



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE GA(III) CON LIGANTES TIPO PNC, COMO
PRECURSORES DE UNA SOLA FUENTE DE MATERIALES.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. VÍCTOR FLORES ROMERO

DRA. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx Junio 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado Asignado

Presidente	Raymundo Cea Olivares	Instituto de Química, UNAM.
Vocal	Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández	UAEM, Morelos
Vocal	Dra. Margarita Rivera Hernández	Instituto de Física, UNAM
Vocal	Dra. Maria del Carmen Virginia Ortega Alfaro	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Secretario	Dr. Alfonso Ramón García Márquez	Facultad de Química, UNAM

Sitio donde se realizó el trabajo de tesis: Laboratorio 2-8, edificio A, Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM.

Sustentante: Q. Víctor Flores Romero

Tutor: Dra. Verónica García Montalvo

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química e Instituto de Química por mi formación académica.

A CONACYT por la beca otorgada para la realización de estudios de posgrado, con. No de becario 596734.

A la UNAM-DGAPA por los fondos otorgados del proyecto PAPIIT “Nuevos compuestos metálicos como precursores para la síntesis de materiales nanoestructurados y compuestos luminiscentes” IN210717.

Al posgrado en Ciencias Químicas de la UNAM, por el apoyo económico para asistir al “International Conference on Polymer and Advance Materials POLYMAT-2017”, en Huatulco, México.

A la Dra. Verónica García Montalvo por su apoyo y asesoría en el desarrollo de este proyecto.

Al jurado asignado por la Coordinación del Posgrado formado por el Dr. Raymundo Cea Olivares, el Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández, el Dr. Alfonso Ramón García Márquez, la Dra. Margarita Rivera Hernández y a la Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro.

A los investigadores y técnicos del Instituto de Química/ CCIQS de la UNAM:

Dr. Jorge Peón Peralta y a sus alumnos por su asesoría tanto en el manejo de sus equipos de espectroscopía UV-Vis.

Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya (IR)

Dra. Marisol Reyes Lezama, M. en C. Everardo Tapia Mendoza y M. en C. Mayra León Santiago (IR-microATR)

Quím. María de la Paz Orta Pérez (IR y análisis elemental)

Dr. Francisco Javier Pérez Flores y Dra. María del Carmen García González (masas IE, DART)

M. en C. Héctor Ríos Olivares, M. en C. Elizabeth Huerta Salazar y Quím. María de los Ángeles Peña González (RMN)

M. en C. Alejandra Núñez Pineda (ATG) y Dr. Uvaldo Hernández Balderas (R-X polvos) del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.

Ing. Gladys Edith Cortés Romero, Ing. María Magdalena Aguilar Araiza y José David Vázquez Cuevas (computo)

M. en I. Maricruz López López (Disolventes y Residuos)

Lic. Sandra Guadalupe Rosas Poblano (Biblioteca)

A Investigadores y técnicos del Cinvestav Unidad Querétaro:

Dr. Omar Jiménez Sandoval y Sergio Jiménez Sandoval (Raman y fotoluminiscencia en estado sólido)

Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo (Raman y fotoluminiscencia en estado sólido)

Q. A. Martín Adelaido Hernández Landaverde (Difracción de rayos X de ángulo rasante)

A Investigadores y técnicos del Instituto de Física de la UNAM:

Dra. Margarita Rivera Hernández (Microscopía)

Dr. Carlos R. Magaña Zabala y M. en C. R. D. Jaqueline Cañetas Ortega (MBE)

M en C. Manuel Aguilar Franco (programas computacionales)

Diego Armando Quiterio Vargas (preparación de muestras).

A Investigadores y técnicos del Centro de Investigaciones Químicas de la UAEM:

Dr. Miguel Muñoz Hernández (Difracción R-X),

Dr. Nazario López Cruz y Dra. Judith Caballero Jiménez (Entrenamiento en caja de guantes)

EVENTO ACADÉMICO

Los resultados de este trabajo fueron presentados en:

International Conference on Polymer and Advance Materials POLYMAT-2017, “Ga (III) complexes with PNC ligands, as single source precursors for materials synthesis”. Poster Session. Huatulco, México, Octubre 2017.

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de cuatro ligantes tipo PNC y los correspondientes compuestos de coordinación con fórmula general $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10})]$ X= Se, S, Y= O, S. Así como la obtención (mejor formación, síntesis, etc) y análisis de las películas delgadas obtenidas a partir de estos precursores.

La formación de los compuestos de coordinación $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10})]$ se comprobó por espectroscopia RMN multielemental de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$, IR, análisis elemental y espectrometría de masas. Adicionalmente, se obtuvieron cristales para su análisis por difracción de rayos X de monocristal en el caso de los compuestos $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10})$ y $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10})$. Ambos presentan una geometría tetraédrica distorsionada alrededor del galio, así como una conformación de bote distorsionado para el metalacilo de seis miembros formado.

El análisis termogravimétrico comprobó la descomposición de los precursores unimoleculares en un sólo paso. El residuo final obtenido es mayor al esperado para todos los compuestos en aproximadamente un 12% tomando en cuenta la formación de Ga_2X_3 , X = Se, S.

La síntesis de películas delgadas se llevó a cabo a través de la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por aerosol, utilizando los cuatro precursores. La caracterización por las técnicas de microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de energía dispersiva (EED), difracción de rayos X de ángulo rasante, espectroscopía UV-Vis, fotoluminiscencia y ATR permitieron observar en cada caso la morfología, composición, la fase cristalina presente y las propiedades ópticas de las películas. A partir de los 4 precursores propuestos, se pudieron obtener películas delgadas nanoestructuradas de los sulfuros y selenuros correspondientes, Ga_2S_3 o Ga_2Se_3 .

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo general	2
1.2 Objetivos específicos	2
1.3 Hipótesis	2
2. ANTECEDENTES.	3
2.1 Materiales nanoestructurados	3
2.2 Confinamiento cuántico	4
2.3 Películas delgadas	6
2.3.1 Síntesis de películas	7
2.4 Depósito químico en fase vapor	8
2.4.1 Métodos de crecimiento de DQV	12
2.5 Precursores unimoleculares	14
2.6 Películas delgadas de calcogenuros de galio a partir de precursores unimoleculares	15
2.7 Ligantes tipo PNC	19
2.7.1 Síntesis de ligantes tipo PNC	21
2.8 Semiconductores	22
2.8.1 Elementos semiconductores	23
2.8.2 Compuestos semiconductores binarios.	24
2.8.3 Compuestos semiconductores multicomponentes.	24
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	25
3.1 Síntesis y caracterización de los ligantes con fórmula general $i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$ X= Se, S, Y= O, S .	25
3.2 Síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación con fórmula general $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(i\text{-Pr}_2(\text{X})\text{NC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10})]$ X= Se,S, Y= O, S.	41
3.3 Síntesis y caracterización de películas delgadas de calcogenuros de galio (III)	60

4. CONCLUSIONES	77
5. SECCIÓN EXPERIMENTAL	78
6. REFERENCIAS	86
ANEXOS	

ABREVIATURAS

Å	Ångstrom
ADTR	Análisis Directo en Tiempo Real
ATG	Análisis Termogravimétrico
Bu	Butilo
CDB	Calorimetría Diferencial de Barrido
cm ⁻¹	Número de onda
DQV	Depósito Químico en fase Vapor
DQV-AA	Depósito Químico en fase Vapor Asistido por Aerosol
DQV-BP	Depósito Químico en fase Vapor a Baja Presión
DQV-C	Depósito Químico en fase Vapor por Combustión
DQV-IDL	Depósito Químico en fase Vapor por Inyección Directa de Líquido
DQV-ML	Depósito Químico en fase Vapor Mejorada por Laser
DQV-PA	Depósito Químico en fase Vapor a Presión Atmosférica
DQVMO-BP	Depósito Químico en fase Vapor Mediante procesos Organometálicos a Baja Presión
dsep	Doble de septuplete
dd	Doble de dobles
e ⁻	Electrones
eV	Electronvolts
Eg	Brecha energética
EED	Espesctroscopía de Energía Dispersiva
Et	Etilo
Hz	Hertz
Hex	Hexilo
IE	Impacto Electrónico
IR	Infrarrojo

<i>i</i> -Pr	Isopropilo
JPCDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
m	Multiplete
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
Me	Metilo
MHz	Mega Hertz
nm	Nanómetro
ppm	Partes por millón
Ph	Fenilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete
t	Triplete
tBu	Terbutilo
UV	Ultravioleta
μm	Micrómetros
τ	Tamaño de partícula
θ	Ángulo de Bragg
λ	Longitud de onda

1. INTRODUCCIÓN.

En la última década ha incrementado el interés por la construcción de materiales del tipo M_2X_3 debido a sus posibles aplicaciones como interruptores, celdas fotovoltaicas, LEDs y propiedades ópticas no lineales.¹ El Ga_2S_3 es un semiconductor, de brecha energética directa (3.4 eV) y tiene diversas aplicaciones en electrónica, dispositivos optoelectrónicos, así como celdas solares.² Mientras su análogo de selenio Ga_2Se_3 es un material semiconductor con una brecha energética entre (1.8–2.6 eV), que puede tener aplicaciones en dispositivos óptico/electrónicos y diodos de emisión de luz en combinación con GaP³.

Estos materiales tienen propiedades físicas y químicas que cambian cuando se alcanza un tamaño de partícula dentro del nivel nanométrico (1 a 100 nm). Existen diversos métodos de síntesis que permiten la obtención de materiales nanoestructurados, el depósito químico en fase vapor con ayuda de precursores unimoleculares o de una sola fuente, han mostrado ser un método eficiente para obtener materiales dentro de la nano-escala.⁴

El presente trabajo está dividido en cinco secciones, en la primera de ellas se plantean los objetivos de este proyecto, en la segunda se hace referencia a los antecedentes, donde se abordan diversos temas como materiales nanoestructurados, síntesis de películas delgadas mediante depósito químico en fase vapor, el uso de precursores unimoleculares para la formación de materiales, las propiedades de los ligantes a utilizar, etc, en la tercera sección se presentan los resultados obtenidos y la interpretación de los mismos, esta fue dividida en tres partes, la primera asociada a los ligantes, la segunda referente a los compuestos de coordinación y la última a las películas delgadas obtenidas, en la cuarta sección se presentan las conclusiones de este trabajo, finalmente la quinta sección consta de la metodología empleada para llevar a cabo el proyecto, con las especificaciones de cada síntesis realizada.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo General

Llevar a cabo la síntesis de precursores unimoleculares con fórmula general $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10})]$ X= Se, S, Y= O, S, que conduzcan a la obtención de películas delgadas nanoestructuradas de Ga_2S_3 y Ga_2Se_3 , a través del método depósito químico en fase vapor asistido por aerosol.

1.1.2 Objetivos específicos

- Síntesis y caracterización de ligantes inorgánicos del tipo PNC con fórmula $(i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10})$ X= Se, S, Y= O, S.
- Síntesis y caracterización de compuestos de Ga(III) con fórmula general $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10})]$ X= Se, S, Y= O, S.
- Estudiar la viabilidad de estos compuestos como precursores de una sola fuente.
- Síntesis de películas delgadas nanoestructuradas de calcogenuros de galio a partir de los precursores moleculares sintetizados.

1.2 HIPÓTESIS

Los compuestos sintetizados con fórmula $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10})]$ con X= Se, S, Y= O, S, que tienen un enlace preformado Ga-X y Ga-Y, servirán como precursores unimoleculares para la obtención de calcogenuros de galio del tipo Ga_2X_3 cuando X=Y o X \neq Y, siempre que el átomo donador X se encuentre unido al fósforo y corresponda al calcógeno más pesado.

2. ANTECEDENTES

2.1 Materiales nanoestructurados

Los materiales nanoestructurados son sólidos, en su mayoría cristalinos, con un tamaño de partícula de 1 a 100 nanómetros. Estos materiales pueden ser clasificados con base en su composición química (tabla 1), así como en la forma estructural de sus constituyentes (tabla 2).⁵

Tabla 1.- Clasificación de materiales nanoestructurados con base en su composición.

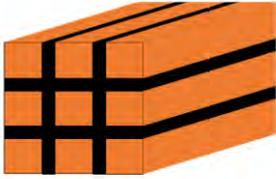
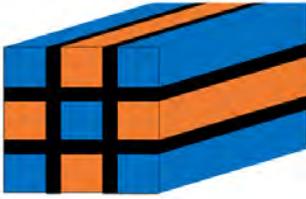
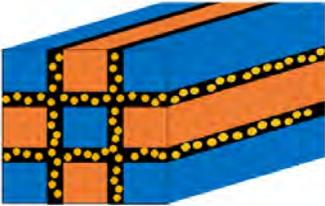
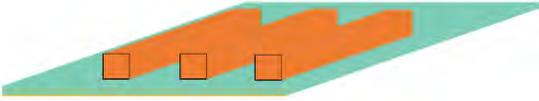
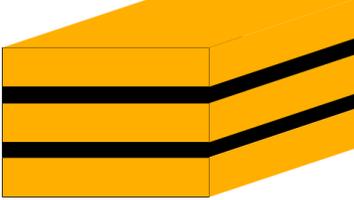
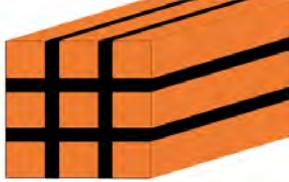
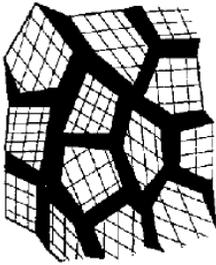
<p>Familia 1. Todos los cristales y regiones interfaciales tienen la misma composición química.</p> 	<p>Familia 2 Existen cristales con diferente composición química</p> 
<p>Familia 3. La composición química varía, esencialmente, entre las estructuras cristalinas y las regiones interfaciales.</p> 	<p>Familia 4. Cristales dispersados en una matriz cuya composición química es distinta.</p> 

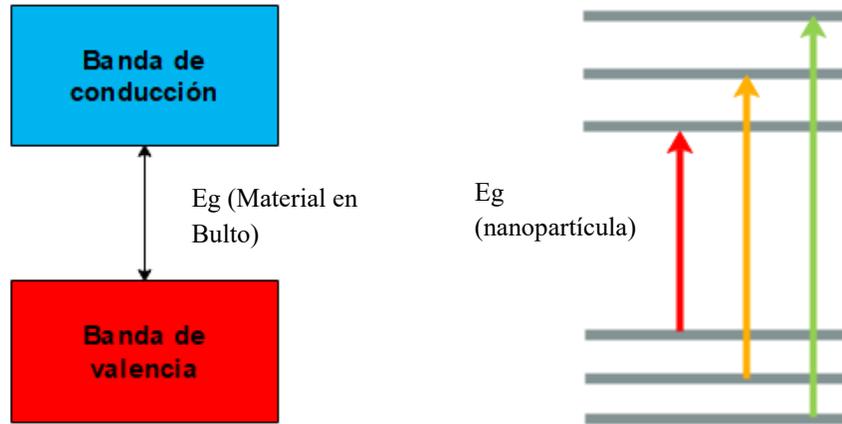
Tabla 2.- Clasificación de materiales nanoestructurados con base en su forma estructural

<p>Forma de capa</p> 	<p>Forma de Varilla</p> 
<p>Cristales equiaxiales⁵</p> 	

La importancia de los materiales nanoestructurados radica en las distintas propiedades que estos adquieren debido al tamaño de partícula. Los factores que influyen en estas propiedades son, la mayor área superficial, la forma del material o nanopartícula y el denominado confinamiento cuántico.

2.2 Confinamiento cuántico

El comportamiento de los materiales con dimensiones en el rango de los nanómetros está regido por las leyes de la mecánica cuántica. El confinamiento cuántico es un efecto que puede ser observado cuando el diámetro de una partícula es igual en orden de magnitud a la longitud de onda de la función de onda de un electrón, como consecuencia los electrones ajustan su energía, dando como resultado un incremento de las transiciones energéticas en el sistema. En un material en bulto se tienen bandas energéticas continuas, conforme el tamaño de partícula disminuye y el confinamiento cuántico aumenta estas bandas se vuelven discretas, semejantes a niveles de energía atómicos o moleculares⁶ (esquema 1).



Esquema 1.- Diferencia de la brecha energética (E_g) entre los niveles de energía de un material volumétrico y un sistema nanoestructurado.

Con base en la dirección (x , y , z) del confinamiento, este puede ser clasificado en tres categorías (Tabla 3).

Tabla 3.- Clasificación del confinamiento cuántico

Estructura	Confinamiento cuántico	Grados de libertad (Dimensiones libres)
Material Volumétrico	0	3
Pozo cuántico / Películas delgadas	1	2
Nanocables	2	1
Puntos cuánticos / nanocristales	3	0

En los puntos cuánticos los electrones (e^-) están confinados en las tres dimensiones, por lo cual exhiben un espectro discreto de energía atómica. En un nanocable son dos las dimensiones donde se encuentran confinados los e^- , mientras que en un pozo cuántico o películas delgadas los portadores de carga, ya sean electrones o huecos, son confinados a moverse en un plano bidimensional. A medida que el confinamiento aumenta, se pueden encontrar niveles de energía más discretos⁶ (figura 1).

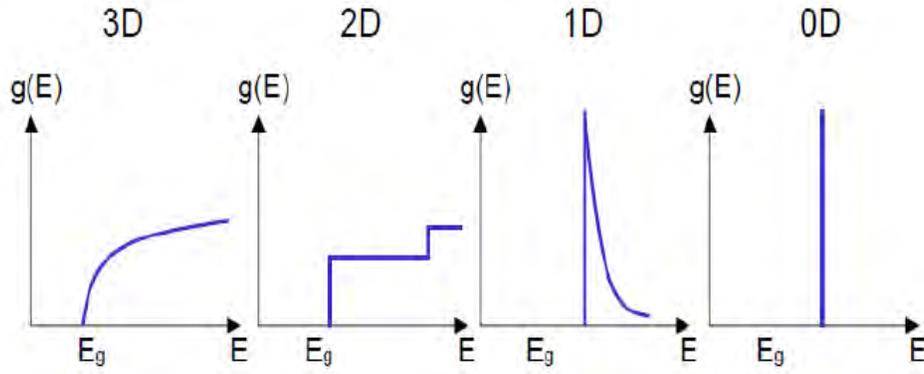


Figura 1.- Brecha energética (E_g) en función del confinamiento cuántico.⁶

2.3 Películas delgadas.

De manera general, se le denomina película delgada a una capa de material sólido con espesores de algunos Å hasta $10\ \mu\text{m}$, y pueden dividirse en 3 categorías, ultra delgada, delgada y gruesas, con espesores de $50\text{-}100\ \text{Å}$, $100\text{-}1000\ \text{Å}$ y $1000\ \text{Å} - 10\ \mu\text{m}$, respectivamente. Una película delgada ideal será un material sólido, homogéneo contenido dentro de dos planos paralelos y extendido infinitamente en dos direcciones y restringido a lo largo de una tercera dirección perpendicular al plano formado por las dos primeras⁷ (figura 2).

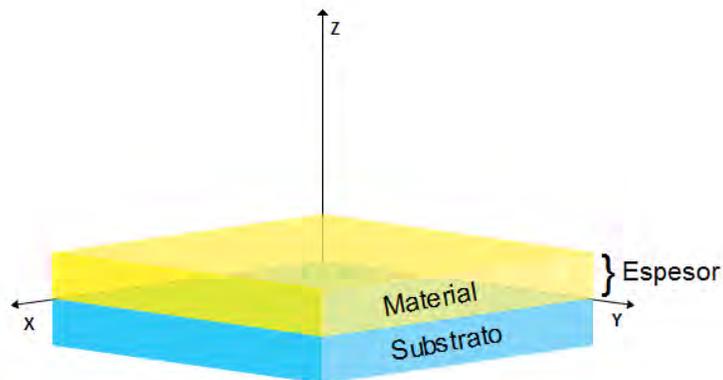


Figura 2.- Representación de una película delgada.

2.3.1 Síntesis de películas delgadas

En la literatura existen diversas técnicas para la síntesis de películas delgadas y pueden ser clasificadas de manera general en los siguientes grupos.⁸

•Métodos por evaporación.

-Evaporación por haz de electrones.

Método convencional por evaporación a vacío

Crecimiento epitaxial por haces moleculares

•Procesos de descarga luminiscente.

-Pulverización catódica :

Pulverización catódica de magnetrón

Pulverización catódica de diodo

Depósito por haz de iones

Depósito por haz de cluster

-Procesos por plasma :

Oxidación de plasma

Anodización de plasma

Reducción de plasma

Polimerización de plasma

•Procesos químicos en fase líquida o disolución.

-Electro procesos :

Anodización electrolítica

Galvanoplastia

Recubrimiento electrolítico

-Sol-gel

-Técnicas mecánicas :

Pirólisis por pulverización

Técnicas de giro

-Auto ensamblaje inducido por evaporación

•Procesos químicos en fase gas.

-Termoformado :

Oxidación térmica

Nitruración térmica

Depósito químico en fase vapor

*A continuación se mencionaran las características principales de este método, así como sus variantes.

2.4 Depósito químico en fase vapor.

El depósito químico en fase vapor (DQV) es un proceso donde en un horno a determinada temperatura, se lleva a cabo una reacción química entre un compuesto, usualmente volátil, con algún gas o gases, cuya finalidad es la síntesis y depósito de un material sobre un sólido no volátil denominado sustrato⁹ (figura 3).

Este método tiene muchas ventajas para la formación de películas delgadas, una de las principales radica en que el depósito es homogéneo, tal que el espesor es parejo desde las paredes laterales hasta el centro de la película, otra ventaja del DQV consta en la variedad de materiales que pueden ser depositados con alta pureza y que no se necesita un alto vacío para la utilización de esta técnica, contrario al depósito físico en fase vapor. Sin embargo, este método químico presenta desventajas importantes, la primera de ellas está asociada a las propiedades del precursor a utilizar, éste tiene que ser volátil a temperatura ambiente; muchos precursores son tóxicos, explosivos o corrosivos; algunos de estos compuestos pueden implicar el uso de reactivos muy caros para su producción. Una segunda desventaja está implicada en el uso de altas temperaturas, esto genera una restricción en el tipo de sustratos que se puede utilizar, ya que cada material presenta un coeficiente de expansión distinto, el cual puede causar inestabilidad mecánica en las películas a formar.¹⁰

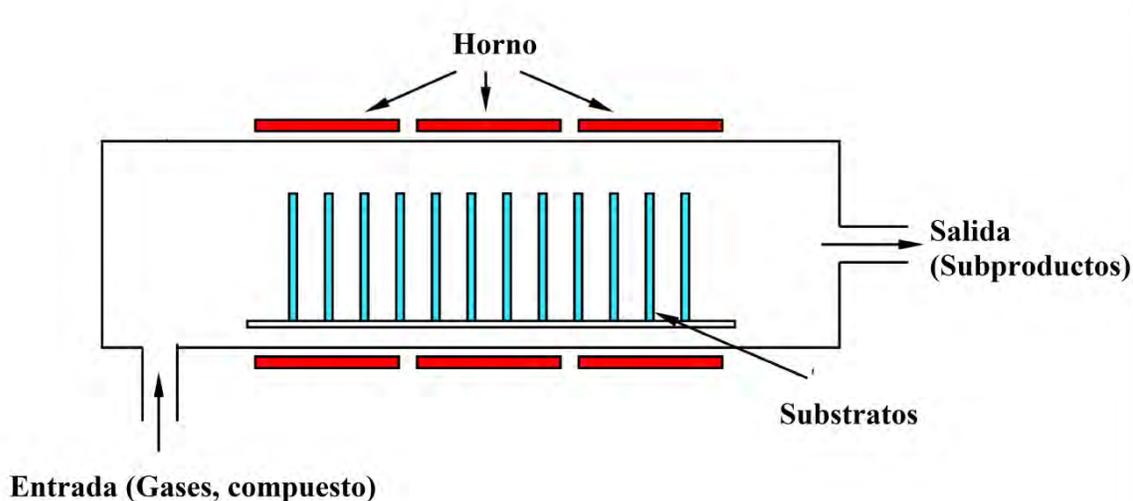


Figura 3.- Representación del sistema DQV convencional.¹¹

En un proceso llevado a cabo por DQV ocurren los siguientes pasos fundamentales:⁹

- 1.- Transporte por convección y difusión de los reactivos, de la entrada de gas acarreador a la zona de reacción.
- 2.- Reacciones químicas en fase gas con la finalidad de producir nuevas sustancias reactivas y subproductos.
- 3.- Transporte de las sustancias reactivas iniciales y sus productos a la superficie del substrato.
- 4.- Adsorción química o física y difusión de las especies sobre la superficie del substrato.
- 5.- Reacciones heterogéneas catalizada por la superficie llevando a la formación de la película.
- 6.- Desorción de subproductos volátiles de la superficie.
- 7.- Transporte por convección y difusión de los subproductos fuera de la zona de reacción.

Lo anterior es representado en la siguiente figura.

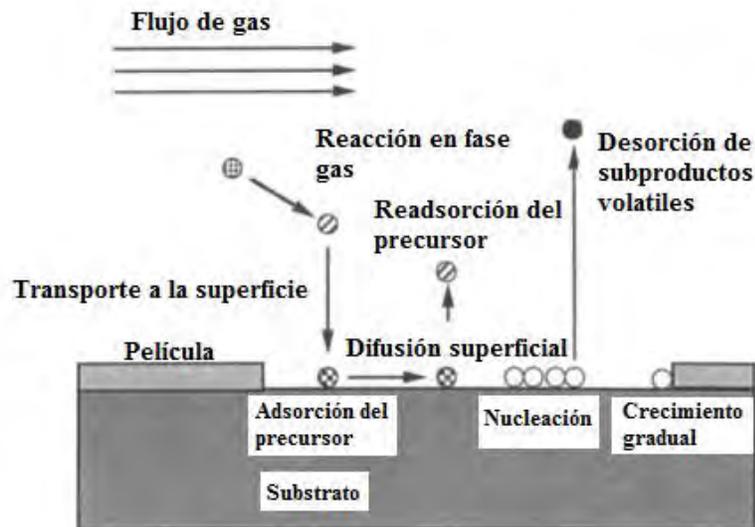


Figura 4.- Etapas del proceso DQV.⁹

Los precursores unimoleculares utilizados para DQV pueden ser clasificados en tres tipos:

-Precusores inorgánicos, no contienen carbono.

-Precusores metal-orgánicos, aquellos que contienen un ligante orgánico, pero no poseen enlace metal-carbono

-Precusores organometálicos, estos están constituidos por ligantes orgánicos y presentan enlaces metal-carbono.

Características principales que debe tener un precursor para ser utilizado por DQV⁹

Para ser considerado un buen precursor se sugiere que contenga las siguientes propiedades:

- El precursor debe presentar buena volatilidad, que permitirá un trasporte sencillo hacia el reactor principal. Compuestos líquidos son preferidos sobre los sólidos.
- El precursor tiene que ser térmicamente estable durante su evaporación y transporte hacia la zona de reacción, donde finalmente descompone.
- La descomposición debe ser limpia, esto para evitar que la película contenga impurezas.

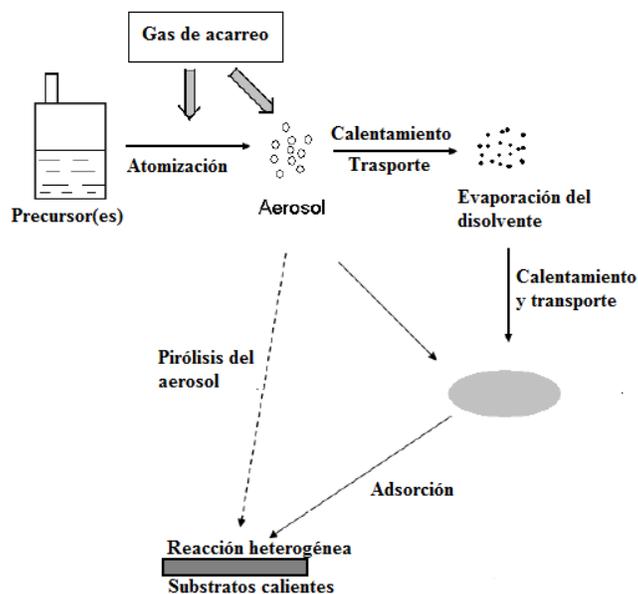
El método DQV presenta variantes que permiten el uso de compuestos no volátiles, así como el ahorro de energía que se requiere para el método convencional. Algunas de estas variaciones se describen en la tabla 4.

Tabla 4.- Métodos de depósito químico en fase vapor.

Método (Abreviatura)	Nombre	Características principales
DQV-PA	Depósito químico en fase vapor a presión atmosférica.	Método convencional descrito previamente.
DQV-BP	Depósito químico en fase vapor a baja presión.	A diferencia del método convencional se utiliza presión reducida. Esto con la finalidad de disminuir reacciones en fase gas no deseadas.

