Tu, J. Zhang, X. L. Wang, W. K. Zhang, H. Huang. Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 92 (2008) 628.
125. |B. Malinowska, M. Rakib, G. Durand. Analytical characterization of cadmium cyanamide in CdS thin films and bulk precipitates produced from CBD process in pilot plant. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 86 (2005) 399.
126. |V. Singh, P. Chauhan. Structural and optical characterization of CdS nanoparticles prepared by chemical precipitation method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 70 (2009) 1074.
127. |H. Duan, Y. F. Zheng, Y. Z. Dong, X. G. Zhang, Y. F. Sun. Pyrite (FeS<sub>2</sub>) films prepared via sol-gel hydrothermal method combined with electrophoretic deposition (EPD). *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 1861.

128. |R. Murillo Vallejo. Caracterización e identificación de pigmentos colorantes de óxidos de hierro por medio de espectroscopía infrarroja por transmisión y reflectancia difusa y espectroscopía Mössbauer. Tesis para el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales. IIM-UNAM. D. F., México. 2001.
129. |B. D. Cullity. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts. 1978.
130. |G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, J. Hafner. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. *Physical Review B*. 69 (2004) 165107.
131. |H. P. Klug, L. E. Alexander. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2<sup>o</sup> edición. Ed. Wiley & Sons. New York. 1974.
132. |J. A. Montes de Oca, J. A. Galaviz, J. R. Vargas García, Y. LePetitcorps, J. P. Manaud. Concepción y preparación de un recubrimiento protector en forma de película compuesto a base de carburo de titanio. *Rev. Mex. De Física*. 53-5 (2007) 386.
133. |B. Gilbert, C. Frandsen, E. R. Maxey, D. M. Sherman. Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy. *Physical Review B*. 79 (2009) 035108.
134. |A. R. Lennie, D. J. Vaughan. Kinetics of the marcasite-pyrite transformation: an infrared spectroscopic study. *American Mineralogist*. 77 (1992) 1166.
135. |P. A. Estep, J. J. Kovach, C. Karr Jr., E. E. Childers, A. L. Hiser. Characterization of iron minerals in coal by low-frequency infrared spectroscopy. *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr.* 13-1 (1969) 18.
136. |G. Smestad, A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Tributsch, W. K. Hofmann, M. Birkholz. Photoactive thin film semiconducting iron pyrite prepared by sulfurization of iron oxides. *Solar Energy Materials*. 20 (1990) 149.
137. |J. R. Ares, A. Pascual, I. J. Ferrer, C. Sánchez. Grain and crystallite size in polycrystalline pyrite thin films. *Thin Solid Films*. 480–481(2005) 477.
138. |R. Sun, M. K. Y. Chan, G. Ceder. First-principles electronic structure and relative stability of pyrite and marcasite: implications for photovoltaic performance. *Physical Review B*. 83 (2011) 235311.
139. |A. Gomes, J. R. Ares, I. J. Ferrer, M. I. da Silva Pereira, C. Sánchez. Formation of n-type pyrite films from electrodeposited iron sulphides: effect of annealing temperature. *Materials Research Bulletin*. 38 (2003) 1123.
140. |N. Berry, M. Cheng, C. L. Perkins, M. Limpinsel, J. C. Hemminger, M. Law. Atmospheric-pressure chemical vapor deposition of iron pyrite thin films. *Advanced Energy Materials*. 2 (2012) 1124.

141. |D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch. Fundamentals of Analytical Chemistry. 8<sup>va</sup> edition. Ed. Thomson. 2004.
142. |I. Puigdomenech. Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology (KTH) SE-100 44 Stockholm, Sweden.
143. |D. K. Schroder. Semiconductor material and device characterization. 3<sup>th</sup> edition. Ed. Wiley-Interscience. 2006.
144. |E. N. Kaufmann. Characterization of materials. Vol. 1. Ed. Wiley-Interscience. 2003.
145. |M. Ohring. Materials science of thin films: deposition & structure. 2<sup>nd</sup> edition. Ed. Academic Press. 2002.
146. |E. Bontempi, P. Colombi, L. E. Depero, L. Cartechini, F. Presciutti, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti. Glancing-incident X-ray diffraction of Ag nanoparticles in gold lustre decoration of Italian renaissance pottery. Applied Physics A. 83 (2006) 543.
147. |P. Colombi, P. Zanola, E. Bontempi, R. Roberti, M. Gelfi, L. E. Depero. Glancing-incident X-ray diffraction for depth profiling of polycrystalline layers. J. Applied Crystallography. 39–2 (2006) 176.
148. |S. M. Sze, K. K. Ng. Physics of semiconductor devices. 3<sup>rd</sup> edition. Ed. Wiley-Interscience. 2007.
149. |O. Stenzel. The physics of thin film optical spectra: an introduction. Ed. Springer. 2005.
150. |S. Kasap, H. Ruda. Handbook of electronic and photonic materials. Ed. Springer. 2006.



---

---

## Viaje a Ítaca

*Cuando emprendas tú viaje a Ítaca  
píde que el camino sea largo,  
lleno de aventuras, lleno de experiencias,  
rico en conocimiento.*

*No temas a los lestrigones ni a los cíclopes  
ni al airado Poseidón.  
Si tu pensar es elevado,  
si selecta es la emoción que toca tu espíritu y tu cuerpo,  
no esperes hallar a tales seres en tu camino.  
Solo es tu alma quien los podrá poner ante tí.*

*Sin temor, píde que el camino sea largo.  
Que muchas sean las mañanas de verano  
en que con placer, felizmente,  
arribes a bahías nunca vistas;  
Detente en los emporios  
y adquiere hermosas mercancías,  
nácar y coral, ámbar y ébano  
y toda suerte de perfumes deliciosos y diversos.  
Ve a muchas ciudades a muchos lugares  
y con avidez aprende, aprende de sus sabios,  
de todos los detalles.*

*Pero eso sí, ten siempre a Ítaca en tu mente,  
llegar allí es tu meta.  
Más no apresures nunca el viaje,  
mejor que se extienda por largos años.  
Y así, viejo ya, arribar en la isla,  
enriquecido de cuanto ganaste en el camino,  
sin esperar a que Ítaca te enriquezca.*

*Ítaca te brindó tan hermoso viaje,  
sin ella no habrías emprendido el camino.  
Incluso, aunque la halles pobre, Ítaca nunca te habrá engañado.  
Y entonces, al final, así sabio como te has vuelto, rico en saber, en vida,  
por fin entenderás ya, qué significan las Ítacas.*