DQV-IDL	Depósito químico en fase vapor por inyección directa de líquido.	En esta variación el precursor ya sea líquido o sólido, se disuelve en algún disolvente. La mezcla es inyectada a través de un evaporador, donde es llevada al reactor con ayuda de un gas de arrastre. Usualmente a presión reducida.
DQV-C	Depósito químico en fase vapor por combustión	En esta técnica el precursor se disuelve en un disolvente orgánico, la mezcla es atomizada y posteriormente se realiza una combustión. Esto permite que el precursor forme el material deseado sobre los sustratos
DQV-ML	Depósito químico en fase vapor mejorada por laser	Mediante esta variante con ayuda de un láser se irradian puntos específicos sobre el sustrato. Con ello se obtienen cambios respecto a los sitios en los cuales no hubo presencia de luz durante la descomposición del precursor.
DQV-AA	Depósito químico en fase vapor asistida por aerosol	Se realiza una descripción en la parte de abajo

El depósito químico en fase vapor asistido por aerosol (DQV-AA) involucra la atomización de la disolución de un precursor generando un aerosol, el cual es acarreado al horno donde ocurre la reacción para la formación de los productos deseados (esquema 2). Como una variante del método convencional, ésta posibilita el uso de precursores no volátiles, permite un rango más amplio de depósito debido a la mayor cantidad de transporte de masa y simplifica la síntesis de productos multicomponentes.¹²



Esquema 2.- Representación esquemática de los procesos que ocurren en el método DQV-AA.¹²

2.4.1 Modos de crecimiento en DQV

Los átomos que se incorporan a la superficie del sustrato pueden agruparse de maneras diferentes, creando formas distintas de crecimiento. El crecimiento se localiza preferentemente a lo largo de los defectos de la superficie, tales como huecos y zonas elevadas. En la literatura se encuentran principalmente tres formas de crecimiento:

a) Crecimiento Volmer-Weber o en islas.

Este ocurre cuando la afinidad entre las partículas depositadas es mayor entre ellas que con el substrato. Esto produce la formación de islas que eventualmente coalescen para formar una película homogénea.

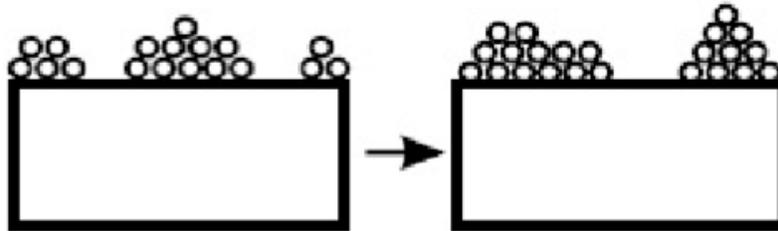


Figura 5.- Representación del crecimiento Volmer-Weber.⁹

b) Crecimiento Franck-van der Merwe o en capas.

Contrario al crecimiento Volmer-Weber, la afinidad entre las partículas depositadas y el substrato son muy similares, dando como resultado un crecimiento subsecuente en mono capas.

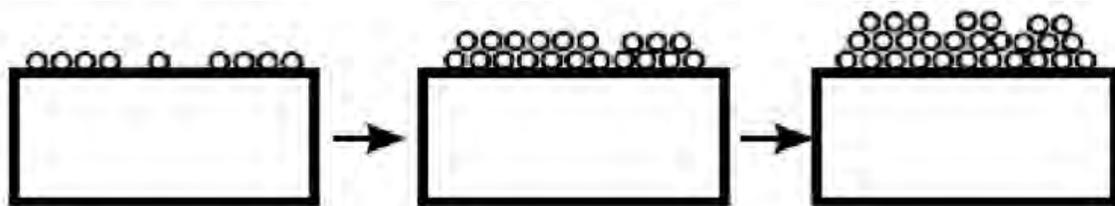


Figura 6- Representación del crecimiento Franck-van der Merwe.⁹

c) Crecimiento Stranski-Kranstanov o en capas más islas.

En este modo de crecimiento las partículas depositadas tienen una afinidad menor entre ellas que con la superficie del substrato. Como consecuencia en primera instancia se forma una monocapa tipo Franck-van der Merwe, seguido de capas con forma de columna tipo Volmer-Weber.

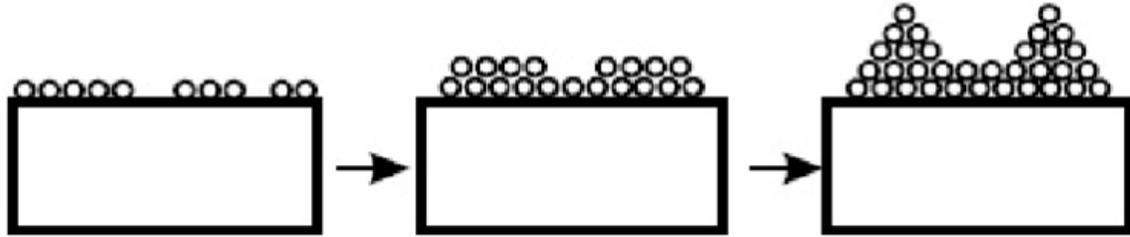


Figura 7.- Representación del crecimiento Stranski-Kranstanov.⁹

2.5 Precursores unimoleculares.

En un sentido amplio un precursor unimolecular es referido a un sistema que ha sido ensamblado por interacciones químicas, con una composición específica previo a su utilización en algún proceso de producción de materiales. Usando una definición más restringida se puede explicar como una entidad molecular de masa molar, composición y estructura fija, cuya finalidad a través de un proceso de descomposición es la formación de un material.¹³

Los precursores unimoleculares pueden ser clasificados en 3 tipos:⁴

PSS-1.- En este primer tipo de precursores, los elementos que forman el material final se encuentran en una relación estequiométrica exacta, mientras que el tipo y número de subproductos no se encuentran controlados.



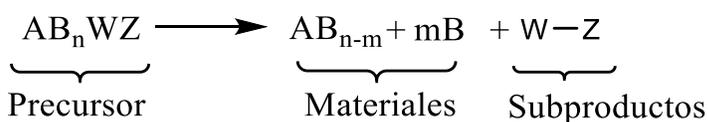
Esquema 3.- Descomposición de un precursor unimolecular PSS-1

PSS-2.- En este caso la estequiometria se encuentra en la relación correcta, pero los ligantes utilizados son elegidos de tal forma que exista una interacción química entre éstos, dando lugar a subproductos perfectamente definidos. Lo anterior representa una ventaja en la disminución de impurezas.



Esquema 4.- Descomposición de un precursor unimolecular PSS-2

PSS-3.- Estos resultan ser aquellos precursores donde se obtienen dos materiales distintos a partir de una sola molécula.



Esquema 5.- Descomposición de un precursor unimolecular PSS-3

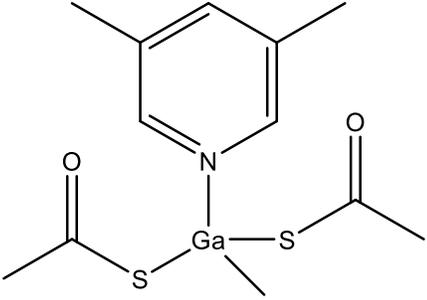
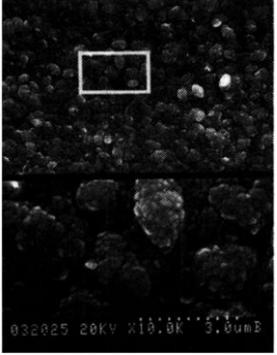
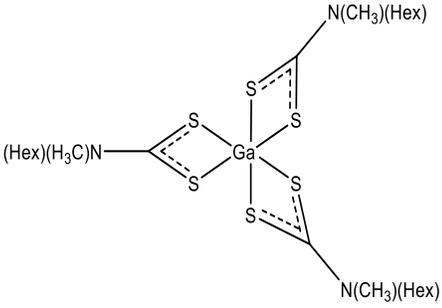
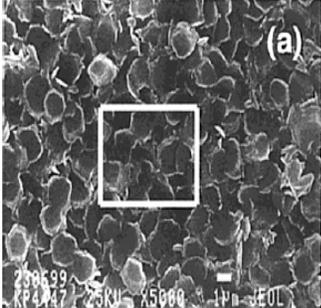
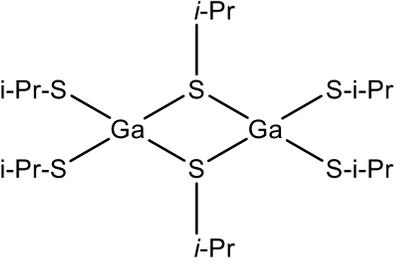
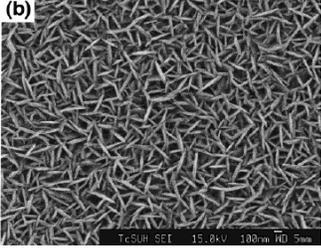
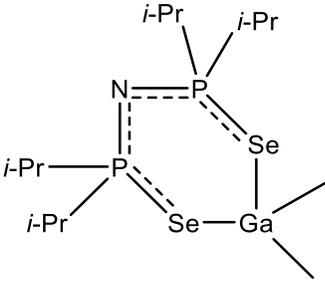
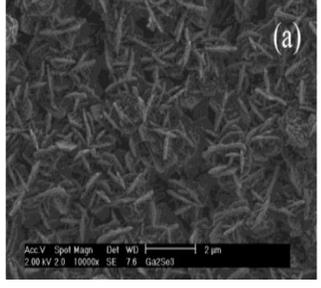
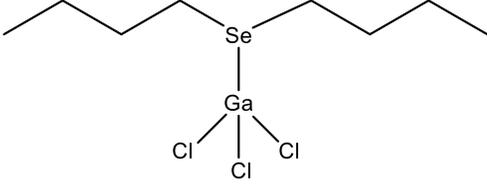
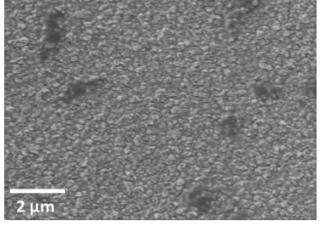
2.6 Películas delgadas de calcogenuros de galio a partir de precursores unimoleculares

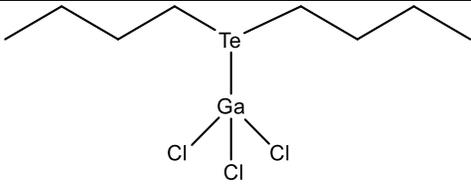
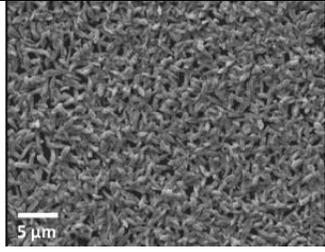
Los calcogenuros de galio pertenecen a un grupo de semiconductores denominado 13-16, estos tienen diversas aplicaciones en fotocatalisis, así como en dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos.^{1,3} Existen distintas fases cristalinas para estos tipos de compuestos: cúbica, hexagonal y monoclinica. Diversos precursores han sido utilizados para la síntesis de estos materiales.

En la literatura existen precursores que dan como material final calcogenuros de galio con la fórmula Ga_2X_3 , $X = S, Se, Te$. Algunos de estos precursores son presentados en la tabla 5.

Tabla 5.- Precursores unimoleculares para la producción de Ga_2X_3 reportados en la literatura.

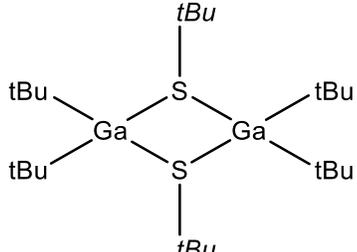
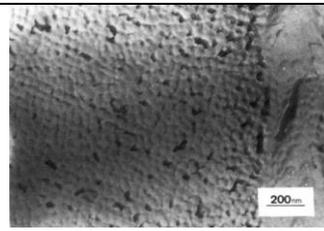
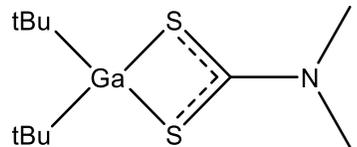
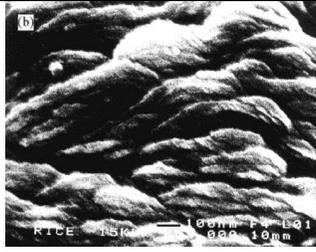
Precursor Unimolecular	Ref	Método	Material (Ga_2X_3 $X = O, S,$ Se, Te)	Fase cristalina	Micrografías
	14	DQV-BP	Ga_2O_3	Monoclinica	

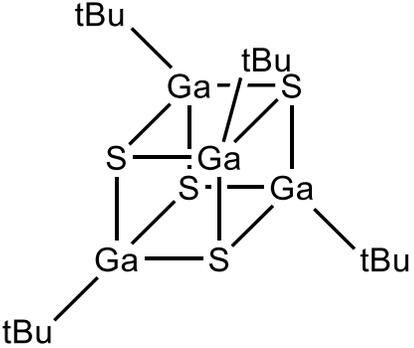
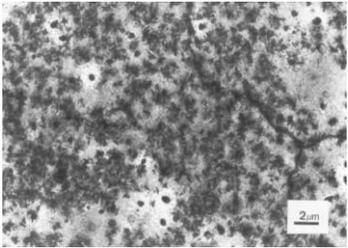
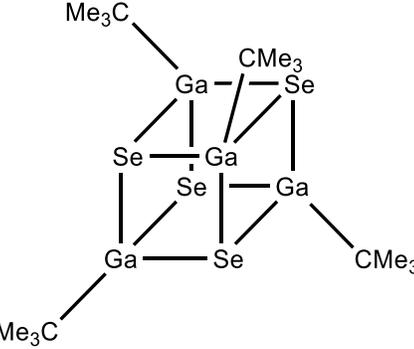
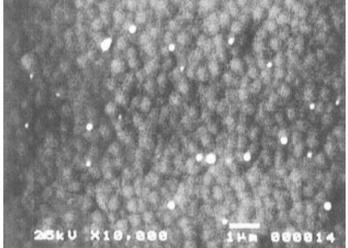
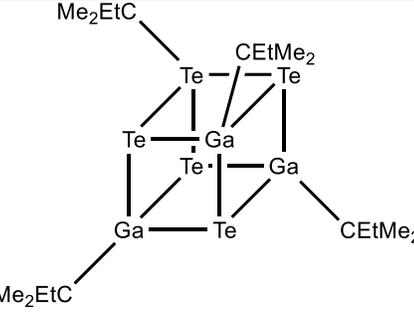
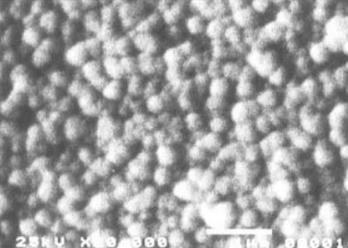
	1	DQV-AA	Ga_2S_3	Hexagonal	
	2	DQVMO-BP	Ga_2S_3	Hexagonal	
	15	DQV-BP	Ga_2S_3	Hexagonal y cúbica	
	16	DQV-AA	Ga_2Se_3	Cúbica	
	17	DQV-BP	Ga_2Se_3	Monoclínica	

	17	DQV-BP	Ga_2Te_3	Cúbica	
--	----	---------------	--------------------------	---------------	---

Asimismo en la literatura se encuentran precursores que dan como material final calcogenuros de galio con la fórmula GaX , $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, con las siguientes fases cristalinas: hexagonal, cúbica, monoclinica y rombohédrica. Algunos de estos compuestos son presentados en la tabla siguiente.

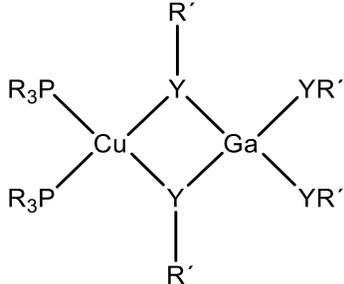
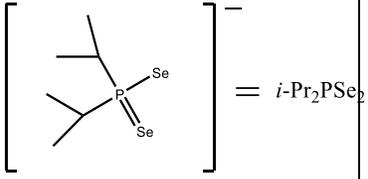
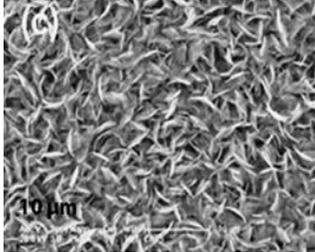
Tabla 6.- Precursores unimoleculares para la producción de GaX reportados en la literatura.

Precursor Unimolecular	Ref	Método	Material (GaX X= S, Se, Te)	Fase Cristalina	Micrografías
	18	DQVOM	GaS	Cúbica	
	18	DQVOM- PA	GaS	Hexagonal	

	19	DQVOM	GaS	Cúbica	
	20	DQVOM	GaSe	Hexagonal	
	20	DQVOM	GaTe	Hexagonal	

A partir de estos precursores o mezclas de estos, se pueden sintetizar semiconductores multicomponentes. A continuación se presentan en la tabla 7 algunos ejemplos.

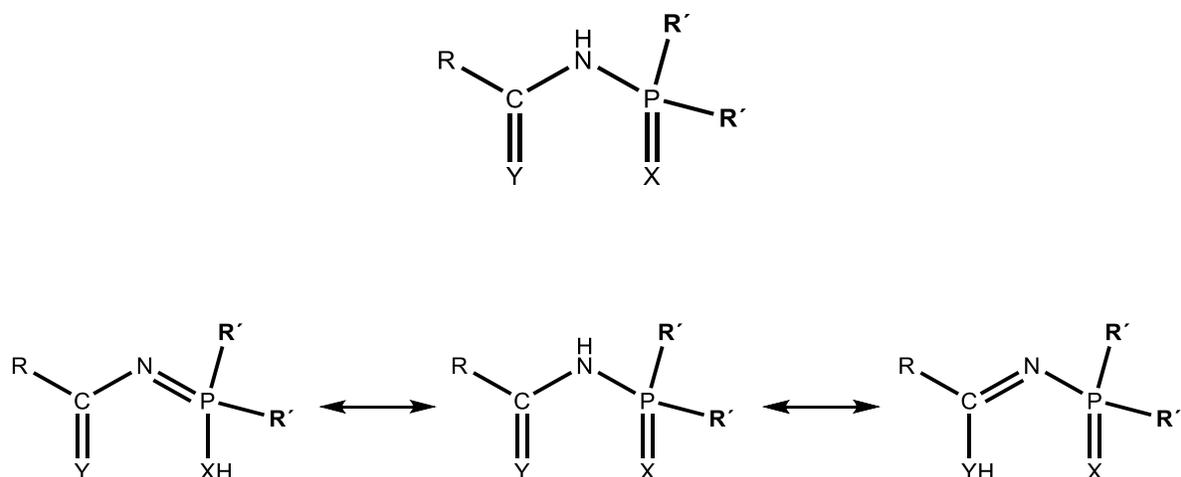
Tabla 7.- Precursores unimoleculares para la producción de semiconductores multicomponentes con Ga(III).

Precursor Unimolecular	Ref	Método	Material	Micrografías
 <p>R = Alquilo, Arilo, Si, F R' = Alquilo, Arilo, Si, F Y = S, Se</p>	21	DQVOM	CuGaS ₂ o CuGa ₂	
<p>Cu₄(<i>i</i>-Pr₂PSe₂)₄ + Ga(<i>i</i>-Pr₂PSe₂)₃ + In(<i>i</i>-Pr₂PSe₂)₃</p>  <p>$\left[\text{P}(\text{Se})_2(\text{Pr})_2 \right]^- = i\text{-Pr}_2\text{PSe}_2$</p>	22	DQV-AA	CuIn _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	

2.7 Ligantes tipo PNC.

La química de coordinación ha utilizado una infinidad de compuestos orgánicos como ligantes bidentados, los cuales forman un anillo a través de dos átomos donadores unidos a un mismo centro metálico. Estos quelatos son utilizados en catálisis, química bioinorgánica, síntesis de materiales, entre otros campos. Los compuestos bidentados que presentan en su estructura un enlace fósforo-nitrógeno suelen ser estables y relativamente fáciles de sintetizar, dentro de los cuales se encuentran los ligantes tipo PNP y PNC, estos últimos también conocidos como ligantes *N*-acilamidofosfinatos (NAAF).²³

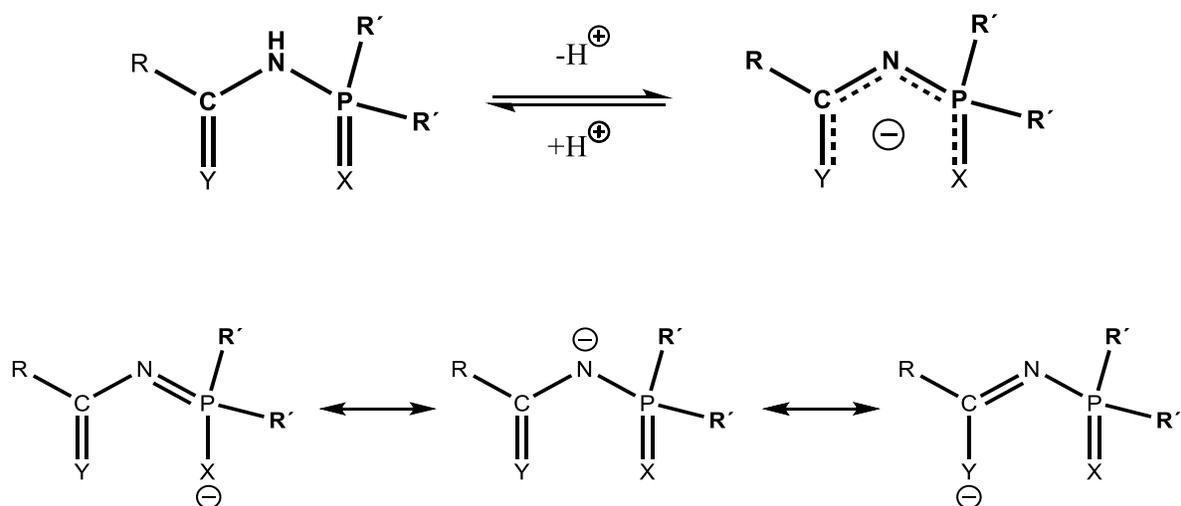
Los ligantes PNC presentan la siguiente fórmula general RC(Y)NHP(X)R'₂ (Y = O, S, Se; X = O, S, Se; R = Alq, Ar, CCl₃, aminas secundarias; R' = Ar, OAlq, OAr, SAlq, NAlq₂, NHALq),^{17,24} cuya estructura y posibles formas tautoméricas son representadas en el siguiente esquema:



Esquema 6.- Estructuras tautoméricas de los ligantes tipo PNC.

Debido a la rotación alrededor del enlace P-N en los ligantes NAAF, da como resultado una gran variedad de arreglos en el grupo fosforilo en relación al fragmento amido. La geometría que presentan estos ligantes en un cristal, es dependiente tanto de la naturaleza de los átomos donadores X y Y como de los sustituyentes R y R'.²⁵

Los ligantes PNC son fáciles de desprotonar con alguna base, generando un anión con la carga deslocalizada en el fragmento YCNPX (esquema 7), debido a lo anterior se observan cambios significativos en el IR y RMN ³¹P.

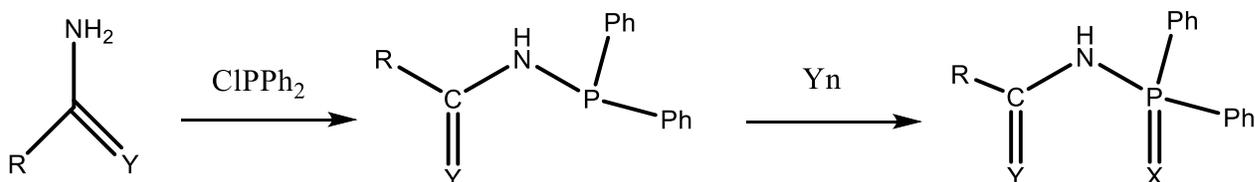


Esquema 7.- Estructuras tautoméricas de los ligantes tipo PNC desprotonado.

$R' = \text{Ar}, \text{AlqO}, \text{ArO}$ $R^1 = \text{H}, \text{Alq}, \text{Ar}, \text{Het}$ $R^2 = \text{H}, \text{Alq}$. $X, Y = \text{O}, \text{S}$

Esquema 9.- Reacción de adición de aminas a ácidos tiofosfóricos

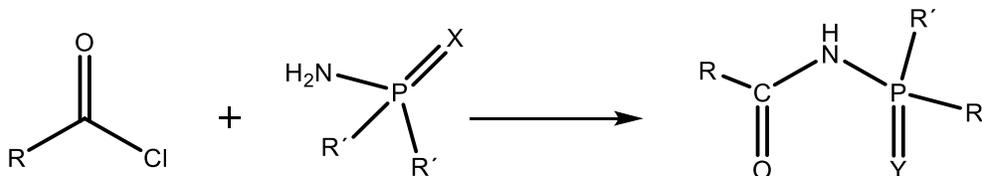
-Fosforilación de amidas, ureas y sus tio-análogos usando clorodifenilfosfina seguido de una oxidación de las amidas de ácido difenilfosfínico.



$R = \text{NH}_2, \text{Ar}, \text{Het}$ $Y = \text{O}, \text{S}$ $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$

Esquema 10.- Reacción de fosforilación de amidas, ureas y sus tio análogos usando clorodifenilfosfina seguido de una oxidación.

-Acilación de fosforoamidatos y tiofosforoamidatos



$R = \text{Alq}, \text{Ar}, \text{Het}$ $R' = \text{Ar}, \text{AlqO}, \text{ArO}$ $Y = \text{O}, \text{S}$

Esquema 11.- Reacción Acilación de fosforoamidatos y tiofosforoamidatos

2.8 Semiconductores

Un semiconductor es definido como un material que presenta resistividad eléctrica, cuya brecha energética se encuentra en un intervalo de entre 0-4 eV. Cuando el valor de la brecha energética es cero, el material es considerado un metal, mientras que cuando este se encuentra por encima de cuatro se considera un aislante²⁶ (Figura 8).

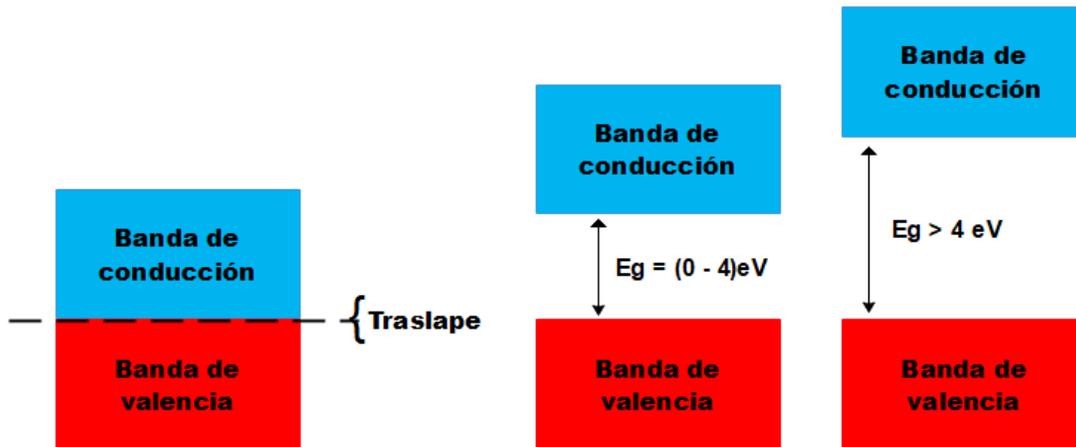


Figura 8.- Representación de la brecha energética en función del tipo de material.

Los semiconductores se encuentran con diferentes composiciones químicas y en distintas estructuras cristalinas, pueden ser elementos como el Si, C (en forma de nanotubos), Se; compuestos binarios como GaAs, ZnS y PbS; ternarios como CuMX, donde M = Ga, In y X= Se, S, incluso existen semiconductores orgánicos como el poliacetileno, entre otros ejemplos.

2.8.1 Elementos semiconductores.

El Si y el Ge son por excelencia los elementos semiconductores más conocidos, su estructura cristalina es idéntica, en la cual cada átomo está rodeado de por otros cuatro átomos vecinos formando un tetraedro (figura 9). Este tipo de semiconductores son un pilar en la industria electrónica y tecnológica moderna. Algunos elementos del grupo 15 y 16 como el fósforo, azufre, selenio, telurio también son semiconductores con la diferencia que en su estructura cristalina pueden ser tricordinados (P) y de número de coordinación dos o cuatro (S, Se).²⁶

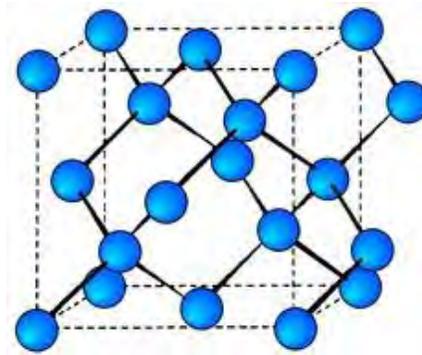


Figura 9.- Estructura cristalina del Si.

2.8.2 Compuestos binarios semiconductores.

En esta categoría podemos encontrar compuestos formados por elementos del grupo 13-15 (GaAs o GaN); 12 y 16 (ZnS, CdSe); 13 y 16 (GaS, In₂S₃); 11 y 17 (CuCl); y 14 y 16 (PbS, SnS). En éste tipo de entidades químicas el enlace tiene una contribución iónica importante debido a la transferencia de carga del átomo del grupo 12 o 13, al átomo del grupo 15 o 16. Esto causa cambios en las propiedades del semiconductor puesto que la interacción coulombica aumenta, así como la energía de la brecha fundamental dentro de la estructura de banda electrónica, lo cual es más significativo en los semiconductores como ZnS cuyo brecha energética es mayor a 1 eV. Los materiales con brecha energética grandes (2-4 eV) tienen potencial aplicación en pantallas y láseres, mientras aquellos que presentan una brecha energética pequeña (menor a 2 eV), son usados para la fabricación de detectores infrarrojos²⁶.

2.8.3 Compuestos semiconductores multicomponentes

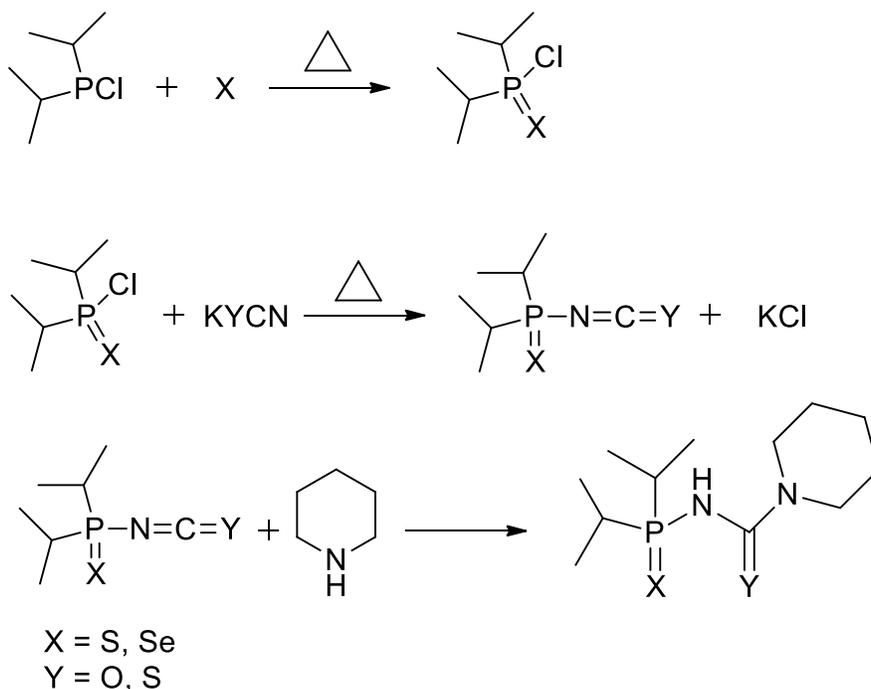
Los semiconductores ternarios y cuaternarios pertenecen a este tipo de materiales. Estos son de gran importancia debido a sus propiedades estructurales, mecánicas y ópticas, las cuales son dependientes de la composición. Lo anterior permite que existan un sinnúmero de materiales con propiedades ópticas, eléctricas y térmicas. Algunos ejemplos de semiconductores ternarios son: CuGaS₂, CuInS₂ y Ga_xIn_{1-x}P. De igual forma se muestran los siguientes materiales cuaternarios: AgZnInS₄ y Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}.²⁷

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización de los ligantes tipo PNC con fórmula $i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$ $\text{X} = \text{Se}, \text{S}$, $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$, así como de los correspondientes compuestos de coordinación con fórmula $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10})]$ $\text{X} = \text{Se}, \text{S}$, $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$, haciendo énfasis en su comportamiento como posibles precursores unimoleculares de materiales. Por último se muestran los resultados de las películas delgadas obtenidas a través de la técnica DQV-AA.

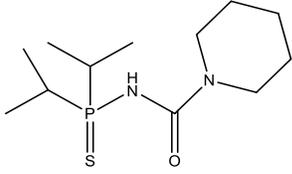
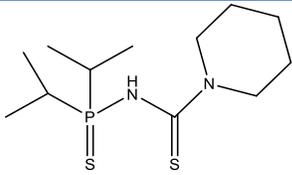
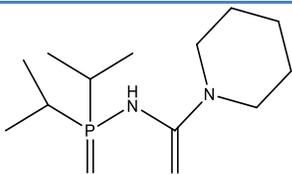
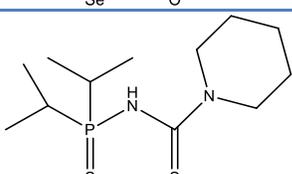
3.1 Síntesis y caracterización de los ligantes con fórmula general $i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$ $\text{X} = \text{Se}, \text{S}$, $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$.

La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo mediante el siguiente esquema de reacciones (esquema 12).



Esquema 12.- Síntesis de los ligantes tipo PNC

Tabla 8.- Rendimientos y puntos de fusión de los ligantes sintetizados. *Presenta descomposición

Ligante	Clave X, Y	Punto de fusión (°C)	Rendimiento
	S,O	68-71	85%
	S,S	103-106	90%
	Se,O	76-79	80%
	Se,S	78-80*	80%

A partir de este momento se nombrarán a los ligantes con base en sus claves, que representan los calcógenos donadores, nombrándose primero al donador enlazado a P y después al donador unido a carbono (X,Y).

3.1.2 Espectroscopia vibracional IR de los ligantes.

Mediante el uso de esta técnica podemos identificar los modos vibracionales presentes en nuestra molécula, estos exhiben bandas de absorción características que son similares de un compuesto a otro. Los experimentos se realizaron con pastilla de KBr.

De manera general, los ligantes sintetizados presentan los siguientes modos vibracionales ²⁸, ν_{NH} ($3254\text{-}3226\text{ cm}^{-1}$), ν_{CH_3} y ν_{CH_2} ($2980\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$), modo vibracional combinado de $\nu_{\text{C-NH-CX}}$ ($1487\text{-}657\text{ cm}^{-1}$), ν_{PX} cuando $X = \text{S, Se}$ ($700\text{-}531\text{ cm}^{-1}$), ν_{CO} ($1641\text{-}1624\text{ cm}^{-1}$), y ν_{PN} ($944\text{-}630\text{ cm}^{-1}$). Los valores encontrados para los ligantes, presentados en la tabla 9, sugieren que la forma tautomérica observada es la amido (figura 10).

Los espectros de Ga-Se,S y Ga-S,S presentan una señal alrededor de 2050 cm^{-1} , esta podría deberse a una impureza de isotiocianato, el cual presenta un modo vibracional $\nu\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ($2200\text{-}2050\text{cm}^{-1}$) o al modo vibracional Se-H, ésta última implicaría la presencia de otro tautómero, la espectroscopía RAMAN permitiría observar tanto el modo vibracional S-H como el Se-H y de esta manera se verificaría o descartar la presencia del otro tautómero.

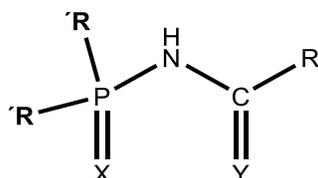


Figura 10.- Forma tautomérica de los ligantes tipo PNC.

Lo anterior se confirma cuando en los espectros no se observan los modos vibracionales de estiramiento o elongación $\nu\text{C}=\text{N}$ ($1690\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$) y $\nu\text{P}=\text{N}$ ($1500\text{-}1170\text{ cm}^{-1}$), los cuales se presentan a números de onda mayores a los de los modos de los enlaces sencillos $\nu\text{C}-\text{N}$ ($1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) y $\nu\text{P}-\text{N}$ (850 cm^{-1}). En la figura 11 se presenta el espectro de IR del ligante Se,S. Esta estructura en estado sólido es la predominante para este tipo de moléculas, según lo encontrado en la literatura.²⁵ Los valores asociados a los modos vibracionales son semejantes a los encontrados para un ligante análogo con fórmula $i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_4\text{H}_{10}$ con $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$; $\text{Y}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$.²⁴, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{R}$ con $\text{R}=\text{Ph}, 3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}, \text{NH}_2$, y $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{Y}=\text{O}, \text{S}$.³⁶

Tabla 9.- Caracterización de los ligantes por IR.

Ligante X, Y	νNH	$\nu(\text{CH}_3)$ y $\nu(\text{CH}_2)$	$\nu\text{CN}/\text{NH}/\text{CX}$ X= S, Se	νCO	νPN	νPX X= S, Se
S, O	3254	2980, 2925, 2862	1444, 1221, 1022	1641	931	700
S,S	3226	2960, 2944, 2865	1487, 1459, 1296, 1129, 717	NA	932	630
Se,O	3239	2964, 2936, 2855	1436, 1227,1024, 663	1624	930	531
Se,S	3226	2927, 2854	1487, 1443 1298,1123, 657	NA	944	539

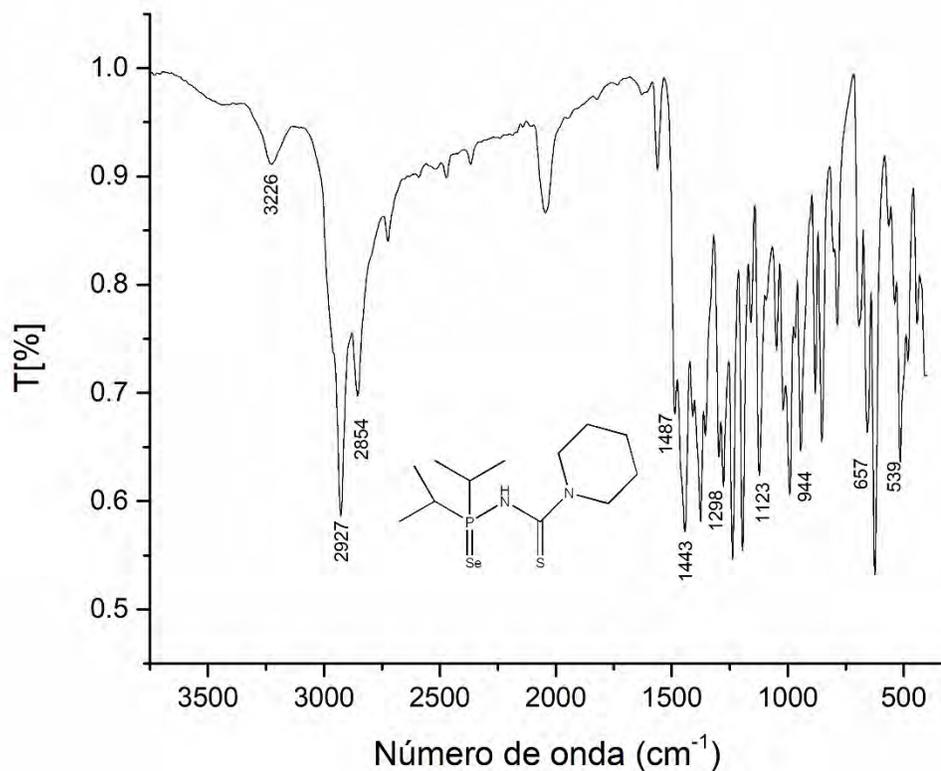


Figura 11.- Espectro IR de Se,S.

3.1.2 Resonancia magnética nuclear de fósforo ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de los ligantes.

La resonancia magnética nuclear es una técnica espectroscópica que nos permite interpretar las transiciones de espín nuclear de un átomo específico. Los núcleos que pueden ser observados por esta técnica deben presentar un momento magnético distinto de cero, lo cual se cumple para átomos con número atómico impar. A través del análisis de esta técnica se puede elucidar la estructura de un compuesto, así como la distribución de densidad electrónica alrededor de un átomo.

Los núcleos utilizados con mayor frecuencia en RMN son ^1H , ^{13}C , debido a la cantidad de compuestos que los contienen. La RMN de los núcleos ^{31}P y ^{77}Se es menos empleada que la de ^1H y ^{13}C , pero debido al tipo de compuestos que se presentan en este trabajo, nos es de

mucha utilidad para definir algunos aspectos estructurales. Los compuestos sintetizados fueron caracterizados por ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$.

La RMN de fósforo, tabla 10 , muestra para todos los ligantes un singulete entre 101.8 a 93.5 ppm . Lo ligantes que presentan enlace fósforo – selenio, clave Se,O y Se,S (figura 13), exhiben un acoplamiento con ^{77}Se con valor de -752.7 Hz y -740 Hz, respectivamente. Sólo en el caso del ligante Se,O se logró observar el acoplamiento con ^{13}C , con una constante de acoplamiento de 50.4 Hz. Los valores de las constantes de acoplamiento fósforo-selenio son semejantes a lo reportado para ligantes tipo PNP como en $\text{PhO}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})i\text{-Pr}_2$ y $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{X})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (X = O, S) con 89.8 ppm -770.1 Hz, 48.8 ppm -801.3 Hz y 50.5 ppm y -805 Hz, respectivamente;^{29a} y en ligantes PNC como $\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (45 ppm , 783 Hz).³⁶

Este tipo de moléculas presentan un enlace P=S o P=Se, usando sólo criterios de electronegatividad esperaríamos que la densidad electrónica en dicho enlace estuviera dirigida hacia el átomo más electronegativo, lo anterior implicaría que el fósforo tuviera menor densidad electrónica cuando se encuentra enlazado con S en vez de Se, sin embargo esto no concuerda con lo observado en el desplazamiento químico. Este fenómeno se puede explicar mediante hiperconjugación negativa, que se define como “El efecto de donar densidad electrónica de un orbital π lleno, a un orbital σ^* adaptado por simetría³⁰”, lo cual es más factible cuando se tiene un enlace tipo σ más corto, ver figura 12.

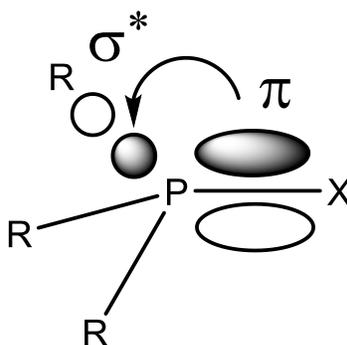


Figura 12.- Representación de la hiperconjugación negativa.

Tabla 10.- Caracterización por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento.

Ligante X, Y	Desplazamiento químico (ppm)	$^1J_{\text{P-C}}$ (Hz)	$^1J_{\text{P-Se}}$ (Hz)
S,O	94.4	-	NA
S,S	101.8	-	NA
Se,O	93.5	50.40	-752.7
Se,S	95.5	-	-740.0

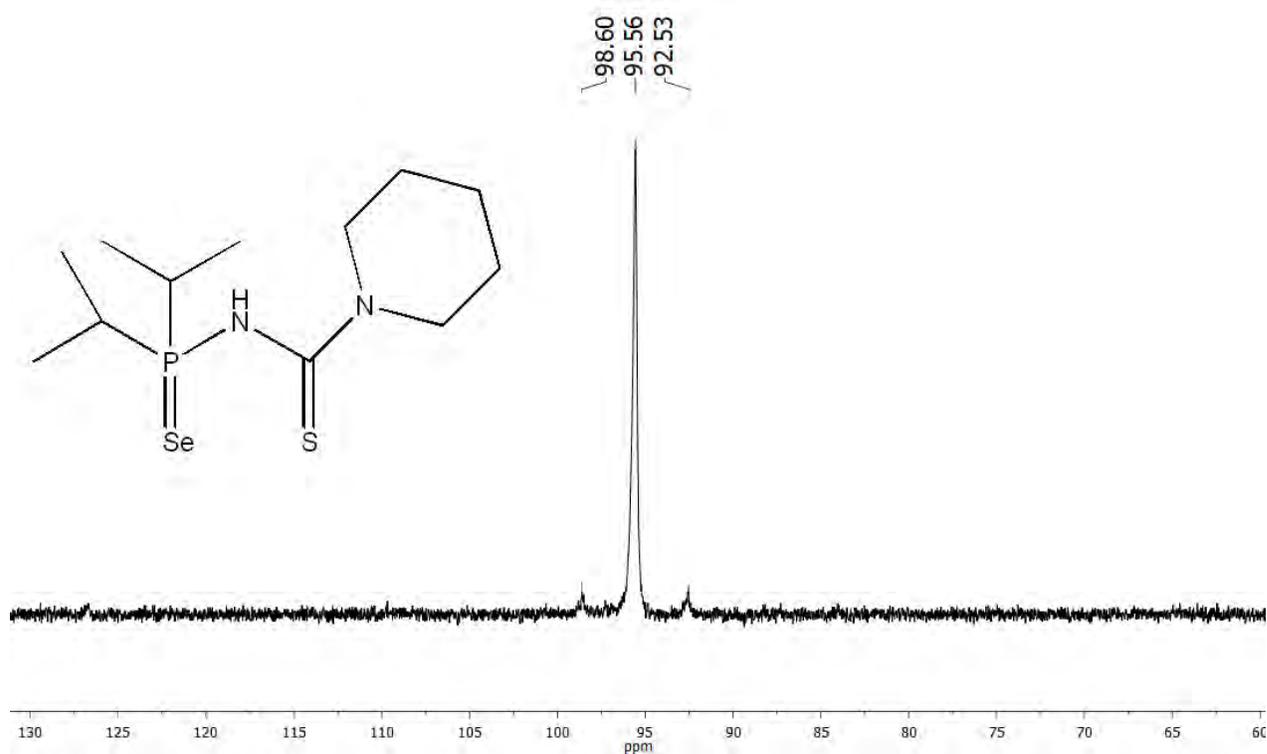


Figura 13.- Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de Se,S (C_6D_6 , 121 MHz).

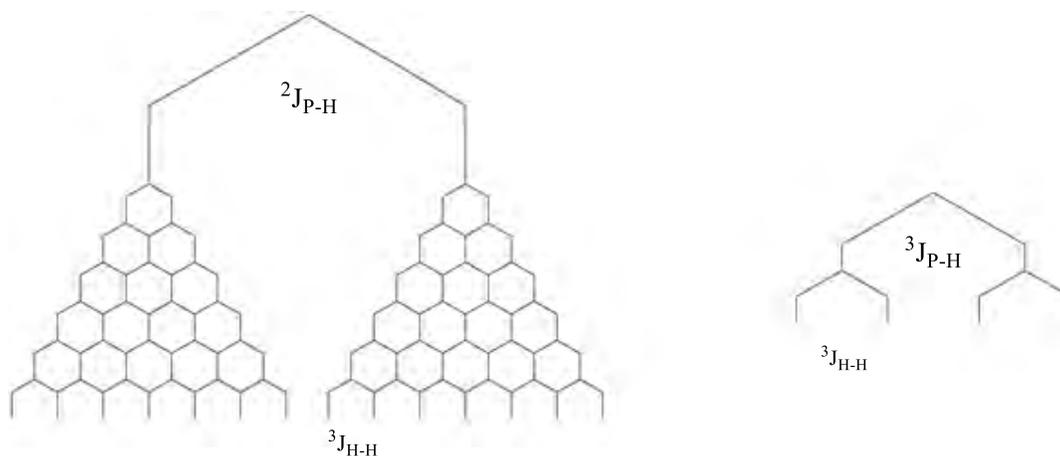
3.1.3 Resonancia magnética nuclear de ^1H de los ligantes.

La RMN de protón muestra espectros parecidos para todos los ligantes. Las señales encontradas, con su respectivo desplazamiento químico, fueron las siguientes: singlete para NH (5.22-4.93 ppm); doble de septuplete correspondiente al CH del isopropilo (3.74-2.98 ppm); multiplete para los CH_2 enlazados a N de la piperidina (3.17-2.77 ppm); dos tipos de CH_3 (ambos del isopropilo), etiquetados como CH_3^{a} (1.28-1.21 ppm) y CH_3^{b} (1.20-

1.14 ppm), cada uno generando un doble de dobles, y los CH₂ restantes de la piperidina presentando un multiplete. A manera de ejemplo se muestra el espectro del ligante Se,S (figura 14). Los valores de los desplazamientos químicos para cada ligante se encuentran en la tabla 11.

Las señales de los protones de los isopropilos, tanto del CH como de los CH₃, presentan acoplamiento con fósforo. Esto genera en el caso del *i*-Pr (CH) un doble de septuplete (esquema 13) teniendo como primer constante $^2J_{\text{H-P}}$ con valores entre 9.9 a 9 Hz, seguido de un segundo acoplamiento $^3J_{\text{H-H}}$ con valores de 6.9 Hz. Las constantes encontradas son consistentes con lo reportado en la literatura.³¹

Como se mencionó con anterioridad en esta molécula se logran diferenciar dos tipos de CH₃ de los isopropilos, lo que puede explicarse debido al efecto diasterotópico. Los protones de ambos metilos generan un doble de dobles como señal (esquema 13), esto se debe a un primer acoplamiento con fósforo $^3J_{\text{H-P}}$, cuyos valores se encuentran de 20.7 a 18 Hz y un segundo acoplamiento con el protón del CH del mismo isopropilo cuya constante $^3J_{\text{H-H}}$ es de 6.9 Hz. Las constantes de acoplamiento para cada ligante se enlistan en la tabla 12.



Esquema 13.- Diagrama de árbol a) doble de septuplete b) doble de dobles

El doble de septuplete representado en el esquema 13, es un caso ideal, sin embargo en estas moléculas, la constante de acoplamiento $^2J_{\text{H-P}}$ no es lo suficientemente grande para generar la distinción de cada uno de los septupletes, por lo cual se observa un traslape entre éstos.

Tabla 11.-Caracterización de los ligantes por RMN de ^1H . Desplazamientos químicos.

Ligante X, Y	Desplazamiento químico (ppm)					
	<i>i</i> -Pr (CH)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^a	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^b	Piperidina (N-CH ₂)	Piperidina	NH
S,O	2.98 (dsep)	1.26 (dd)	1.19 (dd)	2.77 (m)	1-0.94 (m)	4.93
S,S	3.68 (dsep)	1.31 (dd)	1.20 (dd)	3.17 (m)	1.05-0.90 (m)	5.01
Se,O	3.03 (dsep)	1.21 (dd)	1.14 (dd)	2.80 (m)	1.04-0.92 (m)	5.08
Se,S	3.74 (dsep)	1.28 (dd)	1.16 (dd)	3.17 (m)	1-0.88 (m)	5.22

Tabla 12.- Caracterización de los ligantes por RMN de ^1H . Constantes de acoplamiento.

Ligante X, Y	<i>i</i> -Pr (CH) ³ J _{H-H} (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH) ² J _{H-P} (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^a ³ J _{H-H} (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^a ³ J _{H-P} (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^b ³ J _{H-H} (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^b ³ J _{H-P} (Hz)
S,O	6.9	9.3	6.9	18	6.9	19.5
S,S	6.9	9.6	6.9	18	6.9	21
Se,O	6.9	9	6.9	18.9	6.9	20.5
Se,S	6.9	9.9	6.9	19	6.9	20.7

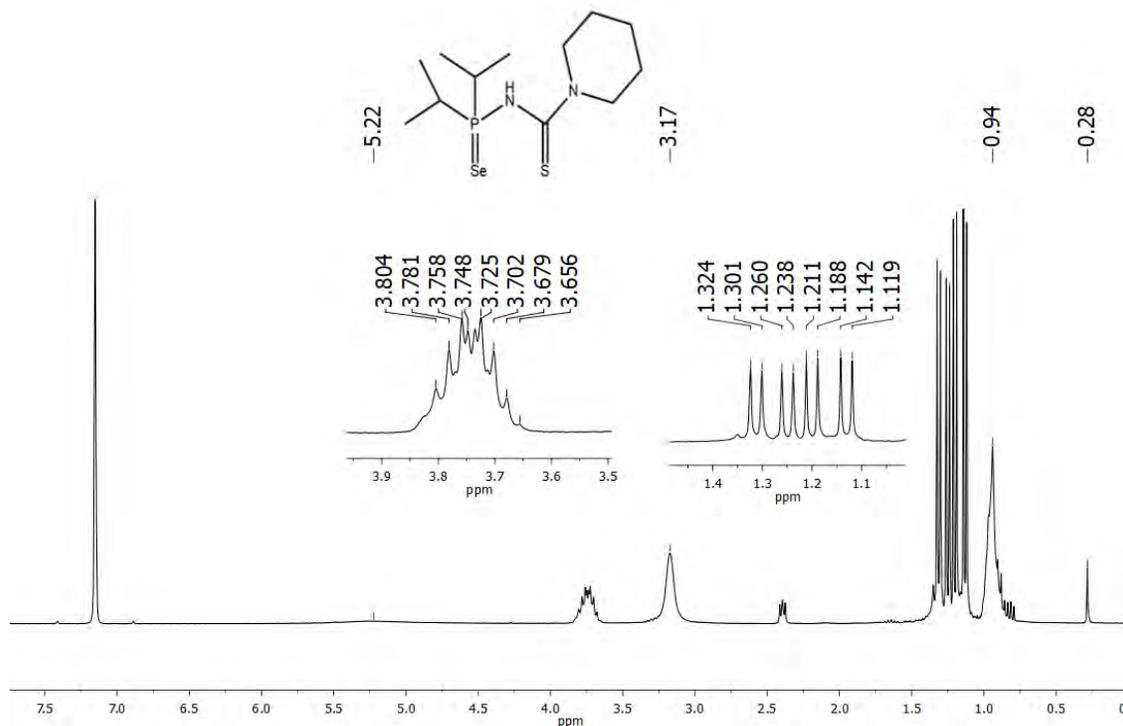


Figura 14.- Espectro de ^1H de Se,S (C₆D₆, 300 MHz).

3.1.4 Resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes.

La RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DEPT135) de todos los ligantes muestra las señales siguientes: un singlete para los CH_2 de la piperidina, enlazados directamente a N con desplazamiento químico (δ) entre 48.9-44.8 ppm, un doblete para el CH del isopropilo (28.2-29.0 ppm), dos singletes correspondientes a los CH_2 de la piperidina no enlazados a N $\delta = 25.5$ - 23.4 ppm, los metilos de los isopropilos CH_3^a y CH_3^b con (18.3-16.8 ppm) y (17.2-16.6 ppm) respectivamente, ambos presentando usualmente un doblete. El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DEPT135) del ligante Se,S se muestra en la figura 15, los desplazamientos químicos obtenidos para cada ligante se muestran en la tabla 13.

En este experimento, sólo los carbonos del isopropilo presentan multiplicidad. El CH se acopla con fósforo a un enlace de distancia obteniendo $^1J_{\text{C-P}}$ con valores entre 60.0-49.4 Hz. Los metilos también presentan acoplamiento con fósforo, las constantes obtenidas, $^2J_{\text{C-P}}$, se encuentran alrededor de 4.5-1.5 Hz. Las constantes encontradas son similares en valor a las reportadas para otros ligantes PNC³² como $\text{PhNHC(S)NP(O)(O}i\text{-Pr)}_2$ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}_{\text{CDCl}_3}$ $\delta = 23.61$ (d, $^3J_{\text{PC}}$ 4.9 Hz, CH_3), 23.73 (d, $^3J_{\text{PC}}$ 4.9 Hz, 74.05 (d, $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Hz, OCH)).

Con la utilización de este núcleo también se observa el efecto diasterotópico que permite distinguir entre los metilos del isopropilo. Las constantes correspondientes para cada ligante se muestran en la tabla 14.

Tabla 13.- Caracterización de los ligantes por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75 MHz).
Desplazamientos químicos

Ligante X, Y	Desplazamiento químico (ppm)				
	<i>i</i> -Pr (CH)	<i>i</i> -Pr (CH_3^a)	<i>i</i> -Pr (CH_3^b)	Piperidina (N- CH_2)	Piperidina
S,O	29.1 (d)	16.8 (s)	16.6 (d)	44.8 (s)	25.5 (s), 23.8 (s)
S,S	29.2 (d)	17.4 (d)	16.7 (d)	48.9 (s)	25.2 (s), 23.5 (s)
Se,O	29.0 (d)	17.6 (d)	17.1 (d)	44.9 (s)	25.4 (s), 23.8 (s)
Se,S	29.0 (d)	18.3 (d)	17.2 (d)	48.9 (s)	25.1 (s), 23.4 (s)

Tabla 14.- Caracterización de los ligantes por RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$. Constantes de acoplamiento (C_6D_6 , 75 MHz).

Ligante X, Y	<i>i</i> -Pr (CH) $^1J_{\text{C-P}}$ (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^a $^2J_{\text{C-P}}$ (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^b $^2J_{\text{C-P}}$ (Hz)
S,O	60.0	-	3.8
S,S	58.5	3.8	4.5
Se,O	50.1	1.5	3
Se,S	49.4	2.2	3.8

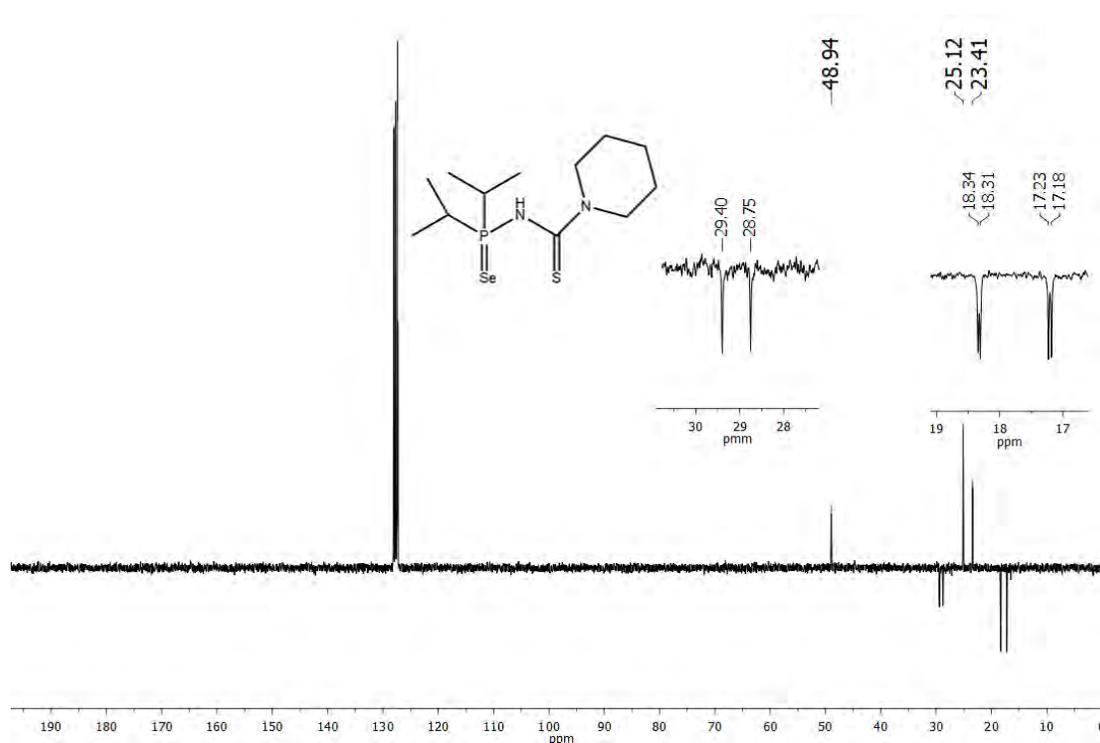


Figura 15.- Espectro de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de Se,S (C_6D_6 , 75 MHz).

3.1.5 Resonancia magnética nuclear de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de Se,O y Se,S.

La resonancia de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$, se realizó sólo para Se,O y Se,S (figura 16), obteniendo un desplazamiento químico de -469.7 y -441.9 ppm, respectivamente. Ambos ligantes presentan un doblete, debido al acoplamiento con fósforo. Los valores de las constantes de acoplamiento, $^1J_{\text{Se-P}}$, presentaron magnitudes de 751.8 Hz para Se,O y 739.9 Hz en el caso de Se,S, estos son prácticamente iguales a los observados en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (tabla

10). Los valores de las constantes de acoplamiento fósforo-selenio son semejantes a lo reportado en la literatura para ligantes tipo PNP como en $\text{PhO}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{iPr}_2$ y $\text{PhO}_2\text{P}(\text{X})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) con -770.1 Hz , -801.3 Hz y -805 Hz , respectivamente;^{29a} y en ligantes PNC como $\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (-783 Hz) (todos en CDCl_3).³⁶

Tabla 15.- Caracterización de los ligantes por RMN de $^{77}\text{Se} \{^1\text{H}\}$. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento (C_6D_6 , 57 MHz).

Ligante X, Y	Desplazamiento químico (ppm)	$^1J_{\text{Se-P}}$ (Hz)
Se,O	-469.7	-751.8
Se,S	-441.9	-739.9

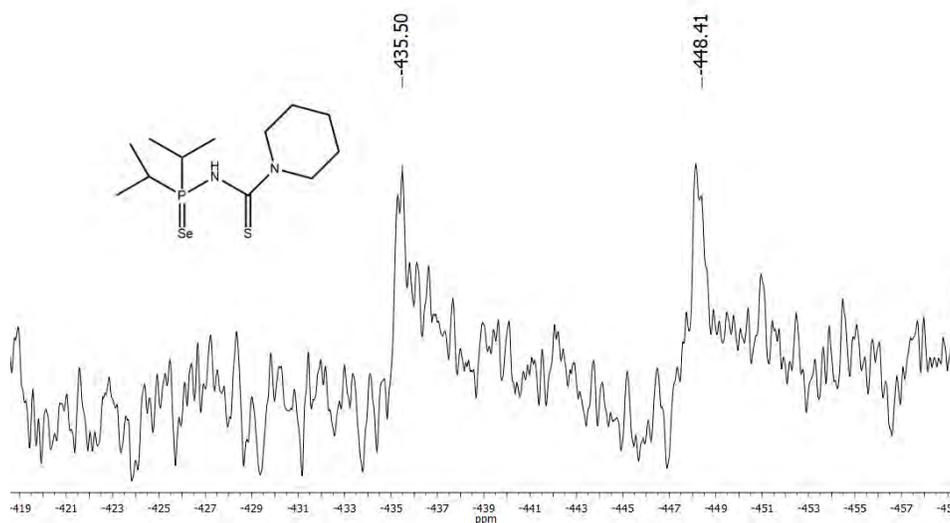


Figura 16.- Espectro de $^{77}\text{Se} \{^1\text{H}\}$ de Se,S (C_6D_6 , 57 MHz)

3.1.6 Difracción de rayos X de monocristal de los ligantes S,O y Se,O.

A partir de S,O y Se,O se obtuvieron cristales mediante el método de evaporación, utilizando hexano como disolvente a una temperatura de -10°C (figura 17 a y b, respectivamente).

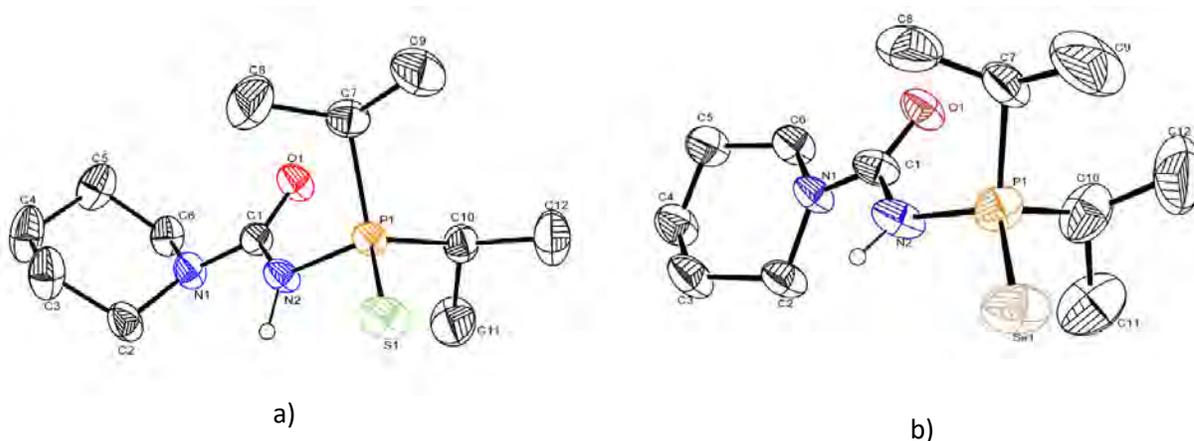
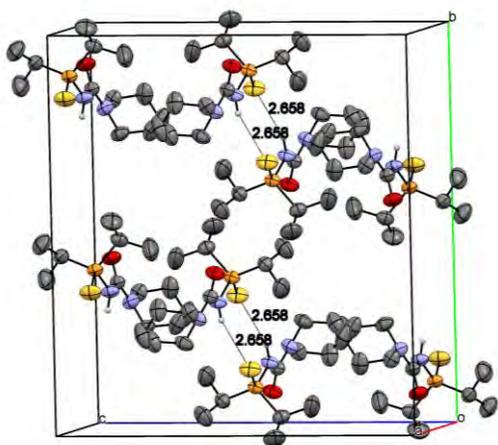


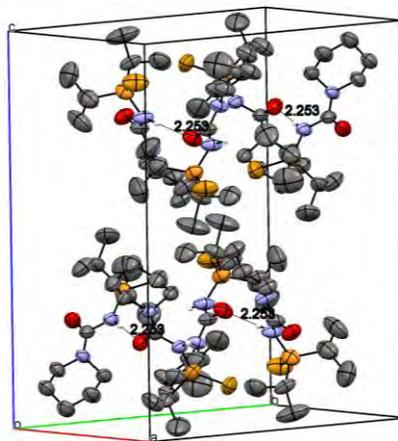
Figura 17.- ORTEP de las estructuras moleculares de a) S,O b) Se,O (50% de probabilidad, los Hidrógenos fueron omitidos por claridad).

Las estructuras moleculares para ambos compuestos muestran distancias de enlace CO con valores de 1.22 Å, semejantes a los reportados para ligantes PNC, por ejemplo Na[CCl₃C(O)NP(O)(OMe)₂], 1.225 Å²⁵; y 1.68 Å para el enlace PN cuyo valor corresponde a un enlace sencillo³³, este valor es muy similar al del ligante análogo *i*-Pr₂P(S)NHP(S)*i*-Pr₂.³⁴ Esto indica que los ligantes se encuentran en la forma tautomérica (amido) representada previamente en la figura 10, lo cual es consistente con lo observado en IR y RMN, lo cual indica que también en disolución adopta esta configuración.

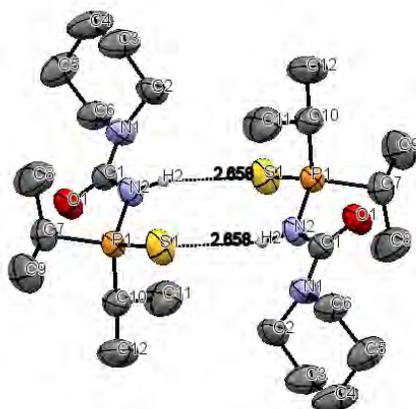
Los valores encontrados para la distancia de enlace P-N (tabla 17) en ambos ligantes, son comparables con los compuestos reportados por Sokolov,²⁵ cuyo rango va desde 1.65 Å hasta 1.72 Å, que de igual forma presentan en disolución, a temperatura ambiente, la forma denominada amido. Ambos compuestos presentan interacciones tipo puente de hidrógeno N-H—X o N-H—Y en estado sólido (figura 18). Las moléculas muestran una orientación *anti* de los fragmentos P=X y C=Y (figura 19), formando un ángulo entre los átomos P-N-C alrededor de 123°. Lo anterior es consistente con lo observado para los ligantes análogos con fórmula *i*-Pr₂P(S)NHC(S)C₄H₈N²⁴ y Ph₂P(S)NHC(S)C₉H₁₀N.³⁵ Los datos cristalográficos de ambas estructuras se presentan en la tabla 16.



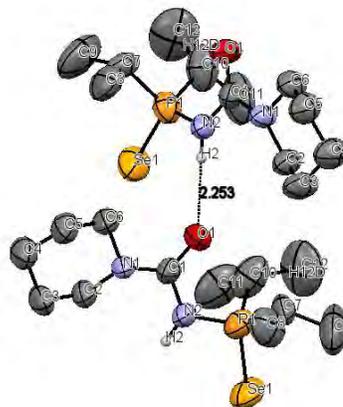
A



B



C



D

Figura 18.-A) Celda unitaria de S,O, B) Celda unitaria de Se,O, C) Interacción entre las moléculas de S,O, D) Interacción entre las moléculas de Se,O

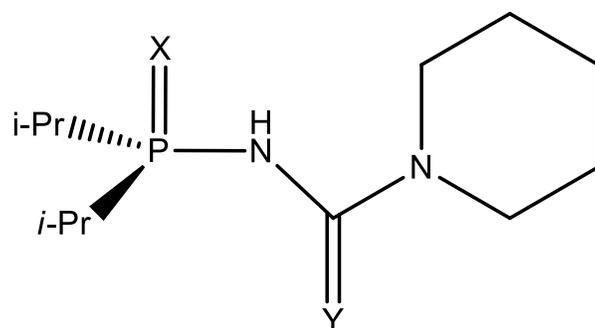


Figura 19.- Orientación *anti* del ligante tipo PNC.

Tabla 16.- Datos cristalográficos para la determinación por Rayos X a temperatura ambiente de S,O y Se,O.

Compuesto	S,O	Se,O
Fórmula	C ₁₂ H ₂₅ N ₂ PSO	C ₁₂ H ₂₅ N ₂ PSeO
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	C2/c	Pbca
Z	8	8
ρ (g cm ⁻³)	1.129	1.299
A	10.0025(6)	10.2215(6)
B	18.7416(11)	16.4357(9)
C	17.4507(10)	19.6716(10)
A	90	90
B	96.041(2)	90
Γ	90	90
V	3253.2(3)	3304.8(3)
μ (mm ⁻¹)	0.287	2.359
F000	1200	1344
Método de corrección	-	Analítico
Tmin, Tmax	-	0.566, 0.864
Reflexión única Rint	2981	3020
R1, wR2 [I>2 σ (I)]	0.0467(2429)	0.0358(1505)
R1, wR2 (all data)	0.1346(2981)	0.0721(3020)
GooF ²	1.054	0.819

A continuación se presentan las principales distancias y ángulos de enlace para cada uno de los ligantes (tabla 17)

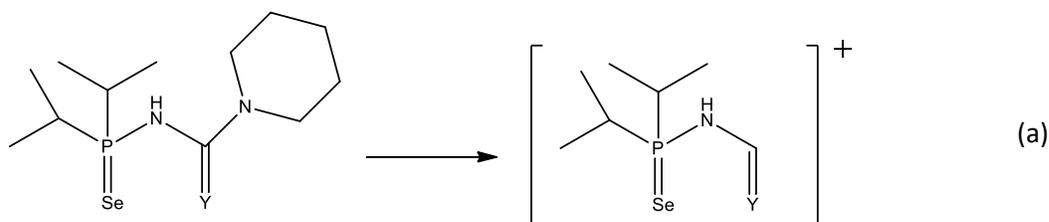
Tabla 17.- Distancias y ángulos de los ligantes sintetizados.

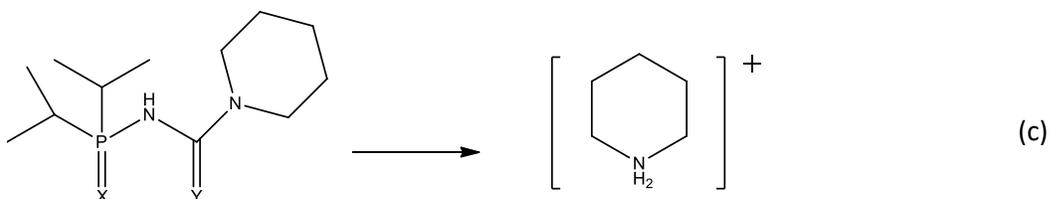
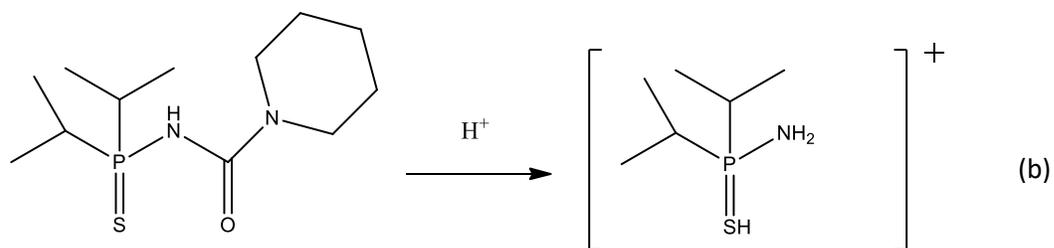
Compuesto	Distancias (Å)				Ángulos(°)		
	P-X (S o Se)	P-N	N-C	C-O	P-N-C	N-P-X	O-C-N
S,O	1.9494(7)	1.6891(17)	1.384(2)	1.226(2)	123.63(14)	107.49(7)	119.88(18)
Se,O	2.037(6)	1.673(3)	1.399(3)	1.223(3)	124.0(2)	111.9(3)	119.1(3)

3.1.7 Espectrometría de masas de los ligantes.

Los espectros de masas, por análisis directo en tiempo real (ADTR) de los ligantes muestran la masa esperada más un protón, lo cual es consistente con el método de ionización utilizado. En el caso de los compuestos con selenio se observa la isotopía correspondiente, confirmando la presencia de este elemento.

Los ligantes con Se muestran un fragmento similar en el cual se pierde la piperidina (esquema 14, a), mientras el ligante con clave S,O presenta un patrón de fragmentación distinto (esquema 14, b). Finalmente todos los ligantes (salvo Se,O) presentan un fragmento con m/z igual a 86, perteneciente a la piperidina (esquema 14, c). El resumen de espectrometría de masas y análisis elemental se encuentra en la tabla 18. A manera de ejemplo en la figura 20 se muestra el espectro obtenido para Se,S.





Esquema 14.- Fragmentaciones de los ligantes.

Tabla 18.-Espectrometría de masas y análisis elemental de los ligantes.

Compuesto X, Y	Ión molecular m/z	Fragmento 1 (Fórmula) m/z	Fragmento 2 (Fórmula) m/z	Análisis Elemental (Calculado)	Análisis Elemental (Observado)
S,O	277	166 [C ₆ H ₁₆ NPS] ⁺	86 [C ₅ H ₁₂ N] ⁺	N[%] 10.13 C[%] 52.14 H[%] 9.11	N[%] 10.14 C[%] 52.17 H[%] 9.06
S,S	291	-	86 [C ₅ H ₁₂ N] ⁺	N[%] 9.57 C[%] 49.28 H[%] 8.61	N[%] 9.79 C[%] 49.72 H[%] 8.95
Se,O	325	240 [C ₇ H ₁₅ NPSeO] ⁺	-	N[%] 8.66 C[%] 44.58 H[%] 7.79	N[%] 8.90 C[%] 49.01 H[%] 7.92
Se,S	341	256 [C ₇ H ₁₅ NPSeS] ⁺	86 [C ₅ H ₁₂ N] ⁺	N[%] 8.25 C[%] 42.47 H[%] 7.42	N[%] 8.73 C[%] 41.85 H[%] 7.55

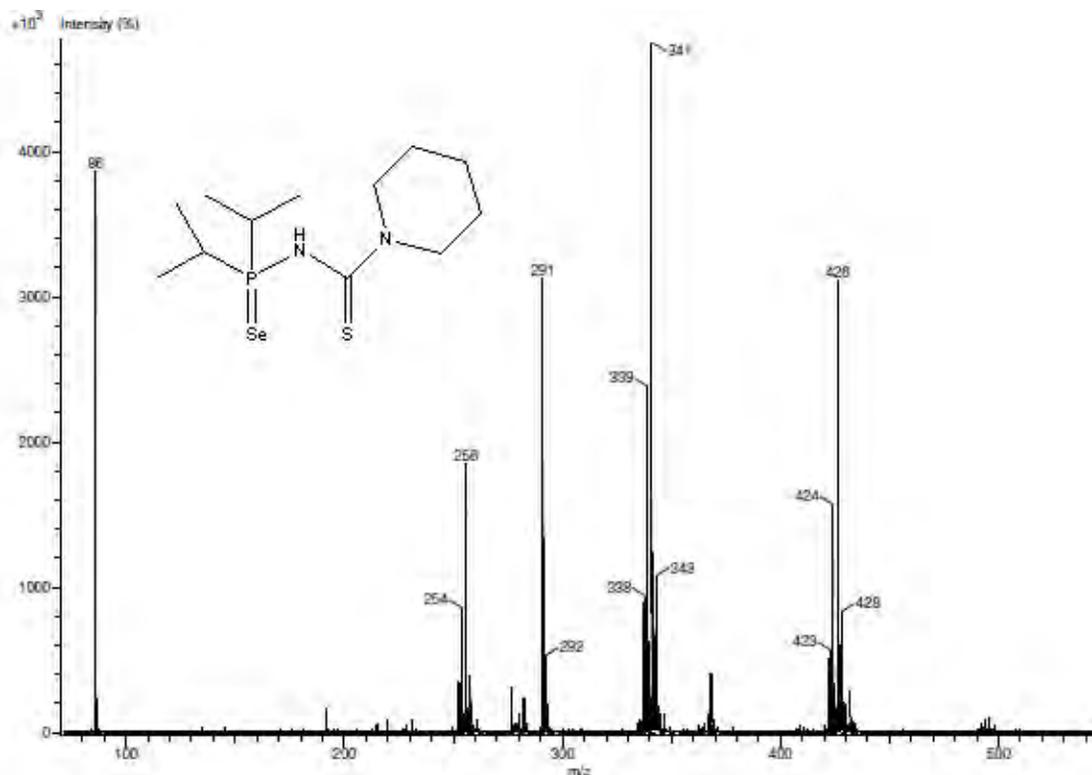


Figura 20.- Espectro de masas ADTR de Se,S.

3.2 Síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación con fórmula general $[(CH_3)_2Ga(i-Pr_2(X)NC(Y)NC_5H_{10})]$ X= Se,S, Y= O, S .

La formación de los compuestos de coordinación se llevó a cabo mediante la desprotonación del ligante generando metano (esquema 15). Los rendimientos y puntos de fusión se presentan en la tabla 19.

Esquema 15.- Reacción de formación de los complejos de coordinación.

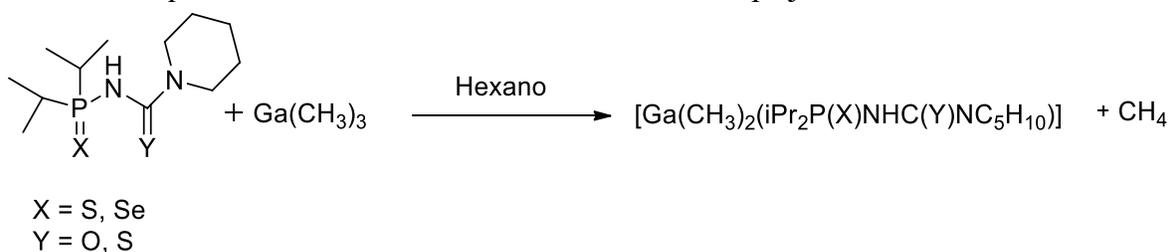
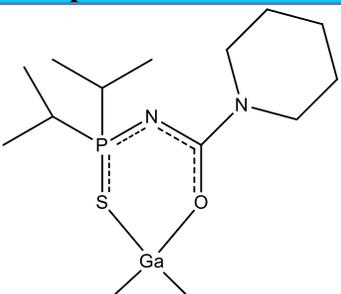
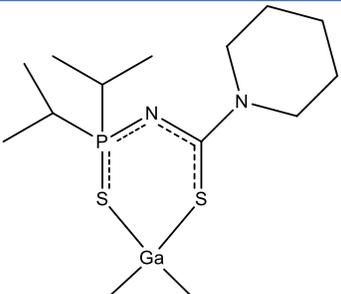
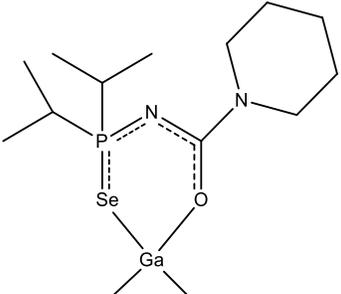
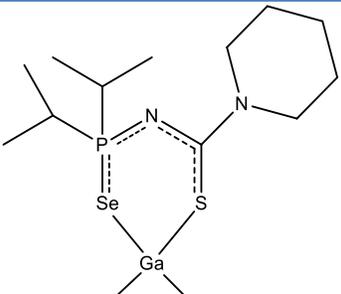


Tabla 19.- Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos de coordinación. *Los compuestos al ser líquidos presentan punto de ebullición.

Compuesto de coordinación	Clave Ga-X, Y	Punto de fusión (°C)	Rendimiento
	Ga-S,O	74-77*	62%
	Ga-S,S	68-71	86%
	Ga-Se,O	105-106*	69%
	Ga-Se,S	91-94	88%

Los dos compuestos que presentan bajo rendimiento son líquidos viscosos, por lo cual se tienen pérdidas importantes durante la evaporación del disolvente, así como durante la manipulación del reactivo.

A partir de este momento se nombrarán a los compuestos de coordinación con base en sus claves (Ga-ligante), todas en concordancia con las claves utilizadas para los ligantes.

3.2.1 Espectroscopia vibracional IR de los compuestos de coordinación.

Los compuestos con clave Ga-S,S y Ga-Se,S fueron analizados por ATR y película en el caso de Ga-S,O y Ga-Se,O .De manera general los compuestos de coordinación sintetizados presentan los siguientes modos vibracionales, νCH_3 y νCH_2 , modo vibracional combinado de $\nu\text{C-NH-CX}$, νPX cuando $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$, νCO y νPN con valores entre $2964\text{-}2856\text{ cm}^{-1}$, $1508\text{-}676\text{ cm}^{-1}$, $688\text{-}528\text{ cm}^{-1}$, $1660\text{-}1639\text{ cm}^{-1}$ y $966\text{-}954\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

En comparación a los ligantes, se observa la ausencia del modo vibracional de elongación νNH , así como un aumento en el número de onda para los modos νPN y $\nu\text{CN/N/CX}$, lo cual implica un enlace más corto y un decremento en el caso de la vibración νPX causado por el alargamiento del enlace. Esto sugiere que el modo de coordinación prioritario una vez formado el quelato, es el representado en la figura 21, lo cual es consistente con lo reportado para compuestos que contienen ligantes tipo PNC,^{25, 35, 36} así como para el ligante análogo *i*-Pr₂P(X)NHC(Y)NC₄H₁₀ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) cuando se coordina con Zn(II) o Cd(II).²⁴ El resumen de las asignaciones realizadas para todos los compuestos de coordinación se encuentra en la tabla 20. La figura 22 muestra una comparación entre el espectro IR de Se,S (negro) y el compuesto organometálico (rojo).

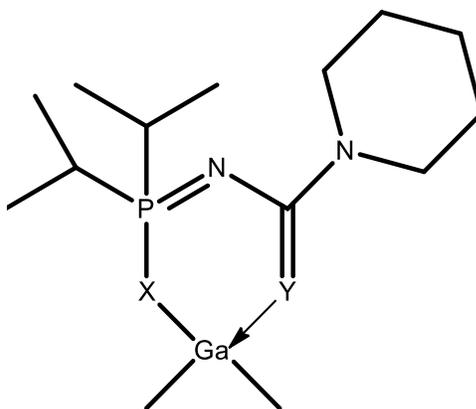


Figura 21.- Modo de coordinación predominante

Tabla 20.- Caracterización de los compuestos de coordinación por IR.

Compuesto Ga-X, Y	$\nu(\text{CH}_3)$ y $\nu(\text{CH}_2)$	$\nu\text{CN/N/CX}$ X= S, Se	νCO	νPN	νPX X= O, S, Se
Ga-S,O	2964, 2935, 2870, 2856	1508, 1442, 1294, 1026	1639	954	688
Ga-S,S	2964, 2939, 2924, 2866	1502, 1440, 1245, 1018	NA	968	-
Ga-Se,O	2962, 2933, 2854	1498, 1440, 1290, 1022	1660	952	528
Ga-Se,S	2964, 2941, 2922, 2866	1504, 1440, 1128, 676	NA	966	528

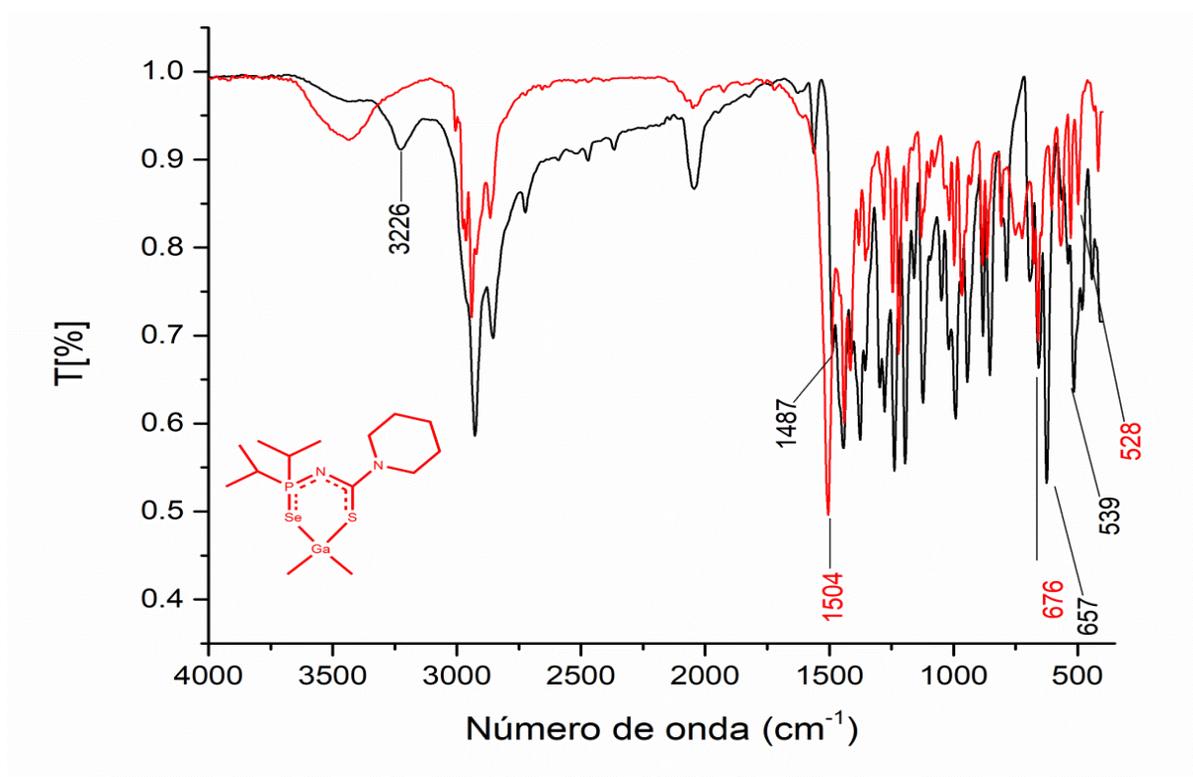


Figura 22.- Espectros de IR de Ga-Se,S (rojo) y Se,S(negro).

3.2.2 Resonancia magnética nuclear de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de los compuestos de coordinación.

La RMN de fósforo obtenida para todos los compuestos de coordinación, tabla 21, muestra un singlete entre 62.0 a 56.2 ppm. Los compuestos organometálicos presentan un desplazamiento a campo alto, con respecto a lo observado en los ligantes. Esto es congruente con lo visto en IR, donde el modo de coordinación en el que se encuentran las moléculas implica la interacción P=N, teniendo como consecuencia un aumento de densidad electrónica sobre el átomo de fósforo, este desplazamiento es observado para otros ligantes tipo PNC reportados una vez coordinados a algún metal,³⁶ y a la reportada para compuestos de galio con ligantes PNC (41.1 ppm).²⁵

De igual manera se aprecia el acoplamiento con carbono a un enlace de distancia, $^1J_{\text{P-C}}$, cuyos valores se encuentran alrededor de 72.8 a 63.4 Hz. Con respecto a los compuestos con clave Ga-Se,O y Ga-Se,S, exhiben un acoplamiento con ^{77}Se con valor de -491.6 Hz y -519 Hz, respectivamente. Estos valores son semejantes a los que compuestos de galio(III) con ligantes relacionados como los PNP muestran $[\text{Et}_2\text{Ga}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]]^{29\text{b}}$ y $\text{Me}_2\text{Ga}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]^{35}$, con $^1J_{\text{PSe}(\text{CDCl}_3)}$ -534 Hz en ambos casos. El valor absoluto del acoplamiento observado es menor que el observado para los ligantes sintetizados en este trabajo y los ejemplos citados. Esta disminución puede deberse a que los espines nucleares no interactúan tan fuerte entre sí, al existir un aumento de densidad electrónica en el átomo de fósforo, así como al alargamiento del enlace P-Se.³⁷

El resumen de los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento se encuentran en la tabla 21. En la figura 23 se muestra como ejemplo el espectro del compuesto Ga-Se,S.

Tabla 21.- Caracterización por RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de los compuestos de coordinación. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento (C_6D_6 , 121 MHz).

Compuesto Ga-X, Y	Desplazamiento (ppm)	$^1J_{\text{P-C}}$ (Hz)	$^1J_{\text{P-Se}}$ (Hz)
Ga-S,O	61.2	72.8	NA
Ga-S,S	65.8	71.6	NA
Ga-Se,O	56.2	65.9	-491.6
Ga-Se,S	62.0	63.4	-519

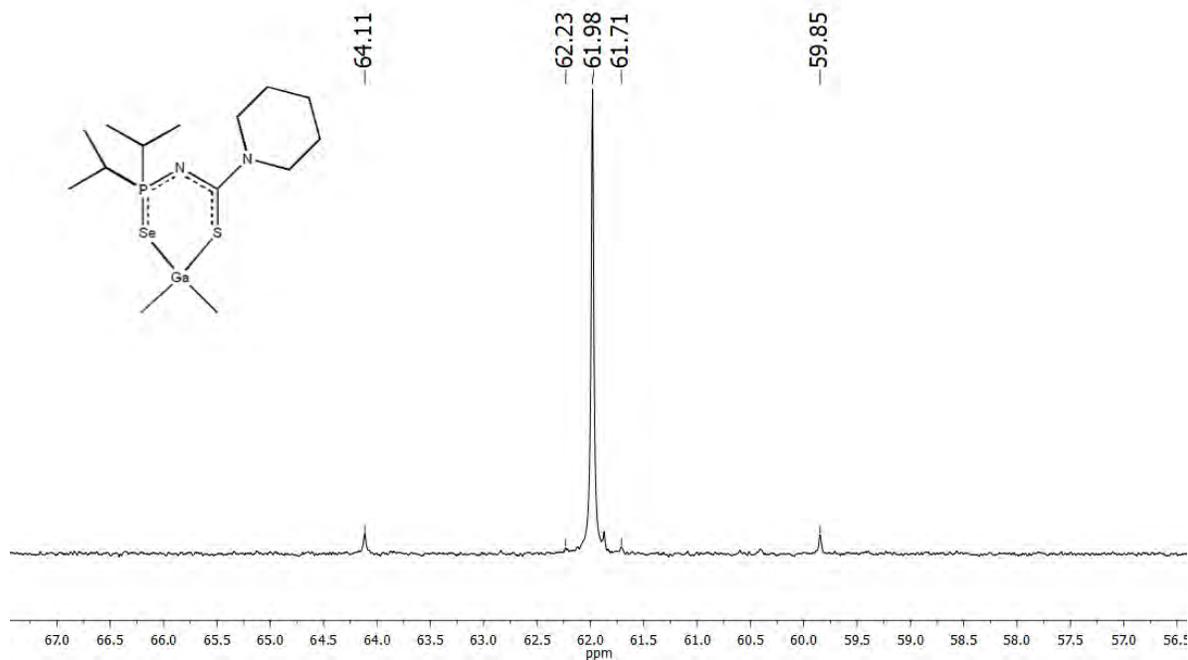


Figura 23.- Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de Ga-Se,S (C_6D_6 , 121 MHz).

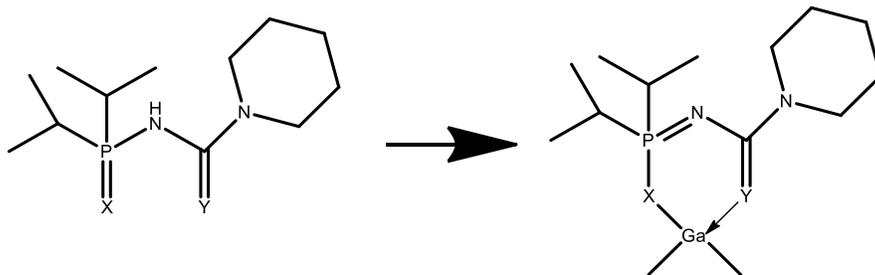
3.2.3 Resonancia magnética nuclear de ^1H de los compuestos de coordinación.

Las señales observadas para los compuestos de coordinación, en RMN de protón, fueron las siguientes: Dos multipletes de los CH_2 enlazados a nitrógeno (3.89-3.17 ppm), doble de septuplete para el CH del isopropilo, excepto para el compuesto Ga-Se,O donde se observa un octuplete (2.06-1.59 ppm), multiplete para los CH_2 de la piperidina, no enlazados a N (1.36-0.93 ppm), multiplete para los CH_2 de la piperidina, no enlazados a N (1.36-0.93 ppm), dos tipos de CH_3 ambos del isopropilo, etiquetados como CH_3^a (1-15-0.85 ppm) y CH_3^b (1.1-0.79 ppm), cada uno generando un doble de dobles o un triplete, y un singulete de los CH_3 enlazados al Ga (0.47-0 ppm). El resumen de los desplazamientos químicos de los compuestos de coordinación se encuentra en la tabla 22. A manera de ejemplo se puede ver el espectro de ^1H para el compuesto Ga-Se,S en la figura 25.

Las señales de los protones del grupo isopropilo, tanto del CH como de los CH_3 , presentan acoplamiento con fósforo. Los compuestos Ga-S,O, Ga-S,S y Ga-Se,S, en el caso del *i*-Pr (CH), exhiben un doble de septuplete descrito previamente en el esquema 13, cuyas constantes $^2J_{\text{H-P}}$ tienen valores entre 9.6 a 8.4 Hz, seguido de un segundo acoplamiento $^3J_{\text{H-H}}$ con valores alrededor de 7 Hz. Respecto a los CH_3 del isopropilo, los compuestos Ga-Se,O

y Ga-S,O presentan un triplete en una de sus señales, con constante de acoplamiento con fósforo cercana a 7 Hz. Los valores de las constantes se encuentran en la tabla 23.

En comparación a los ligantes se aprecia la ausencia del protón NH, esto debido a su pérdida durante la reacción de coordinación. También se observan ligeros cambios en el desplazamiento químico. El CH del isopropilo se desplaza a campo alto, los CH₂ enlazados a N se mueven a campo bajo, los CH₂ no enlazados a N se invierten en la posición del espectro con los CH₃ de los isopropilos. Esto se debe a la redistribución de densidad electrónica que hay alrededor de los átomos, una vez formado el anillo de seis miembros (esquema 16). Esto también trae como consecuencia mayor rigidez en toda la molécula, hecho que se ve reflejado al poder distinguir los dos CH₂ enlazados a N.



Esquema 16.-Redistribución de la densidad electrónica.

Los valores de las constantes de acoplamiento a tres enlaces de distancia, entre los protones del CH₃ y el fósforo, variaron significativamente con respecto al ligante libre. El decremento de estos valores es congruente con el aumento de densidad electrónica en el fósforo y también es afectado por la variación en el ángulo dihedral ϕ ³¹ (figura 24). Por otro lado las constantes de acoplamiento, ²J_{H-P} son más pequeñas, aunque no significativamente, los cambios pueden deberse a la variación del ángulo P-C-H.³¹ En el caso del compuesto Ga-Se,O esta constante es similar al acoplamiento ³J_{H-H} de tal forma que la multiplicidad de la señal para el CH es un octuplete y no un doble de septupletes como en Se,O.

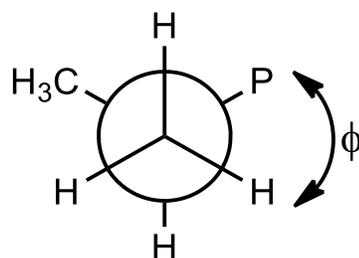


Figura 24.- Representación del ángulo dihedral

Tabla 22.- Caracterización de los compuestos de coordinación por RMN de ^1H . Desplazamientos químicos (C_6D_6 , 300 MHz).

Compuesto Ga-X, Y	Desplazamiento químico (ppm)					
	<i>i</i> -Pr (CH)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^a	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^b	Piperidina (N-CH ₂)	Piperidina	Ga-CH ₃
Ga-S,O	1.59 (dsep)	0.85 (t)	0.79 (dd)	3.17 (m), 3.11 (m)	1.05-0.93 (m)	0 (s)
Ga-S,S	2.04 (dsep)	1.15 (dd)	1.1 (dd)	3.86 (m), 3.55 (m)	1.35-1.20 (m)	0.41 (s)
Ga-Se,O	1.82 (oct)	1.07 (t)	1 (dd)	3.38 (m), 3,34 (m)	1.27-1.15 (m)	0.29 (s)
Ga-Se,S	2.06 (dsep)	1.15 (dd)	1.09 (dd)	3.89 (m), 3.53 (m)	1.36-1.21 (m)	0.47 (s)

Tabla 23.- Caracterización de los compuestos de coordinación por RMN de ^1H . Constantes de acoplamiento (C_6D_6 , 300 MHz)..

Compuesto Ga-X, Y	<i>i</i> -Pr (CH) $^3J_{\text{H-H}}$ (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH) $^2J_{\text{H-P}}$ (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^a $^3J_{\text{H-H}}$ (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^a $^3J_{\text{H-P}}$ (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^b $^3J_{\text{H-H}}$ (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^b $^3J_{\text{H-P}}$ (Hz)
Ga-S,O	7.2	8.4	6.9	6.9	7	5.1
Ga-S,S	6.9	9.6	7.2	10.8	7.2	9.6
Ga-Se,O	6.9	6.9	6.6	6.6	6.9	3.6
Ga-Se,S	6.9	9.3	7.2	9.7	6.9	8.2

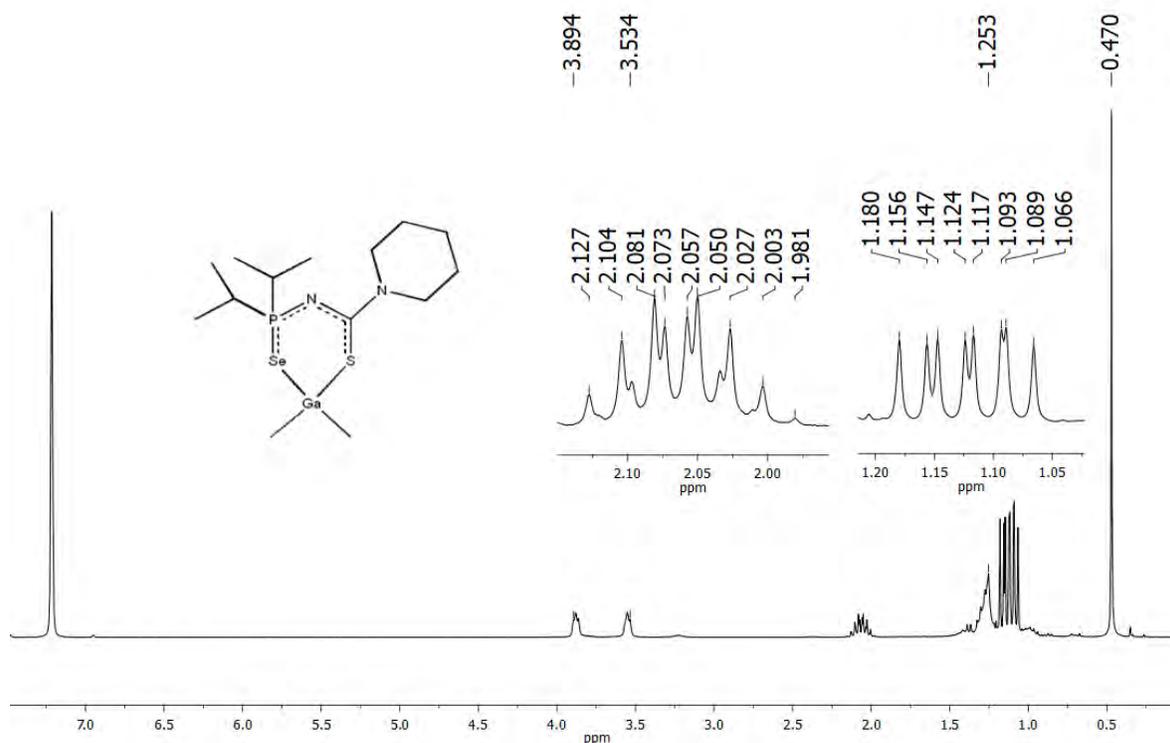


Figura 25.- Espectro de ^1H de Ga-Se,S (C_6D_6 , 300 MHz).

3.2.4 Resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos de coordinación.

La RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DEPT135), de los compuestos organometálicos, muestran las siguientes señales: Dos singletes para el CH_2 enlazado a N (49.35-44.01 ppm), un singlete para CH (33.0-30.2 ppm), un singlete correspondiente a los CH_2 no enlazados a N (26.0, 24.4 ppm), excepto para Ga-Se,S donde se logran distinguir 3 singletes en los CH_2 no enlazados a N, un singlete o doblete para los dos tipos de CH_3 del isopropilo, CH_3^{a} (18.2-15.5 ppm), CH_3^{b} (18.0-15.4 ppm) y un singlete para los CH_3 enlazados a Ga (-0.2 a - 2.9 ppm). El resumen de los desplazamientos químicos se encuentra en la tabla 24. El espectro del compuesto Ga-Se,S se muestra en la figura 26.

Los carbonos del CH_3 y CH del isopropilo presentan multiplicidad debida a su acoplamiento con fósforo. Las constantes de acoplamiento a un enlace de distancia, $^1\text{J}_{\text{C-P}}$, para el CH tienen valores de 72.7 a 64.1 Hz, mientras que los valores, $^3\text{J}_{\text{C-P}}$, para los CH_3^{a} y CH_3^{b} se encuentran alrededor de 4 a 1.5 Hz. Las constantes de acoplamiento de los compuestos se muestran en la tabla 25.

En comparación a los ligantes, los compuestos de coordinación no presentan una variación significativa en el desplazamiento químico, salvo por el cambio de posición que ocurre los CH₂ no enlazados a N de la piperidina y los CH₃ de los isopropilos. Este cambio en el desplazamiento químico se puede asociar a la interacción entre el disolvente (C₆D₆) y el anillo de la piperidina, que cambia una vez formado el compuesto de coordinación³⁸. Se aprecia un aumento de las constantes de acoplamiento entre fósforo y carbono a un enlace de distancia, este puede deberse al aumento del carácter s del enlace, del cual es dependiente este acoplamiento³¹.

Tabla 24.- Caracterización de los compuestos de coordinación por RMN de ¹³C{¹H}. Desplazamientos químicos (C₆D₆, 75 MHz).

Compuesto Ga-X, Y	Desplazamiento químico (ppm)					
	Ga-CH ₃	<i>i</i> -Pr (CH)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^a	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^b	Piperidina (N-CH ₂)	Piperidina
Ga-S,O	-2.9 (s)	30.2 (d)	15.5 (s)	15.4 (s)	45.4 (s), 44.0 (s)	24.5 (s)
Ga-S,S	-2.1 (s)	30.8 (d)	16.1 (d)	16.0 (d)	49.3 (s), 46.4 (s)	24.4 (s)
Ga-Se,O	-0.2 (s)	33.0 (d)	18.2 (s)	18.0 (d)	47.5 (s), 46.3 (s)	26.8 (s)
Ga-Se,S	-1.5	31.2 (d)	16.5 (d)	16.2 (d)	49.3 (s), 46.4 (s)	26.1 (s), 25.8 (s), 24.5 (s)

Tabla 25.- Caracterización de los compuestos de coordinación por RMN de ¹³C{¹H}. Constantes de acoplamiento (C₆D₆, 75 MHz).

Compuesto Ga-X, Y	<i>i</i> -Pr (CH) ¹ J _{C-P} (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^a ² J _{C-P} (Hz)	<i>i</i> -Pr (CH ₃) ^b ² J _{C-P} (Hz)
Ga-S,O	72.7	-	-
Ga-S,S	71.9	1.52	3.8
Ga-Se,O	65.4	-	4.5
Ga-Se,S	64.1	1.0	4.0

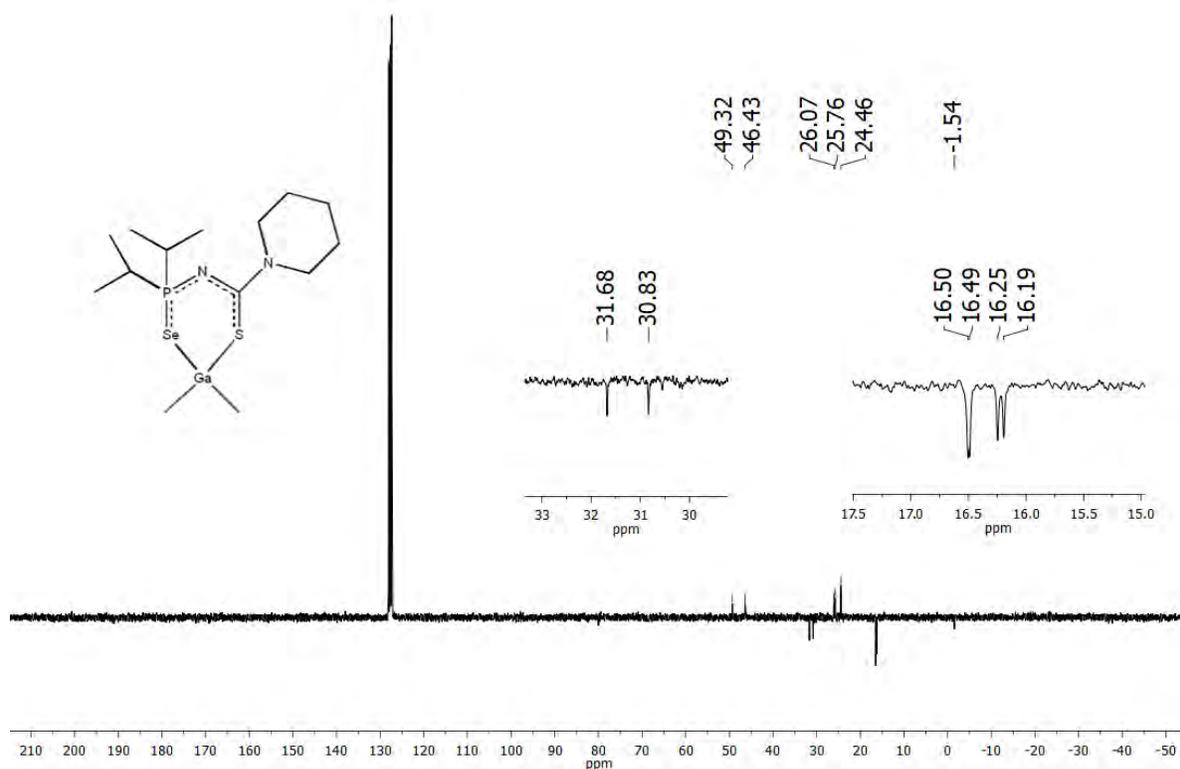


Figura 26.- Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de Ga-Se,S (C_6D_6 , 75 MHz)

3.2.5 Resonancia magnética nuclear de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos de coordinación Ga-Se,O y Ga-Se,S.

La resonancia de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$, se realizó sólo para los compuestos Ga-Se,O y Ga-Se,S, obteniendo un desplazamiento químico de -331.2 y -275.4 ppm, respectivamente, ambos presentan un doblete debido al acoplamiento con fósforo. Las constantes de acoplamiento, $^1J_{\text{Se-P}}$, presentan valores de -491.5 Hz para Ga-Se,O y -516.6 Hz, estos son prácticamente iguales a los observados en fósforo. El resumen de los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento se puede ver en la tabla 26. A manera de ejemplo se muestra el espectro obtenido para el compuesto Ga-Se,S en la figura 27.

Los desplazamientos químicos muestran que el selenio se encuentra con menos densidad electrónica en los compuestos de coordinación en comparación con los ligantes, lo cual es esperado debido al modo de coordinación propuesto. También el decremento en los valores

de las constantes de acoplamiento es esperado debido al aumento de densidad electrónica sobre el átomo de fósforo, aunado al alargamiento del enlace P=Se. Esto también se observa en un compuesto análogo que con tienen el fragmento P=Se, con formula general $\text{Et}_2\text{Ga}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$.^{29b} y $\text{Me}_2\text{Ga}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$ ³⁵ ($^1J_{\text{PSe}}(\text{CDCl}_3)$ -534 Hz en ambos casos).

Tabla 26.- Caracterización por RMN ^{77}Se { ^1H } de los ligantes. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento (C_6D_6 , 57 MHz)

Compuesto Ga-X, Y	Desplazamiento químico (ppm)	$^1J_{\text{Se-P}}$ (Hz)
Ga-Se,O	-331.2	-491.5
Ga-Se,S	-275.4	-516.6

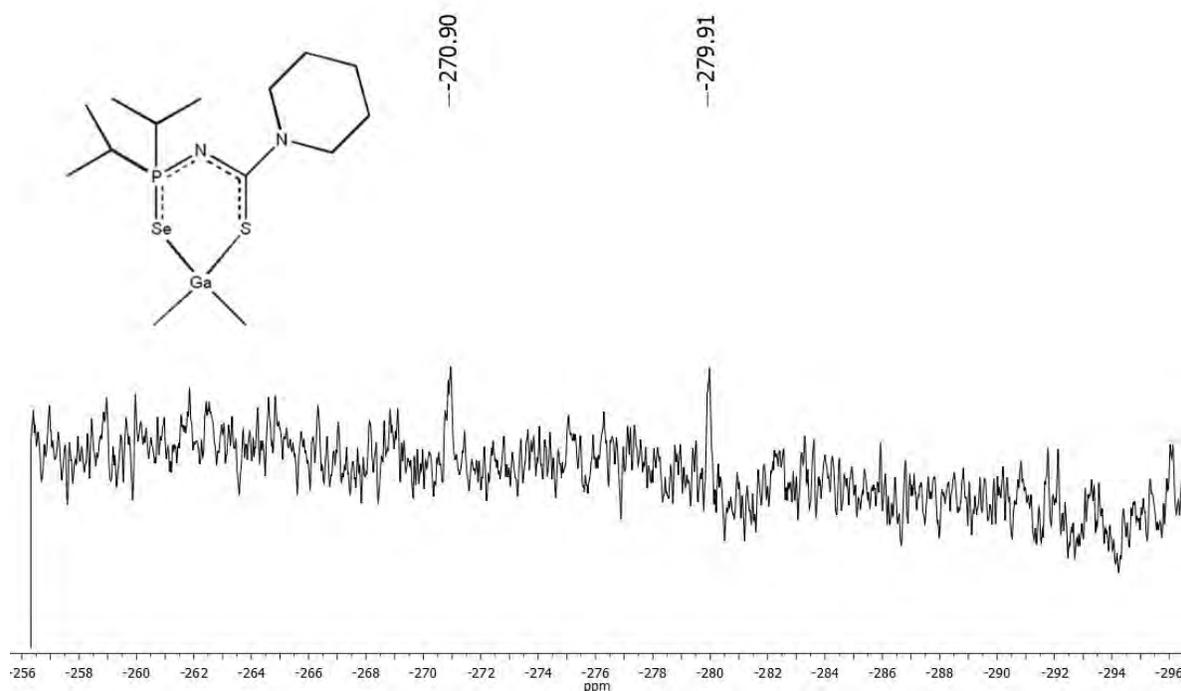


Figura 27.- Espectro de ^{77}Se { ^1H } de Ga-Se,S (C_6D_6 , 57 MHz)

3.2.6 Difracción de rayos X de monocristal de Ga-S,S y Ga-Se,S.

A partir de los compuestos Ga-S,S y Ga-Se,S (figura 28), se obtuvieron cristales mediante el método de evaporación, utilizando hexano como disolvente a una temperatura de -10°C .

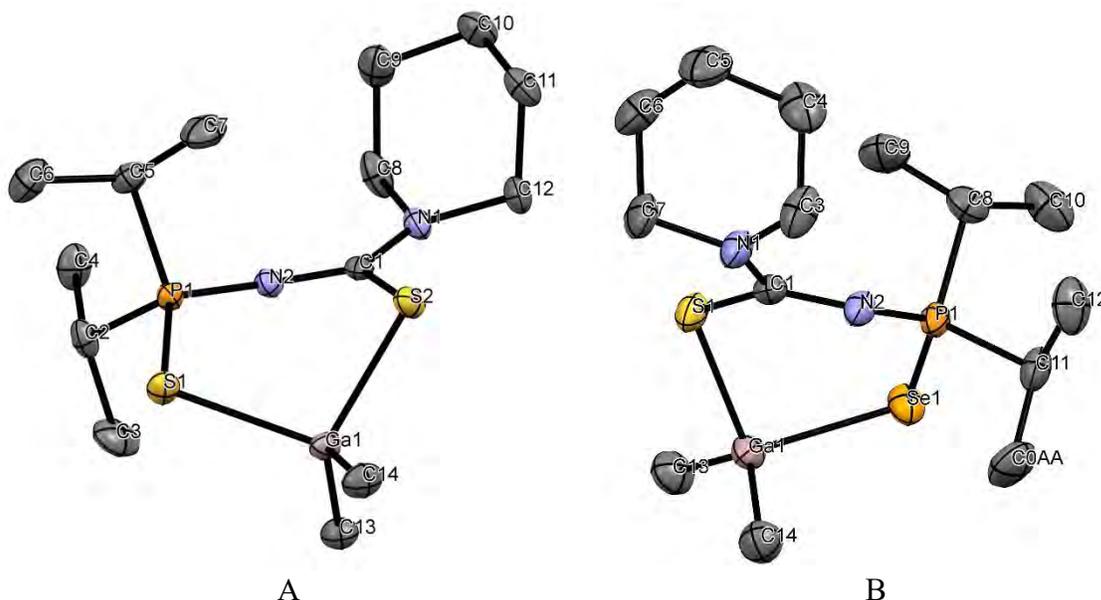


Figura 28.- Diagramas ORTEP de las estructuras moleculares de A) Ga-S,S B) Ga-Se,S (50% de probabilidad, los Hidrógenos son omitidos por claridad).

Las estructuras moleculares para ambos compuestos muestran un metalociclo de seis miembros con geometría tetraédrica distorsionada alrededor de galio. Las dos moléculas presentan ángulos similares, por ejemplo el valor para C-Ga-C es de 123.9° en Ga-S,S y 124.1° para Ga-Se,S, de igual forma el ángulo de mordida que se observa es 101.61° en el caso de S-Ga-S y 101.16° para S-Ga-Se. Los valores de ángulos son parecidos a los compuestos análogos con fórmulas generales $\text{Me}_2\text{Ga}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]$, $\text{Me}_2\text{Ga}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$, $\text{Me}_2\text{Ga}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]$, $\text{Me}_2\text{Ga}[\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]$ y $\text{Me}_2\text{Ga}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{C}_9\text{H}_{10}]$ (C-Ga-C es de 125.3 - 127.6° y para el ángulo de mordida de 96.3 a 103.4).³⁵

Los metalociclos formados muestran en ambos casos una conformación de bote torcido con N y Ga en los ápices. Los ángulos internos de los ciclos, en los dos compuestos, varían entre 134.2° y 94.32° , dichos valores son semejantes a los reportados para $\text{Me}_2\text{Ga}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]$ que también presenta esta conformación.³⁵ Al igual que los ángulos de torsión (PXNCY)Ga de los átomos que conforman el ciclo (tabla 27).

Tabla 27.- Ángulos de torsión de Ga-S,S y Ga-Se,S.

Compuesto	Ángulos de Torsión.					
	SGaSP o SGaSeP	CSGaS o CSGaSe	PNCS	GaSPN o GaSePN	GaSCN	SPNC o SePNC
Ga-S,S	42.01(2)	-60.46(6)	26.0(2)	33.7(1)	-1.46(6)	-47.3(2)
Ga-Se,S	41.71(3)	-62.41(8)	26.2(3)	-1.27(8)	35.5(2)	-47.62(2)

Las distancias de enlace varían entre los metalaciclos y los ligantes. El enlace PN es más largo en los ligantes que en los compuestos de coordinación, mientras los enlaces PS y PSe presentan un aumento en su longitud una vez que los átomos donadores se enlazan al metal. Lo anterior es congruente con lo visto en espectroscopia infrarroja y RMN, confirmando que el modo de coordinación presente tanto en estado sólido como en disolución es el propuesto con anterioridad (esquema 16).

Los datos cristalográficos de ambas estructuras son presentados en la siguiente tabla

Tabla 28.- Datos cristalográficos selectos de los compuestos Ga-S,S y Ga-Se,S.

Compuesto	Ga-S,S	Ga-Se,S
Fórmula	C ₁₄ H ₃₀ GaN ₂ PS ₂	C ₁₄ H ₃₀ GaN ₂ PSeS
Sistema cristalino	Monoclínica	Monoclínica
Grupo espacial	P2 _{1/c}	P2 _{1/c}
Z	4	4
ρ(g cm⁻³)	1.363	1.498
A	8.1856(2)	8.1916(3)
B	11.3941(3)	11.5234(3)
C	20.5130(5)	20.6321(7)
A	90	90
B	94.621(3)	94.082(4)
Γ	90	90
V	1906.99(9)	1942.62(11)
μ (mm⁻¹)	1.739	3.474
F000	824	896.0
Método de corrección	Multi-Scan	Multi-Scan
Reflexión única Rint	4585	4650
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0261, 0.0605	0.0304, 0.0639
R1, wR2 (all data)	0.0307, 0.0625	0.0428, 0.0689
Goof²	1.050	1.050

En la tabla 29 y 28 se presentan las principales distancias y ángulos de enlace para cada uno de los compuestos organometálicos.

Tabla 29.- Distancias de enlace de los compuestos de coordinación

Compuesto	Distancias (Å)					
	P-X	P-N	N-C	C-S	Ga-X	Ga-S
Ga-S,S	2.0377(6)	1.6061(14)	1.314(2)	1.7585(2)	2.3755(5)	2.3436(5)
Ga-Se,S	2.1932(6)	1.6047(18)	1.317(3)	1.757(2)	2.4942(3)	2.3492(6)

Tabla 30.- Distancias de enlace de los compuestos de coordinación

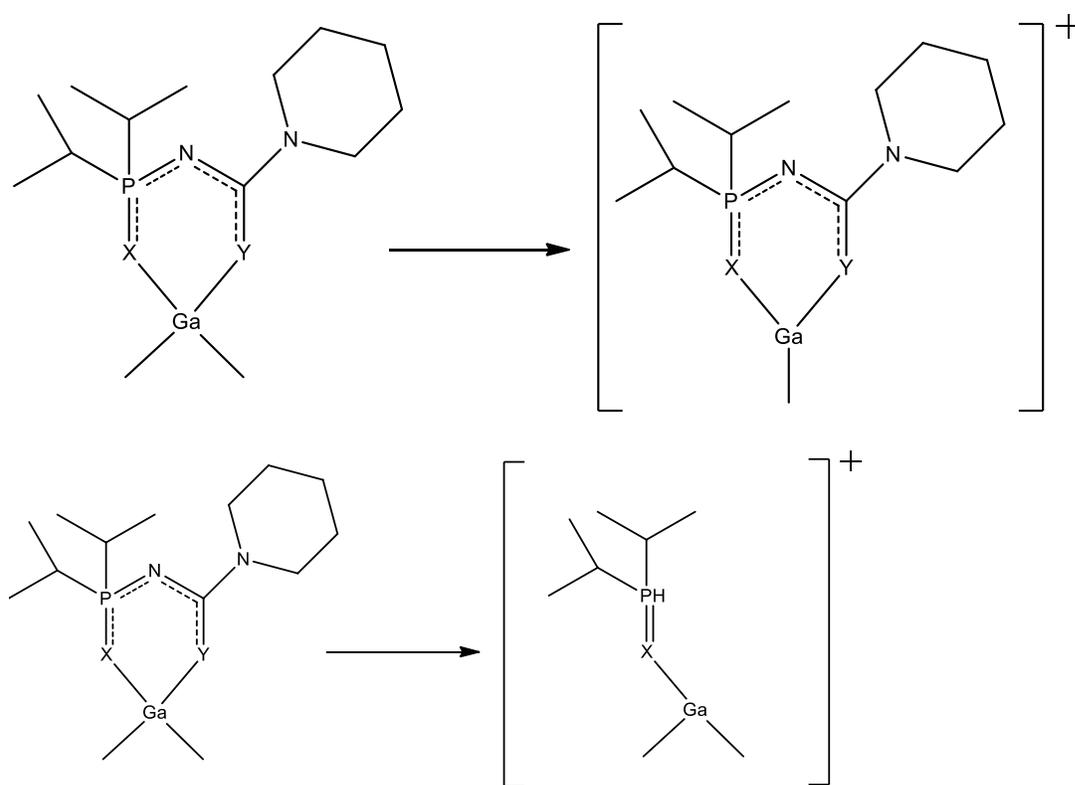
Compuesto	Ángulos (°)							
	P-N-C	N-P-S o N-P-Se	S-C-N	P-S-Ga o P-Se-Ga	C-S-Ga	S-Ga-S o Se-Ga-S	C-Ga-S o C-Ga-Se	C-Ga-C
Ga-S,S	133.20(12)	120.82(5)	124.89(13)	98.28(2)	101.61(5)	100.707(16)	109.09(5) 108.6405(5) 107.38(6) 104.65(6)	123.90(7)
Ga-Se,S	134.15(16)	121.11(7)	124.93(17)	94.320(18)	102.63(7)	101.160(19)	109.45(8) 108.80(8) 106.73(8) 104.16(8)	124.10(11)

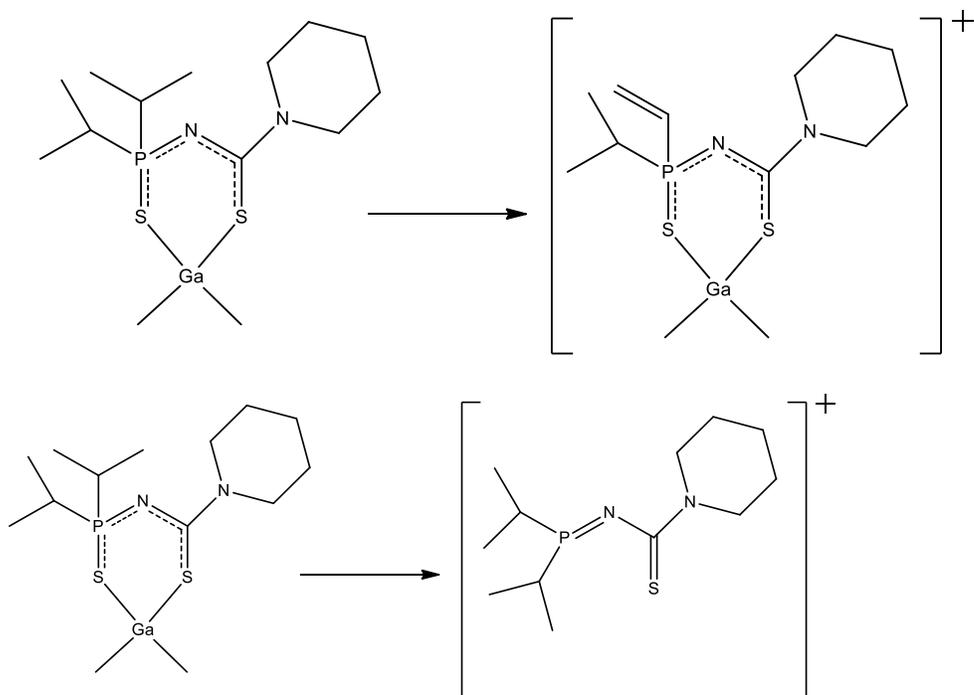
3.2.7 Espectrometría de masas y análisis elemental de los compuestos de coordinación.

Los resultados de espectrometría de masas obtenidos por impacto electrónico para los compuestos de coordinación, a excepción de Ga-S,S que se realizó por ADTR, se presentan en la tabla 31. Los compuestos de coordinación muestran un patrón de fragmentación similar. En primera instancia se observa que ninguno presenta el ion molecular esperado, sino un primer fragmento en el cual se muestra la pérdida de un CH₃ (esquema 17), también presentan un segundo fragmento generado a partir de la pérdida de C₅H₁₀N-C(X)N

(esquema 17). Los fragmentos propuestos cumplen con la isotopía esperada, confirmando la presencia de Ga y Se, según sea el caso.

En el espectro de Ga-S,S si se observa el ion molecular (391 m/z), y se observan dos fragmentos, el primero corresponde a la pérdida de metano y el segundo a la pérdida de un fragmento que contienen Ga, ya que no se observa la isotopía de este elemento, ambas propuestas se pueden ver en el esquema 17. La utilización de un método de ionización distinto da como resultado diferencias en los fragmentos observados. En la figura 29 se muestra el espectro obtenido para Ga-Se,S.





Esquema 17.- Fragmentaciones de los compuestos de coordinación.

Tabla 31.- Espectrometría de masas ADTR*, impacto electrónico y análisis elemental de los compuestos de coordinación.

Compuesto Ga-X, Y	Ión molecular m/z	Fragmento 1 (Fórmula) m/z	Fragmento 2 (Fórmula) m/z	Análisis elemental (calculado)	Análisis elemental (observado)
Ga-S,O	-	359 [C ₁₃ H ₂₇ GaN ₂ POS] ⁺	249 [C ₈ H ₂₁ GaPS] ⁺	N[%] 7.46 C[%] 44.82 H[%] 8.06 S[%] 8.54	N[%] 6.64 C[%] 43.83 H[%] 8.18 S[%] 8.20
*Ga-S,S	391	375 [C ₁₃ H ₂₆ GaN ₂ PS ₂] ⁺	259 [C ₁₂ H ₂₄ N ₂ PS] ⁺	N[%] 7.16 C[%] 42.97 H[%] 7.72 S[%] 16.39	N[%] 6.91 C[%] 42.53 H[%] 7.65 S[%] 16.14
Ga-Se,O	-	407 [C ₁₃ H ₂₇ GaN ₂ POSe] ⁺	297 [C ₈ H ₂₁ GaPSe] ⁺	N[%] 6.63 C[%] 39.84 H[%] 7.16	N[%] 5.90 C[%] 37.77 H[%] 6.97
Ga-Se,S	-	423 [C ₁₃ H ₂₇ GaN ₂ PSSe] ⁺	313 [C ₈ H ₂₁ GaPSe] ⁺	N[%] 6.39 C[%] 38.37 H[%] 6.9 S[%] 7.31	N[%] 5.95 C[%] 40.10 H[%] 7.40 S[%] 6.44

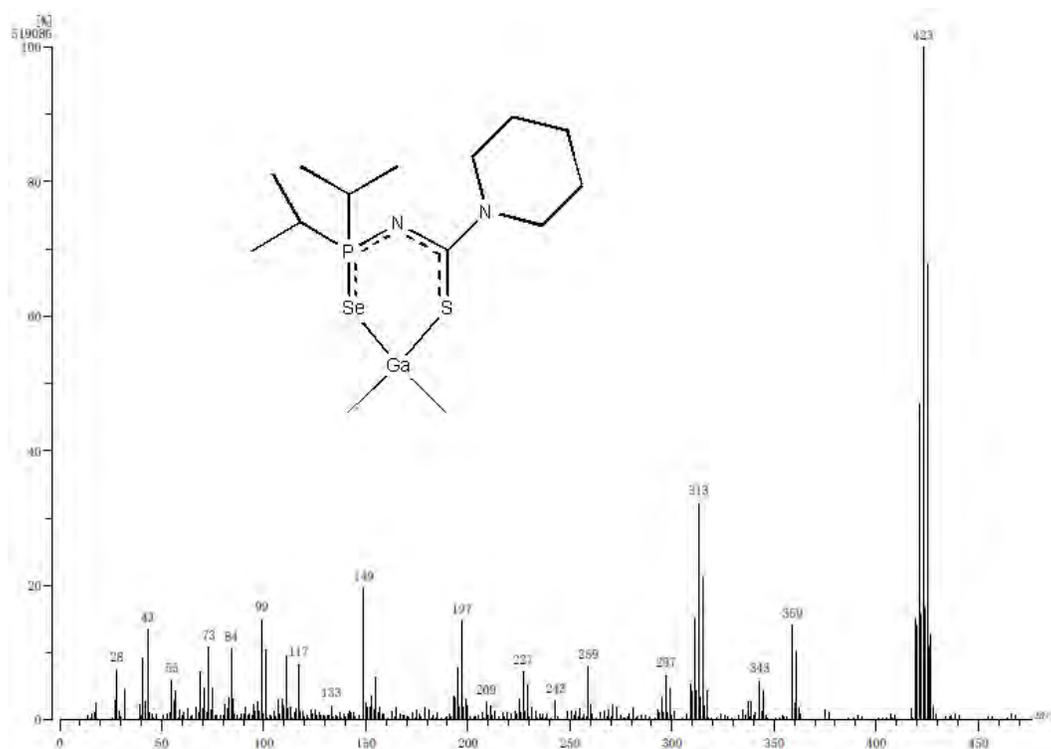


Figura 29.- Espectro de masas por impacto electrónico de Ga-Se,S.

3.2.8 Evaluación de los compuestos de coordinación como precursores unimoleculares

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a los análisis ATG (análisis termo gravimétrico) y CDB (calorimetría diferencial de barrido). El primero nos permite observar cambios en la masa de la muestra en función del aumento de la temperatura, mientras el segundo mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia conforme se aplica calor³⁹. El aumento de temperatura causa distintos procesos físicos o químicos (cristalización, fundición, descomposición, oxidación), estos cambios afectan directamente la energía interna del sistema, por lo cual esta técnica nos permite evaluar el comportamiento termodinámico de nuestra muestra.⁴⁰

El análisis termogravimétrico de los compuestos, muestra un proceso de descomposición en un solo paso en un intervalo de temperatura de 200°C a 350°C. El residuo final calculado a 450°C es mayor al esperado para todos los compuestos en aproximadamente un 12% (ver tabla 31), esto se debe a que los precursores sintetizados no contienen la estequiometría

exacta para el producto final. Tomando en cuenta que por cada tres moléculas del precursor se formará una del material Ga_2X_3 , siempre sobraré un átomo de Ga, teniendo como consecuencia la formación de subproductos u otro material (GaX), que terminará afectando el valor de dicho porcentaje residual.

El análisis por medio del CDB muestra varios procesos importantes, el primero de ellos endotérmico, correspondiente a un cambio de estado, ya sea punto de fusión o ebullición. El siguiente proceso es asociado a la descomposición de la molécula, en nuestro caso en particular ocurre endotérmicamente para todos los compuestos. En algunos compuestos se aprecian procesos por arriba de $450^{\circ}C$, estos pueden deberse a los subproductos no volátiles, los cuales pueden experimentar oxidaciones o cambios de estado. En la figura 30 se puede apreciar la gráfica obtenida del ATG acoplado a CDB del compuesto de coordinación con clave Ga-Se,S. El resumen del análisis por estas técnicas para los precursores se encuentra en la tabla siguiente.

Tabla 32.- ATG y CDB de los precursores unimoleculares.

Precursor Ga-X, Y	Punto de fusión o ebullición* (°C)	Intervalo de descomposición (°C)	Velocidad máxima de descomposición (°C)	% Residual teórico	% Residual obtenido	Material esperado
Ga-S,O	73*	200-325	264.4	20.9	32	Ga_2S_3
Ga-S,S	68	200-325	254.3	20.0	31	Ga_2S_3
Ga-Se,O	104*	200-350	248.5	29.7	43	Ga_2Se_3
Ga-Se,S	93	200-350	241.0	28.6	39	Ga_2Se_3

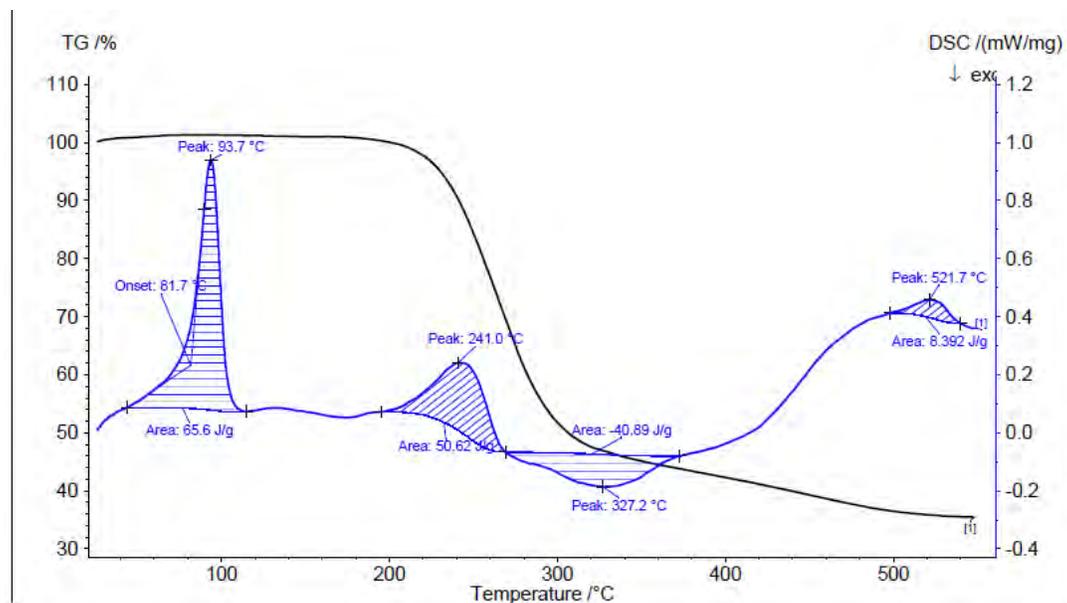


Figura 30.-Gráficas de ATG (negro) y CDB (azul) de Ga-Se,S.

3.3 Síntesis y caracterización de películas delgadas de calcogenuros de galio (III)

Las películas delgadas se obtuvieron utilizando los precursores unimoleculares sintetizados, estos fueron disueltos en tolueno para la posterior formación del aerosol, el cual fue llevado al reactor utilizando Ar como gas arrastre. Los depósitos fueron realizados en substratos de SiO₂ a una temperatura de 450°C.

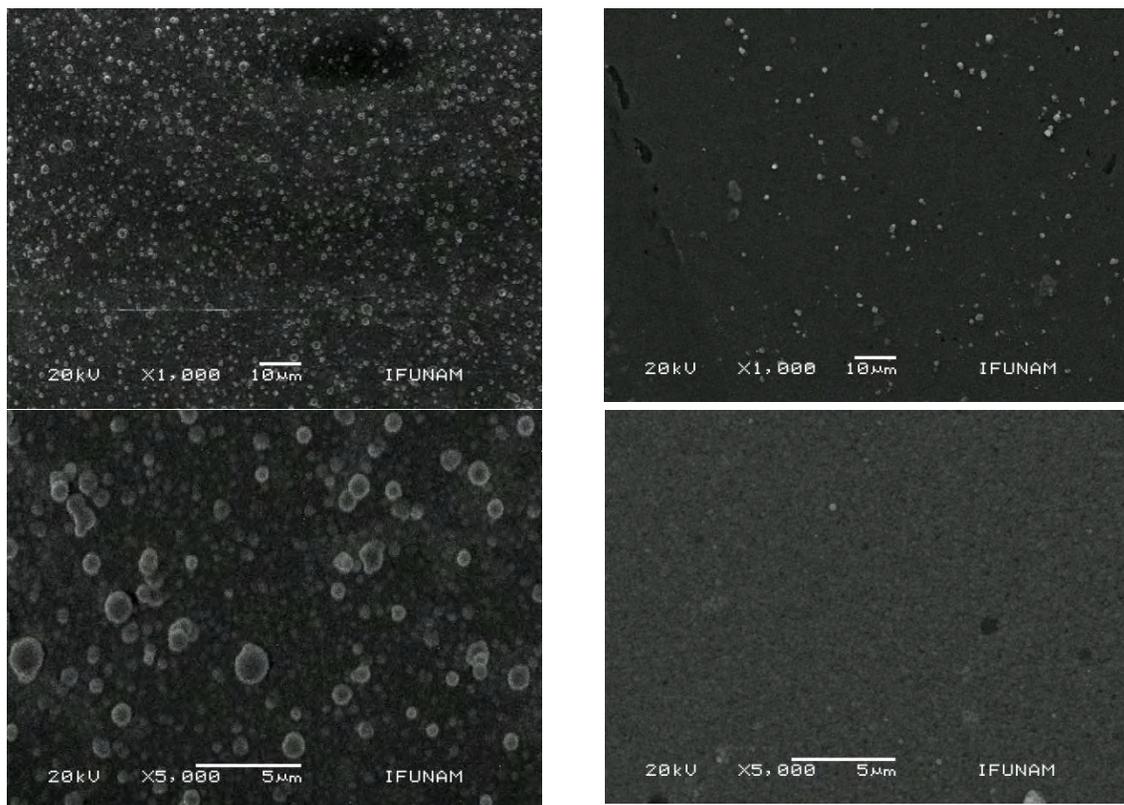
A continuación se muestran los resultados obtenidos para la caracterización de las películas a través de las técnicas de microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva, difracción de rayos X de ángulo rasante, micro-ATR ,UV-Vis y fotoluminiscencia.

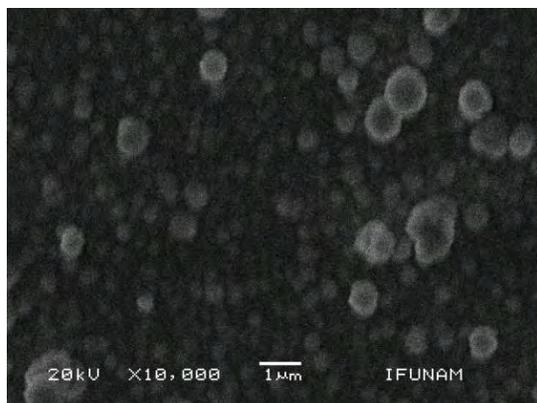
3.3.1 Microscopía de las películas delgadas de Ga₂S₃.

Las imágenes (figura 31) de microscopía electrónica de barrido, de las películas sintetizadas con el precursor Ga-S,O muestra agregados esféricos de diversos tamaños y una superficie considerablemente uniforme. Por otro lado las micrografías de los materiales obtenidos con el precursor Ga-S,S también muestran agregados esféricos, pero con dimensiones similares y una superficie uniforme. Lo anterior nos permite proponer que el modo de crecimiento es en forma de capas en ambos casos. Las ampliificaciones utilizadas dejan ver que el tamaño de partícula es menor a 1 μm. Los agregados esféricos son

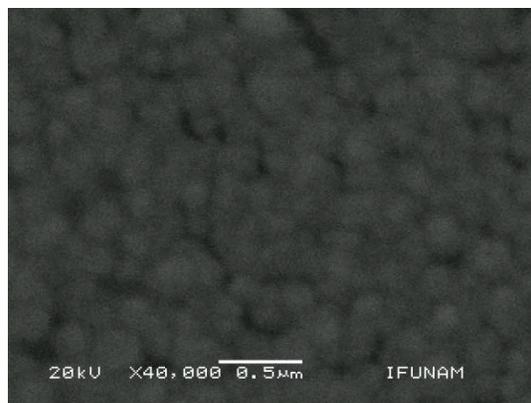
parecidos a los obtenidos para α -Ga₂S₃ (hexagonal) a partir de los precursores Ga[(Hex)(Me)NS₂]₃² por DQV-BP y a partir de Ga(SCOMe)Me(dmpy)¹ por DQV-AA. Por el contrario, el mismo α -Ga₂S₃, pero con morfología muy diferente (placas laminares), se obtuvo a partir del precursor [Ga(S-*i*-Pr₂)(μ -S-*i*-Pr)]₂ por DQVMO-BP.¹⁵

El análisis por espectroscopía de energía dispersiva muestra una relación de 57.13% Ga y 42.87% S para los materiales obtenidos usando Ga-S,S, mientras que utilizando el precursor Ga-S,O se obtuvo 55.12% Ga y 44.88% S, ver figura 32. La relación ideal entre estos elementos para Ga₂S₃ es 40% Ga y 60% S, el mayor porcentaje de Ga observado puede ser consecuencia del tipo de precursor utilizado, ya que no presenta la estequiometría adecuada para la formación del material final. Lo anterior también podría ser causante de las impurezas de P y C presentes en las películas, debido a que los subproductos formados podrían no ser lo suficientemente volátiles. Sin embargo, para asegurarnos de esto último, se analizaron las películas que presentaron considerables porcentajes de P y C por infrarrojo (ATR). Los resultados se describirán más adelante.



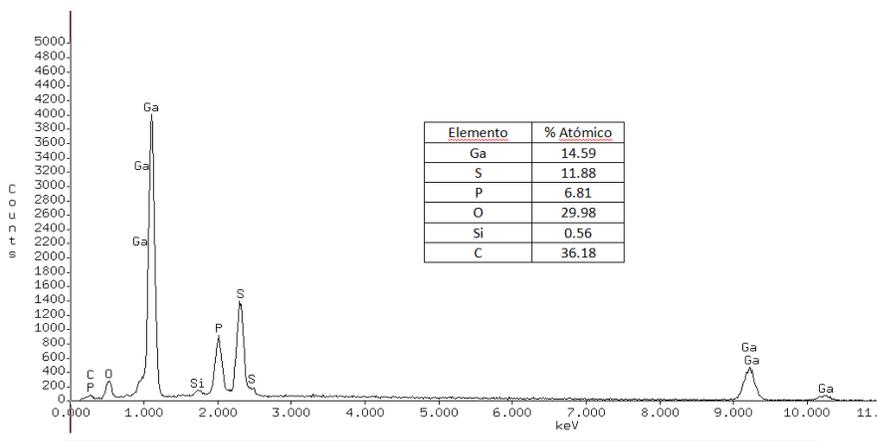


A

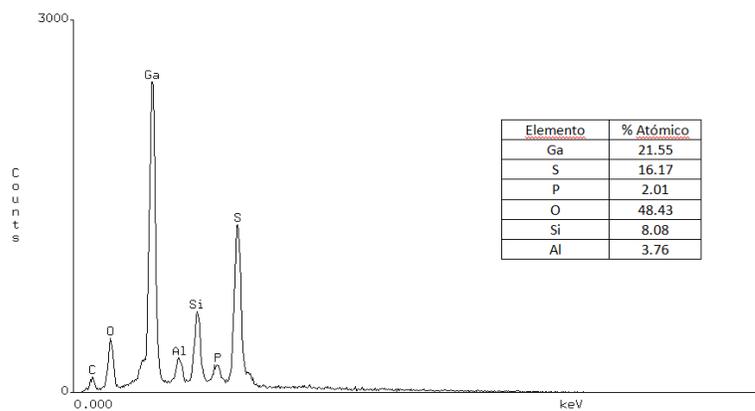


B

Figura 31.- Micrografías (MEB) A) Ga_2S_3 a partir de Ga-S,O B) Ga_2S_3 a partir de Ga-S,S.



A



B

Figura 32.- Espectro de EED A) Ga_2S_3 a partir de Ga-S,O y B) Ga_2S_3 a partir de Ga-S,S

3.3.2 Difracción de rayos X de ángulo rasante de las películas Ga₂S₃

Existen tres estructuras cristalinas para el material Ga₂S₃, hexagonal (α -Ga₂S₃), cúbica (γ -Ga₂S₃) y monoclinica⁴¹. El difractograma obtenido para las películas sintetizadas a partir de Ga-S,S (figura 33), muestra que la fase predominante para el material es la cúbica. Los materiales obtenidos por otros precursores exhiben solamente las fases monoclinica y hexagonal.^{1,2,15} Las impurezas no son debidas a fósforo elemental, o galio elemental, ya que no hay señales en el difractograma que coincidan con las fases existentes para estos elementos.

A través de la indexación por el método analítico (tabla 33) se corroboró el tipo de fase presente, obteniendo el parámetro “a”, por medio de la ecuación 1, donde $\lambda = 1.54$ y $K = 0.022$ (valores en amarillo), arrojando un valor igual a 5.2, el cual es similar al reportado en la carta cristalográfica, $a = 5.21$, para la fase cúbica (JPCDS 43-0916).

$$a = \frac{\lambda}{2\sqrt{K}}$$

Ecuación 1.- Ecuación para calcular el parámetro “a”

El tamaño de partícula estimado mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 2), da un valor de 21.4 nm usando el precursor Ga-S,S.

$$\tau = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta}$$

Ecuación 2.- Ecuación de Scherrer

No se logró obtener un difractograma de las películas a partir del precursor Ga-S,O, esto debido a que estos materiales poseen un espesor tan pequeño, que no es posible medirlas a través de difracción de rayos X de ángulo rasante, aun cuando se intentaron con ángulos menores a 2°. También podría deberse a que las películas obtenidas sean amorfas.

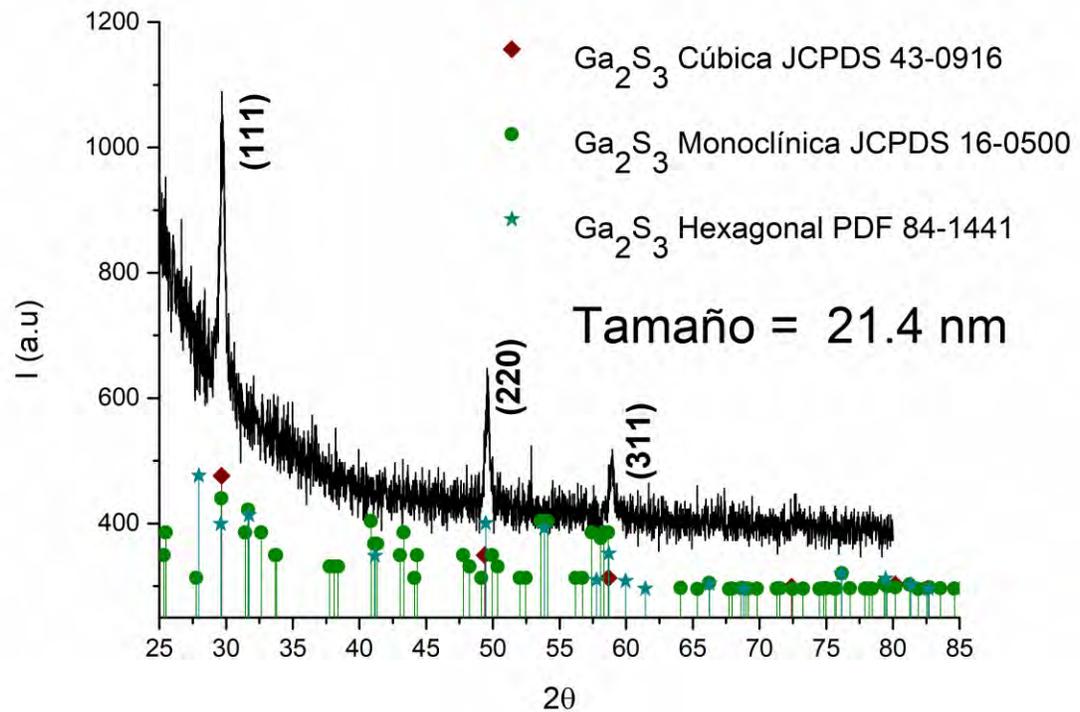


Figura 33.- Difractograma del material Ga_2S_3 a partir de Ga-S,S.

Tabla 33.-Indexación por el método analítico del material Ga_2S_3 a partir del precursor Ga-S,S

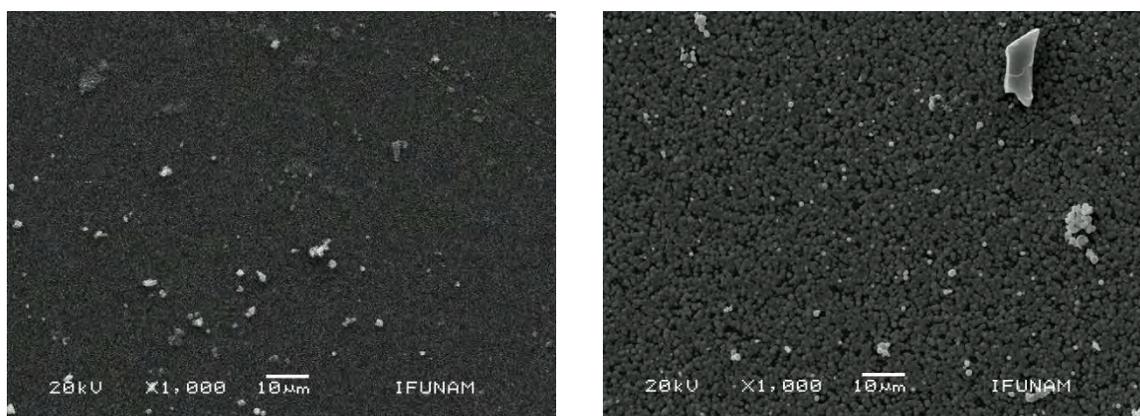
pico	$2\theta^\circ$	2θ rad	\sin^2 θ	$\sin 2\theta$ /2	$\sin 2\theta$ /3	$\sin 2\theta$ /4	$\sin 2\theta$ /5	$\sin 2\theta$ /6	$\sin 2\theta$ /8	$\sin 2\theta$ /9	$\sin 2\theta$ /10	$\sin 2\theta$ /11	$\sin 2\theta$ /12	$\sin 2\theta$ /16	$\sin 2\theta$ /19
1	29.7 40	0.51 9	0.06 6	0.033	0.022	0.016	0.013	0.011	0.008	0.007	0.007	0.006	0.005	0.004	0.003
2	49.6 50	0.86 7	0.17 6	0.088	0.059	0.044	0.035	0.029	0.022	0.020	0.018	0.016	0.015	0.011	0.009
3	59.0 00	1.03 0	0.24 2	0.121	0.081	0.061	0.048	0.040	0.030	0.027	0.024	0.022	0.020	0.015	0.013

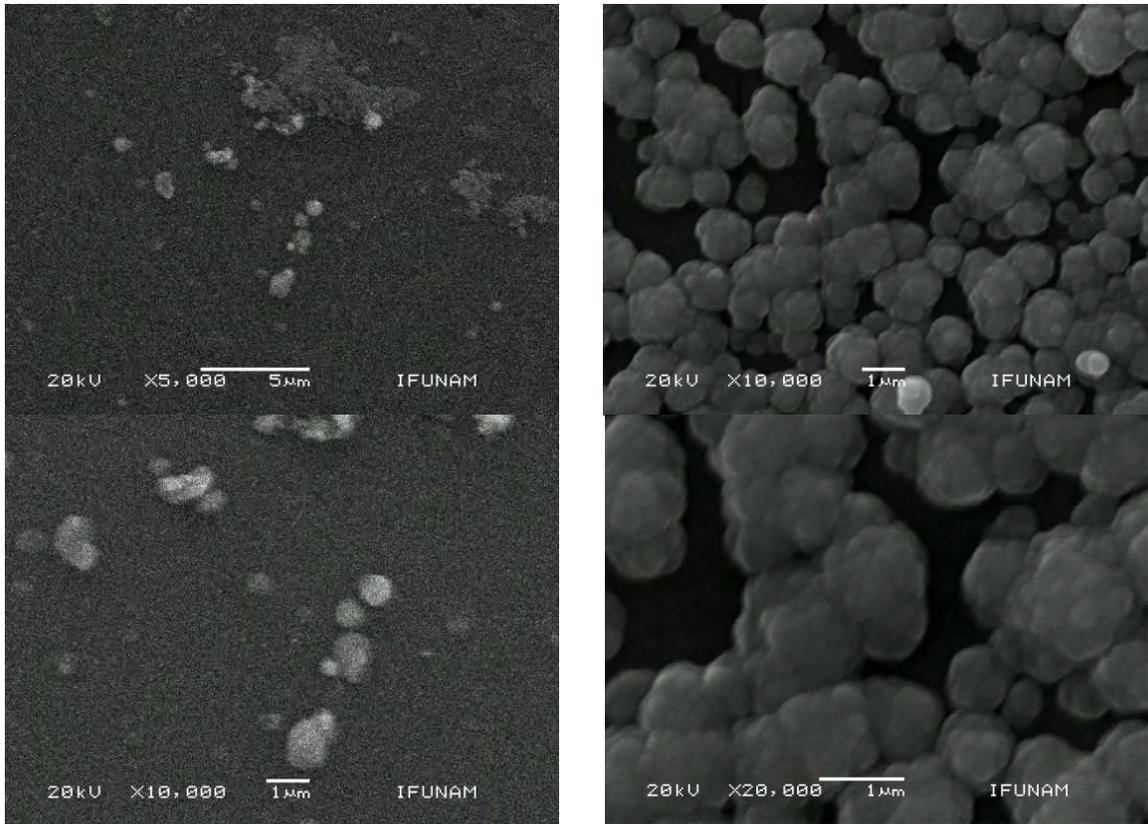
3.3.3 Microscopía de las películas delgadas de Ga_2Se_3 .

Las imágenes (figura 34) para las películas obtenidas a partir de los precursores Ga-Se,O y Ga-Se,S muestra agregados esféricos de tamaños similares, las ampliaciones utilizadas dejan ver que el tamaño de partícula es menor a 1 μm . En el caso del material obtenido utilizando el precursor Ga-Se,S, se aprecian huecos o poros por lo cual no podemos hablar

de una superficie totalmente homogénea, caso contrario al material sintetizado con Ga-Se,O, donde si se presenta una película uniforme, lo anterior nos permite identificar que el modo de crecimiento que se presenta utilizando el precursor Ga-Se,S es en islas, mientras que usando Ga-Se,O se propone un crecimiento en forma de capas. En la literatura se ha utilizado el precursor $\text{Me}_2\text{Ga}[i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})i\text{-Pr}_2]$ a partir del cual se obtuvo Ga_2Se_3 cúbico con morfología de placas perpendiculares al sustrato con orientación aleatoria,¹⁶ mientras que con el compuesto $[\text{GaCl}_3(\text{SeBu}_2)]$ se genera el mismo tipo de material pero con partículas no definidas.¹⁷

El análisis por espectroscopía de energía dispersiva (figura 35) muestra una relación de 52.5% Ga y 47.5% Se para los materiales obtenidos usando Ga-Se,O, mientras que lo encontrado utilizando el precursor Ga-Se,S fue 44.63% Ga y 55.37% Se. La relación ideal entre estos elementos para Ga_2Se_3 es 40% Ga y 60% S, como se explicó previamente el mayor porcentaje de Ga observado puede ser consecuencia del tipo de precursor utilizado. La espectroscopía de energía dispersiva también muestra impurezas de C, P y S, nuevamente esto podría deberse a la formación de subproductos no volátiles o a la descomposición incompleta del precursor. El análisis de IR acoplado a microscopio también se llevó a cabo en estos casos.

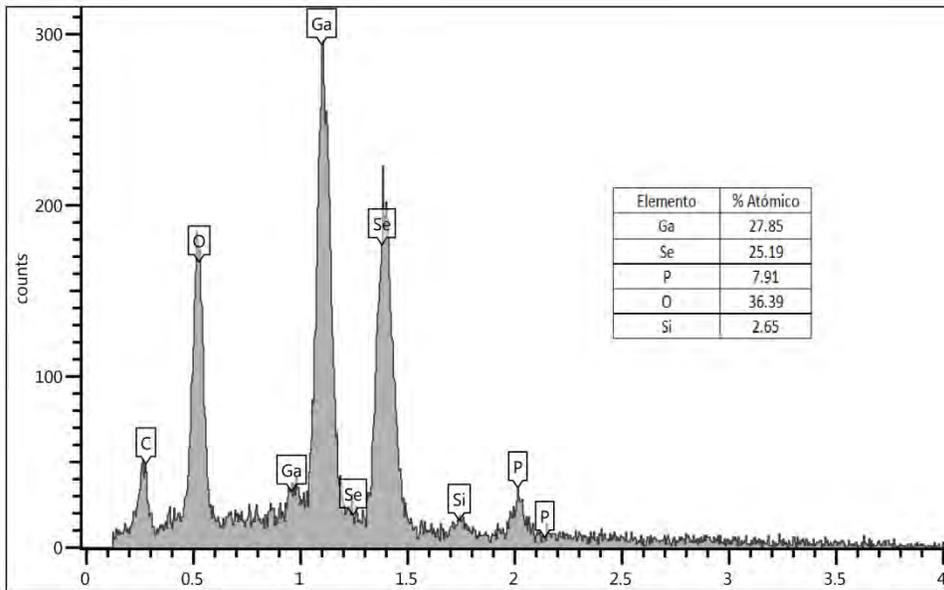




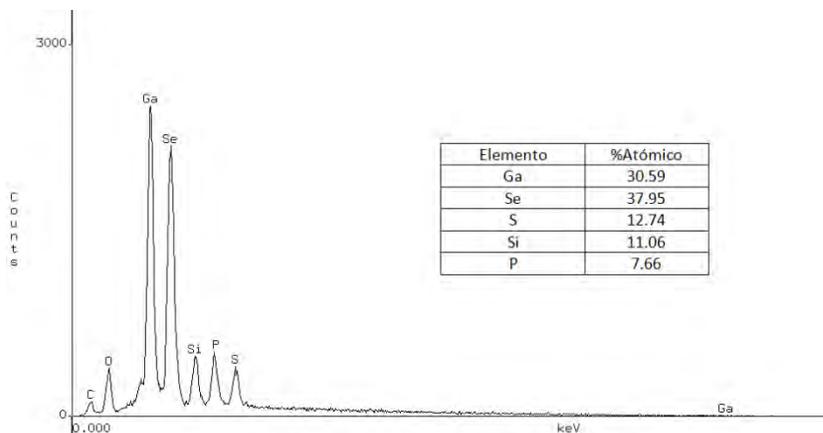
A

B

Figura 34.- Micrografias SEM A) Ga_2Se_3 a partir de Ga-Se,O B) Ga_2Se_3 a partir de Ga-Se,S.



A



B

Figura 35 .- Espectro EED A) Ga_2Se_3 a partir de Ga-Se,O y B) Ga_2Se_3 a partir de Ga-Se,S.

3.3.4 Difracción de rayos X de ángulo rasante de las películas Ga_2Se_3 .

Existen dos estructuras cristalinas para el material Ga_2Se_3 , cúbica ($\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$) y monoclinica ($\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$). Los difractogramas obtenidos tanto para las películas sintetizadas a partir de Ga-Se,O (figura 36), como para las obtenidas con Ga-Se,S (figura 37), muestran que la fase predominante para ambos materiales es la cúbica. En la literatura la fase cúbica se obtuvo a través del precursor $\text{Me}_2\text{Ga}[i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})i\text{-Pr}_2]$ ¹⁶ por el método de DQV asistido por aerosol y por DQV-BP, mientras que el precursor $[\text{GaCl}_3(\text{SeBu}_2)]$ ¹⁷ lleva a la formación de la fase monoclinica de Ga_2Se_3 por el método de DQV-BP. Por otro lado, las impurezas no son debidas a fósforo elemental, o galio elemental, ya que no hay señales en el difractograma que coincidan con las fases existentes para estos elementos.

A través de la indexación por el método analítico tabla 34 y 35, se corroboró el tipo de fase presente, obteniendo el parámetro “a” con valor igual a 5.4 (ecuación 1), el cual es similar al reportado en la carta cristalográfica, $a = 5.42$, para la fase cúbica (JPCDS 05-0724).

El tamaño de partícula estimado mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 2), da un valor de 15.25 nm para las películas sintetizadas a partir del precursor Ga-Se,O y 19.7 nm usando el precursor Ga-Se,S.

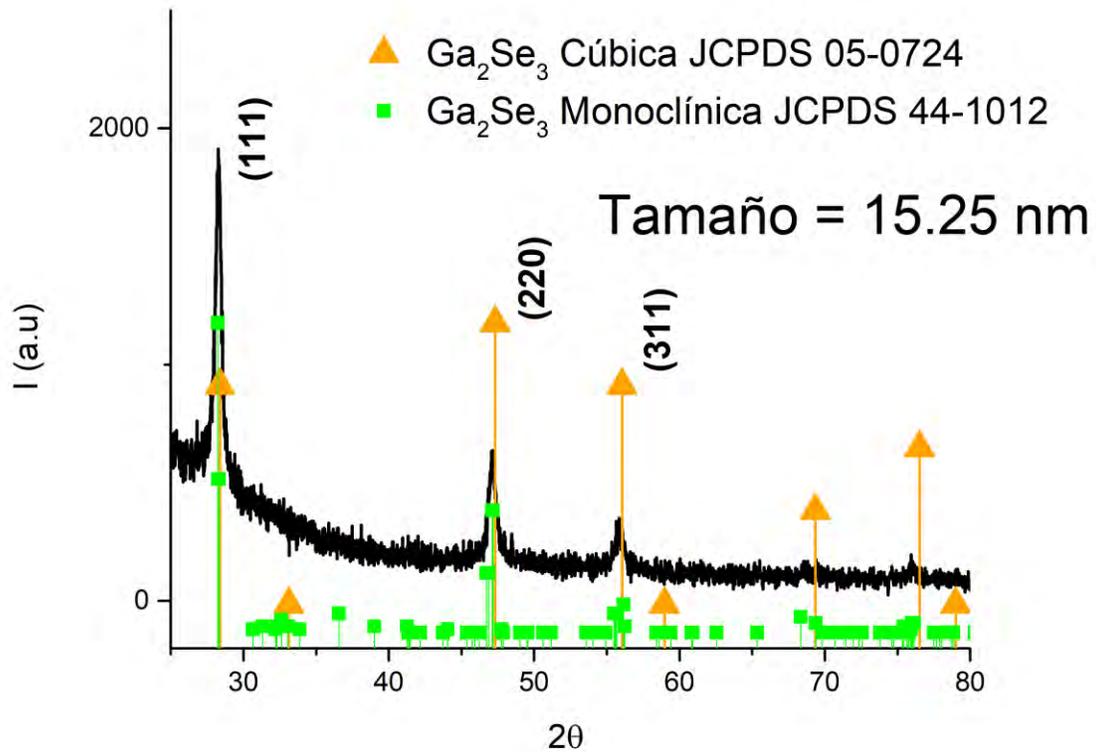


Figura 36.- Difractograma del material Ga_2Se_3 a partir de Ga-Se,O.

Tabla 34.- -Indexación por el método analítico del material Ga_2S_3 a partir del precursor Ga-Se,O

Pico	$2\theta^\circ$	2θ rad	$\sin^2 \theta$	$\sin 2\theta / 2$	$\sin 2\theta / 3$	$\sin 2\theta / 4$	$\sin 2\theta / 5$	$\sin 2\theta / 6$	$\sin 2\theta / 8$	$\sin 2\theta / 9$	$\sin 2\theta / 10$	$\sin 2\theta / 11$	$\sin 2\theta / 12$	$\sin 2\theta / 16$	$\sin 2\theta / 19$
1	28.2 5	0.49 3	0.06 0	0.030	0.020	0.015	0.012	0.010	0.007	0.007	0.006	0.005	0.005	0.004	0.003
2	47.1 6	0.82 3	0.16 0	0.080	0.053	0.040	0.032	0.027	0.020	0.018	0.016	0.015	0.013	0.010	0.008
3	55.8 5	0.97 5	0.21 9	0.110	0.073	0.055	0.044	0.037	0.027	0.024	0.022	0.020	0.018	0.014	0.012

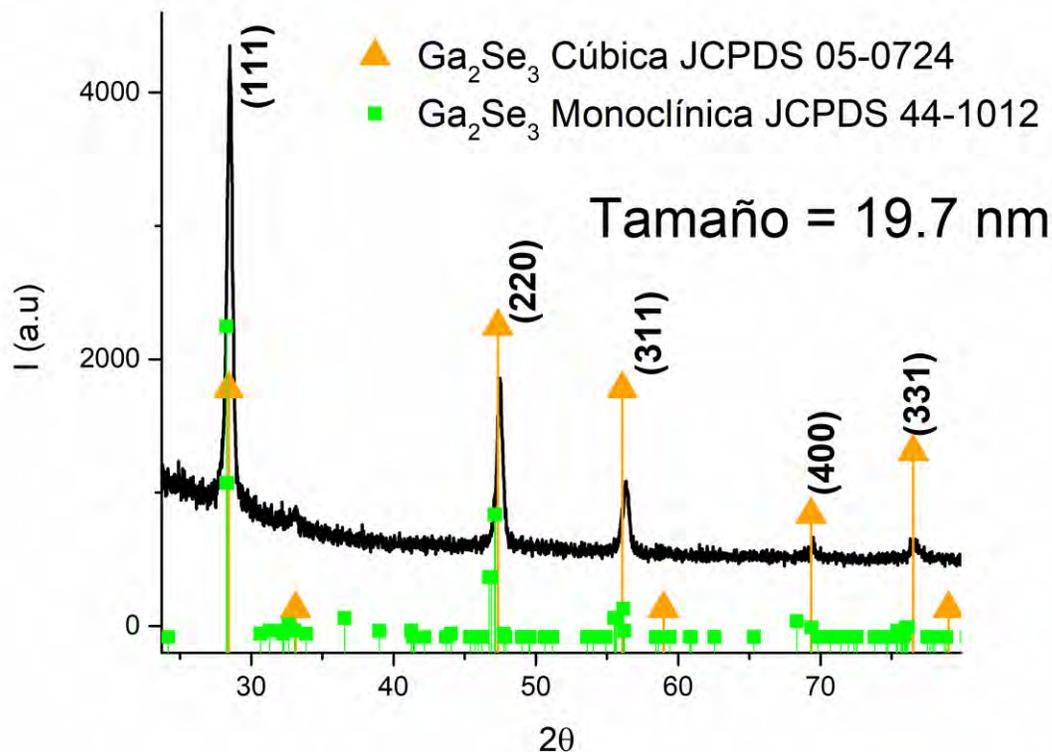


Figura 37.- Difractograma del material Ga_2Se_3 a partir de Ga-Se,S.

Tabla 35.- Indexación por el método analítico del material Ga_2Se_3 a partir del precursor Ga-Se,S

Pico	$2\theta^\circ$	2θ rad	\sin^2 θ	$\sin 2\theta$ /2	$\sin 2\theta$ / 3	\sin^2 $\theta/4$	$\sin 2\theta$ /5	$\sin 2\theta$ /6	$\sin 2\theta$ / 8	\sin^2 $\theta/9$	$\sin 2\theta$ / 10	$\sin 2\theta$ / 11	$\sin 2\theta$ / 12	$\sin 2\theta$ / 16	$\sin 2\theta$ / 19
1	28. 49	0.49 7	0.0 61	0.03 0	0.020	0.01 5	0.01 2	0.01 0	0.008	0.00 7	0.006	0.006	0.005	0.004	0.003
2	47. 47	0.82 9	0.1 62	0.08 1	0.054	0.04 1	0.03 2	0.02 7	0.020	0.01 8	0.016	0.015	0.014	0.010	0.009
3	56. 35	0.98 3	0.2 23	0.11 1	0.074	0.05 6	0.04 5	0.03 7	0.028	0.02 5	0.022	0.020	0.019	0.014	0.012
4	69. 45	1.21 2	0.3 24	0.16 2	0.108	0.08 1	0.06 5	0.05 4	0.041	0.03 6	0.032	0.029	0.027	0.020	0.017
5	76. 66	1.33 8	0.3 85	0.19 2	0.128	0.09 6	0.07 7	0.06 4	0.048	0.04 3	0.038	0.035	0.032	0.024	0.020

3.3.5.-Micro-ATR de las películas delgadas.

Las películas delgadas se analizaron por infrarrojo (ATR) para descartar la presencia de compuestos orgánicos. En todas las películas sólo se observa una señal alrededor de 1020 cm^{-1} , la cual corresponde al modo vibracional $\nu\text{Si-O}$ (substrato), esto indica que no existe

materia orgánica en las películas sintetizadas, a pesar de lo observado en EED. Los espectros se muestran en las figuras 38, 39, 40 y 41.

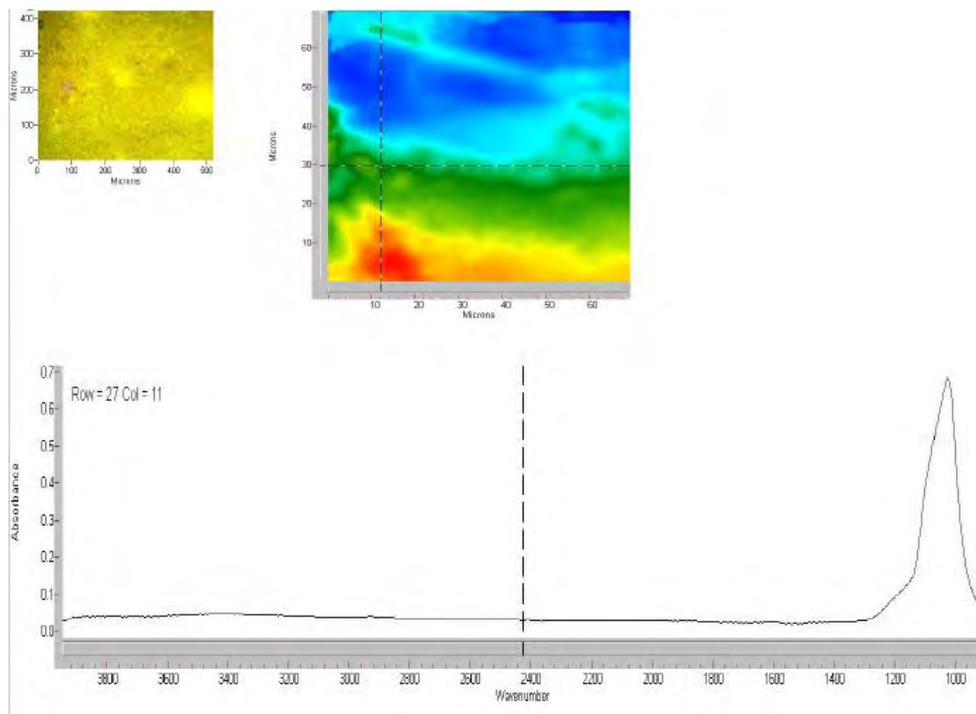


Figura 38.- Espectro ATR de Ga₂S₃ a partir de Ga-S,S.

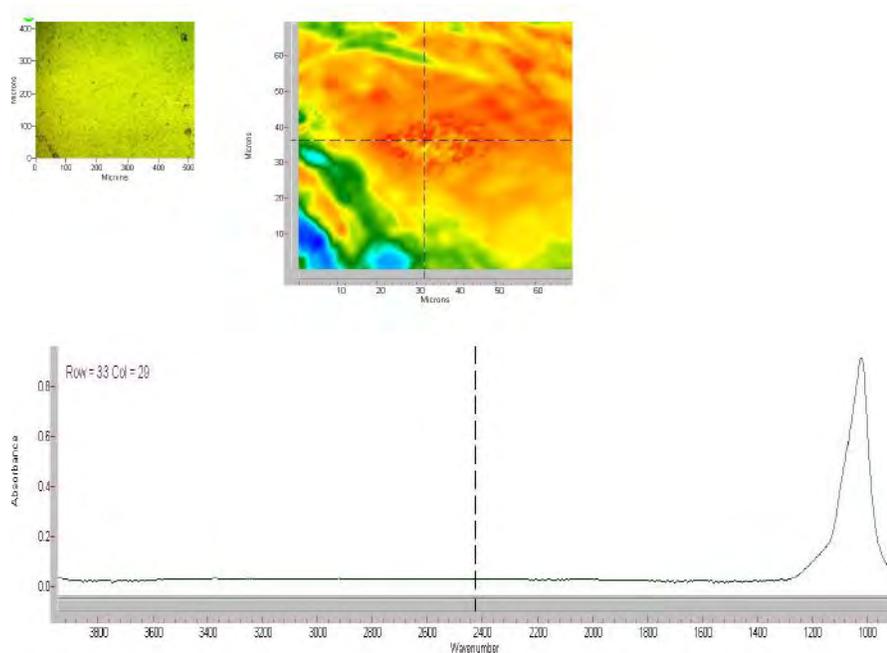


Figura 39.- Espectro ATR de Ga₂S₃ a partir de Ga-S,O.

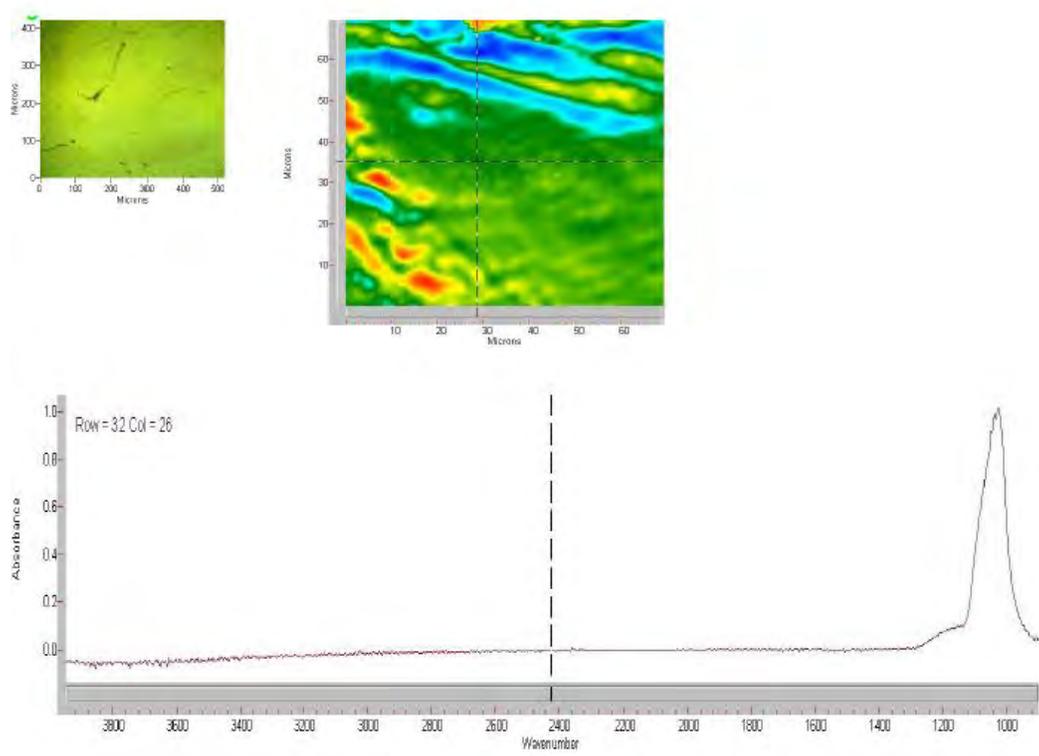


Figura 40.- Espectro ATR de Ga_2Se_3 a partir de Ga-Se,O.

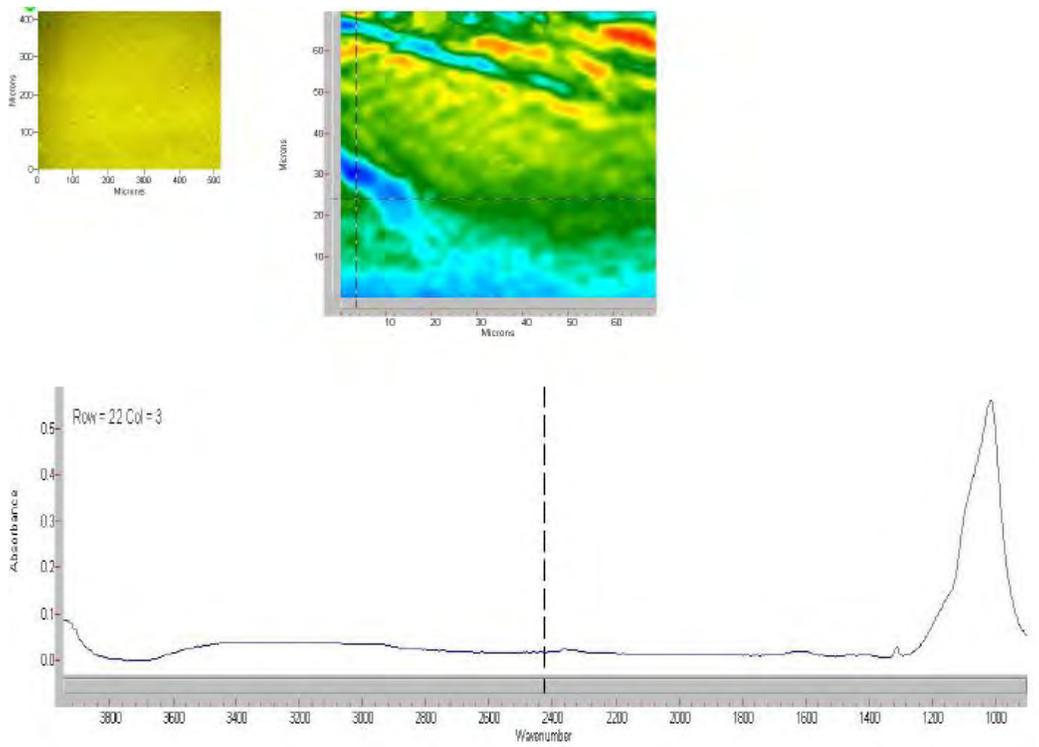


Figura 41.- Espectro ATR de Ga_2Se_3 a partir de Ga-Se,S.

3.3.6 Espectroscopia UV-vis de las películas delgadas.

Todos los calcogenuros de galio (GaSe, GaS, Ga₂Se₃) poseen valores de brecha energética cercanos a 2.5 eV, los cuales son materiales con posibles aplicaciones en el rango del espectro visible. El Ga₂S₃ es un semiconductor luminiscente cuyas emisiones se encuentran entre el infrarrojo cercano y el azul, incluso nanocristales de Ga₂S₃ dopados con Au presenta propiedades de óptica no lineal.^{42a}

Los semiconductores presentan distintos mecanismos de absorción de luz, interbanda, absorción por excitón, absorción por portadores de carga libre y absorción por red cristalina son algunos de estos. El proceso de absorción de luz debe obedecer las leyes de conservación de energía y momentum, lo anterior lleva a que la mínima cantidad de energía para excitar un electrón, de la banda de valencia a la banda de conducción es igual a la brecha energética del semiconductor. Por lo tanto el valor de este parámetro puede ser obtenido mediante la medición de la absorción del semiconductor.^{42b}

En la figura 42 se muestran los espectros de absorción de los materiales obtenidos a través de distintos precursores. La brecha energética óptica se calculó mediante la ecuación 3, m tiene un valor de un medio para semiconductores de band gap directo y B es una constante de proporcionalidad.⁴³ La estimación de E_g se realiza a partir de la gráfica $(A/\lambda)^2$ vs E_g (figuras 43-46). La extrapolación da como resultado los valores de brecha energética óptica de 3.59 eV y 3.62 eV para las películas obtenidas a partir de los precursores Ga-S,S y Ga-S,O respectivamente, mientras que el material adquirido mediante Ga-Se,O muestra un valor E_g igual a 2.7 eV y de 2.9 eV a partir de Ga-Se,S. Las películas sintetizadas presentan un aumento en la brecha energética respecto al material en bulto, esto debido a que estos materiales presentan confinamiento cuántico en una dirección y un tamaño de partícula cercano al radio de Bohr del excitón, causando que la energía transición aumente y se observe un corrimiento hacia el azul en los espectros de absorción UV.

$$A(\lambda) = B\lambda \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)^m \text{ donde } \frac{1240}{\lambda_g} = E_g$$

Ecuación 3.- Relación de Tauc modificada por el método ASF.

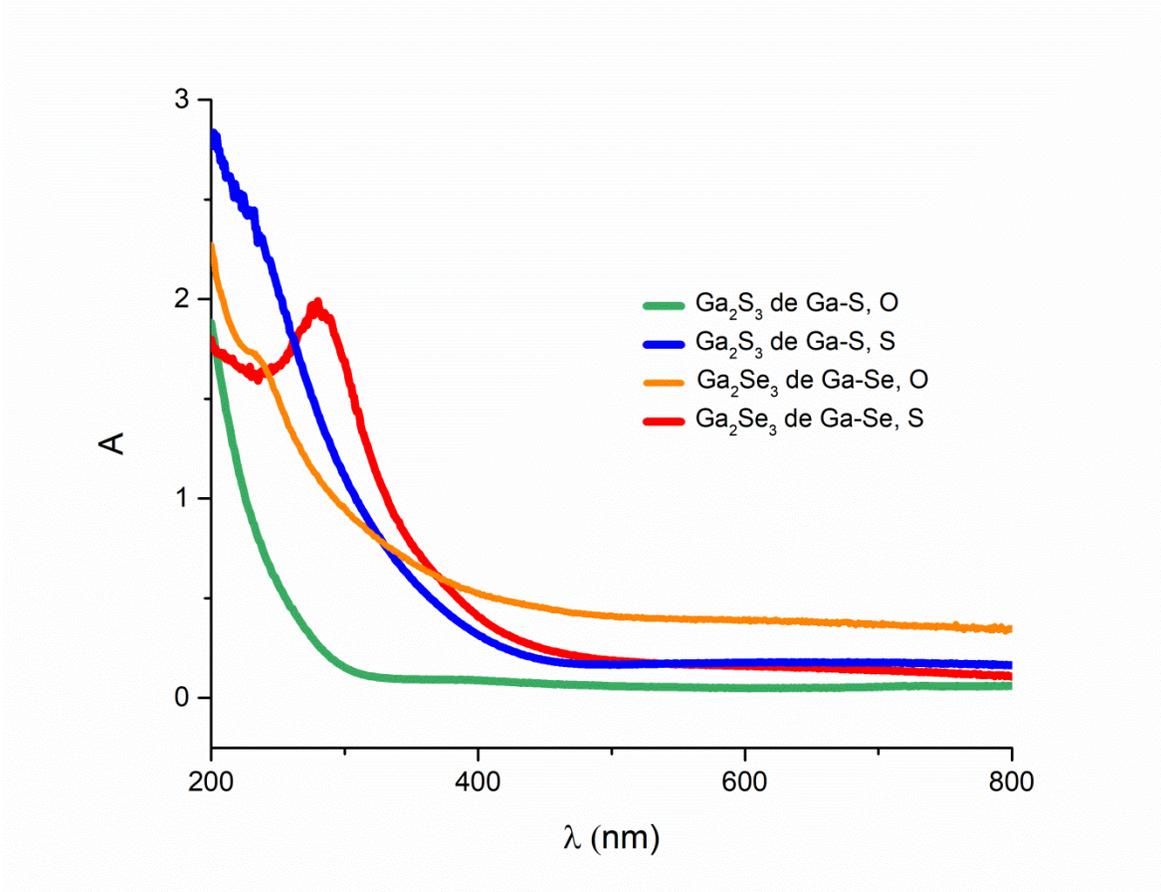


Figura 42.- UV- vis de las películas sintetizadas.

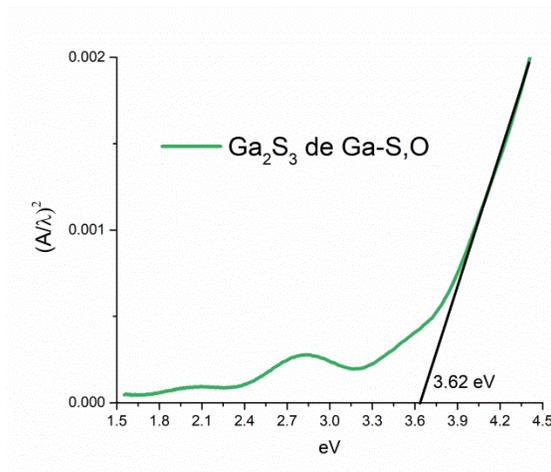


Figura 43.-Gráficas de $(A/\lambda)^2$ vs E_g de Ga_2S_3 de Ga-S,O

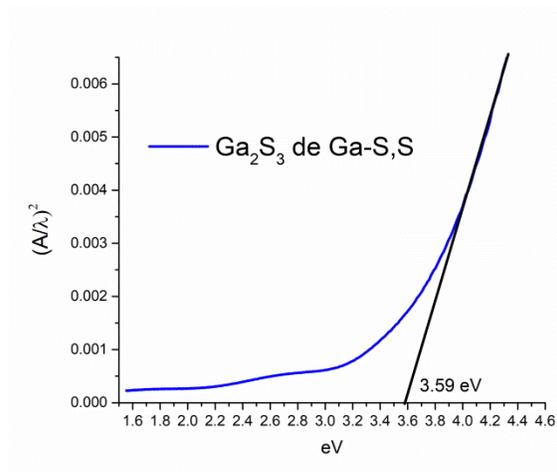


Figura 44.-Gráficas de $(A/\lambda)^2$ vs E_g de Ga_2S_3 de Ga-S,S

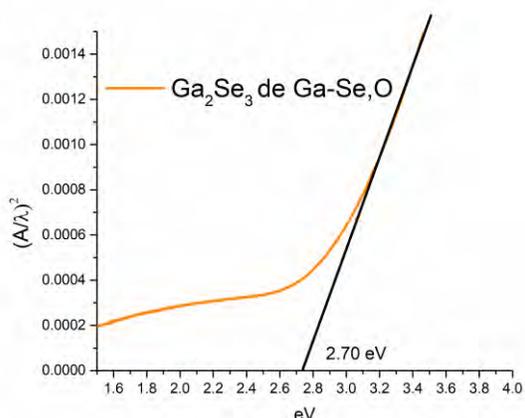


Figura 45.-Gráficas de $(A/\lambda)^2$ vs E_g de Ga_2Se_3 de Ga-Se,O

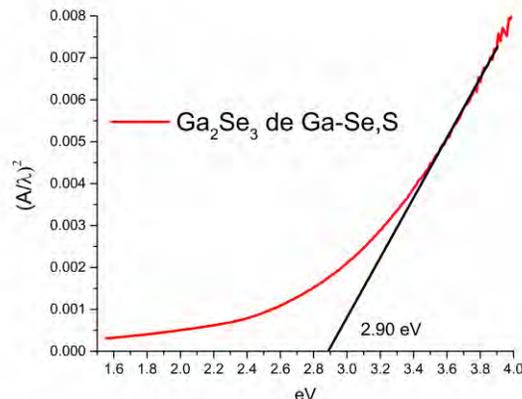


Figura 46.-Gráficas de $(A/\lambda)^2$ vs E_g de Ga_2Se_3 de Ga-Se,S

Tabla 36.- Brecha energética óptico de las películas sintetizadas.

Precursor Ga-X, Y	Material	Brecha energética óptica	Brecha energética óptica reportados	Brecha energética óptica (bulto)
Ga-S,O	Ga_2S_3	3.62	3.48 (cúbica, DQV-BP ¹⁵)	3.2 ⁴⁴
Ga-S,S	Ga_2S_3	3.59		
Ga-Se,O	Ga_2Se_3	2.70	2.74 (cúbico, DQV-AA ¹⁶)	2.6 ⁴⁵
Ga-Se,S	Ga_2Se_3	2.90		

3.3.7 Fotoluminiscencia de las películas delgadas.

La fotoluminiscencia consta de la excitación de la muestra a una determinada longitud de onda, esto conlleva a la formación de un excitón (par hueco-electrón). El tiempo de vida de este excitón depende del tipo de red cristalina, la concentración y tipo de impureza presente, dislocaciones etc. Eventualmente este excitón se desactivará, generando la liberación de energía en forma de luz.⁴⁶

En la figura 48 se presentan las bandas de emisión encontradas para las películas delgadas sintetizadas. Los materiales de Ga_2S_3 obtenidos muestran dos bandas, con valores de 600 nm (2.06 eV) y 634 nm (1.94 eV), 600 nm (2.06 eV) y 632 nm (1.96 eV) a partir de los precursores Ga-S,O y Ga-S,S respectivamente. Las películas de Ga_2Se_3 obtenidas exhiben

sólo una banda, presentando un valor de 567 nm (2.18 eV) utilizando el precursor Ga-Se,O y 565 nm (2.19 eV) partiendo de Ga-Se,S.

Las emisiones encontradas son consistentes con las reportadas para ambos materiales.^{47,48} En el caso del Ga₂S₃, la emisión más energética se asocia a la transición electrónica del mínimo de la banda de conducción y/o donadores-superficiales hacia niveles vacantes de Ga, cuyo nivel energético se encuentran por encima de la banda de valencia (Figura 47). Con respecto a la emisión menos energética, ésta puede ser atribuida a una transición de un nivel donante-profundo hacia las vacantes de Ga.

El material Ga₂Se₃ presenta una sola banda de emisión, ésta es debida a la transición electrónica del mínimo de banda de conducción hacia los niveles vacantes de Ga. Usualmente se espera un corrimiento de las emisiones hacia el azul, cuando el tamaño de partícula decrece o el valor de brecha energética aumenta, sin embargo las películas sintetizadas no muestran este cambio en la emisión. Esto puede deberse a distintos factores, entre ellos a la presencia de impurezas creando niveles donadores o aceptores dentro del brecha energética, cabe mencionar que el valor de E_g, no sólo depende del tamaño de partícula.

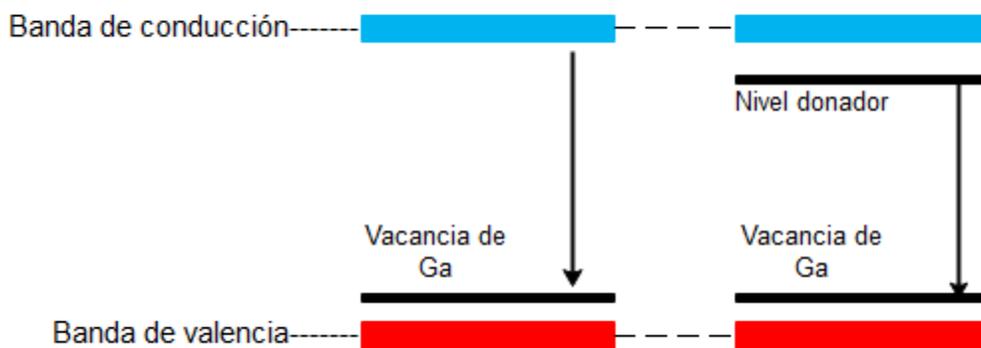


Figura 47.- Transiciones comunes en fotoluminiscencia.

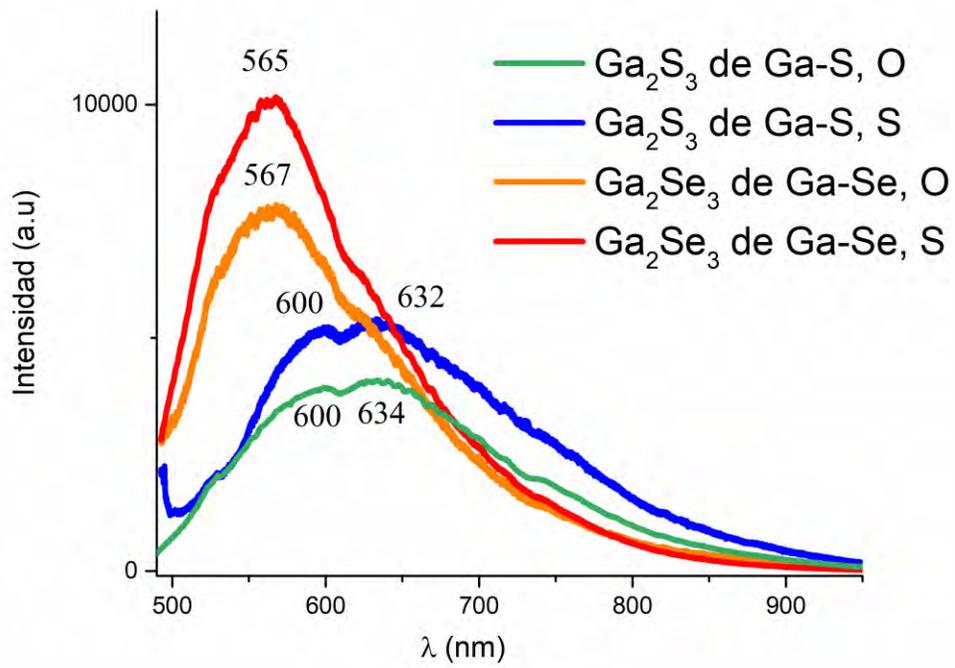


Figura 48.- Fotoluminiscencia de las películas sintetizadas.

4. CONCLUSIONES

A través de tres reacciones consecutivas, oxidación, sustitución y adición, se logró la síntesis de los cuatro ligantes tipo PNC con fórmula general $i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$ X= Se,S, Y= O, S. Los distintos métodos de caracterización mostraron que estas moléculas se encuentran predominantemente en una estructura tautomérica denominada amido tanto en disolución como en estado sólido.

La formación de los compuestos de coordinación se realizó mediante la desprotonación del ligante generando metano, fungiendo este último como ancla termodinámica. Los métodos de caracterización empleados muestran que el modo de coordinación de estas moléculas genera un acortamiento del enlace P-N y un alargamiento del enlace P=X, X = S, Se.

Mediante los análisis ATG y CDB se corroboró que los precursores descomponen en un solo paso, a través de un proceso endotérmico en todos los casos, generando una masa residual por encima de lo esperado, debido a la inexacta relación estequiométrica Ga/X del precursor para formar el material final.

Las películas delgadas de Ga_2S_3 y Ga_2Se_3 fueron sintetizadas a través del método depósito químico en fase vapor asistido por aerosol. El EED muestra que la relación Ga/X no es la ideal, teniendo un valor mayor para Ga.

El estudio a través de la espectroscopia IR (ATR), comprobó que no existe la presencia de compuestos orgánicos en estos materiales.

La difracción de rayos X de ángulo rasante corroboró que la fase cristalina de las películas en todos los casos es cúbica y que el tamaño de partícula se encuentra en un rango apropiado para ser considerado un material nanoestructurado.

Por medio de la técnica UV-Vis, se obtuvieron los valores de brecha energética óptica, mismos que están por encima del material en bulto, lo cual es consistente para un material que presenta un tamaño nanométrico. La fotoluminiscencia de los materiales permitió observar que los compuestos emiten en el rango del espectro visible, la emisión es asociada a la transición del mínimo de la banda de conducción a niveles vacantes del galio.

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos

Todas las síntesis, tanto de los compuestos como de los materiales se llevan a cabo en línea Schlenk bajo atmósfera de argón de alta pureza (99.997%). Los disolventes como tolueno, hexano, acetonitrilo y diclorometano, fueron secados con las técnicas normales y almacenados bajo atmósfera de argón y malla molecular de 4A. Los reactivos utilizados para la síntesis de los ligantes: clordiisopropilfosfina, selenio, azufre, cianato de potasio, tiocianato de potasio, tolueno, hexano, acetonitrilo y diclorometano fueron adquiridos en ALDRICH, mientras el trimetilgalio utilizado para la formación de los precursores organometálicos fue adquirido en Strem Chemicals.

Los substratos de dióxido de silicio ocupados para la síntesis de las películas delgadas fueron comprados en AdValue Technology, el aerosol es generado por medio del modulador piezoeléctrico de un humidificador ultrasónico (*Vitallys*®), el reactor posee dos zonas de calentamiento a temperaturas diferentes, una zona “tibia”, mantenida siempre a 120 °C para evitar la condensación y una zona caliente (figura 44).

Equipos y técnicas de caracterización

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H ; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$, fueron realizados en un equipo Bruker 300 MHz, la referencia de los desplazamientos químicos fueron C_6D_6 (referencia interna) para ^1H y ^{13}C ; ácido fosfórico 85% externa para ^{31}P y diselenuro de dimetilo para ^{77}Se , se reportan en ppm. Temperatura 298 K.

Los espectro de IR se determinaron en pastillas de KBr para los ligantes, ATR para los compuestos Ga-S,S, Ga-Se,S y por película para Ga-S,O y Ga-Se,O, utilizando un espectrómetro Bruker Tensor 27.

Las estructuras de rayos X de monocristal de los precursores Ga-S,S y Ga-Se,S fueron adquiridas mediante un difractómetro tipo Bruker APEX CCD con radiación monocromática Mo- K_α ($\lambda=0.71073$) Å. Usando Olex2, las estructuras fueron resueltas por el programa de solución de estructuras ShelXS a través de métodos directos y refinadas empleando la técnica de cuadrados mínimos con el programa ShelXL.

La espectrometría de masas de todos los compuestos se obtuvieron en un equipo JEOL JMS-AX-505-H por ADTR e impacto electrónico.

El análisis térmico ATG y CDB se llevó a cabo en un equipo Netzsch STA 449 F3 Jupiter, en atmósfera de nitrógeno 99.999%.

El análisis elemental de los compuestos fue obtenido por medio de un analizador elemental marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000. La masa de las muestras fue pesada en una microbalanza marca Mettler Toledo, modelo XP6.

Los análisis de rayos X de ángulo rasante se llevaron a cabo en un Difractómetro de polvos marca RIGAKU Dmax2100. Ángulo de 0.5° .

Los análisis de micro-ATR se realizaron en un equipo Cary 600 series FTIR Microscope.

La fotoluminiscencia de las películas delgadas fue realizada en un micro espectrómetro Dilor Labram en modo fotoluminiscencia con un laser

Las micrografías (MEB) de las películas delgadas se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM5600 LV, acoplado a un espectrómetro EDX NORAN con haz de electrones de 20 keV.

Síntesis de ligantes con fórmula $i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$ X= Se,S, Y= O, S

La síntesis de los ligantes tipo PNC fue representada con anterioridad en el esquema 12.

Preparación del ligante $i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{O})\text{NC}_5\text{H}_{10}$. (S,O) En un matraz Schlenk, se añadió azufre elemental (0.05 mol, 1.6 g) usando tolueno (50 mL) como disolvente. Posteriormente se adicionó la $i\text{-Pr}_2\text{PCl}$ (0.05 mol, 8.3 mL), el sistema se llevó a reflujo por 8 hrs. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el tolueno con la finalidad de añadir MeCN (60 mL) junto con KOCN (0.06mol, 5.0 g), llevando a reflujo por 6 hrs. Finalmente se añade piperidina (0.05 mol, 5mL), la mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente por 24 hrs. Se evapora el MeCN, para realizar la filtración del ligante utilizando CH_2Cl_2 , el ligante se obtiene como un sólido blanco una vez eliminado el CH_2Cl_2 . Rendimiento de S,O 85% (11.789 g). Espectroscopia IR (KBr, cm^{-1}) 3254 (νNH), 2980, 2925, 2862 (νCH_3 , νCH_2), 1444, 1221, 1022 ($\nu\text{CN/NH}$), 1641 (νCO), 931 (νPN), 700

(vPS). Espectroscopia de RMN (ppm) ^1H (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 4.93$ (s, H, NH), $\delta = 2.98$ (dsep, $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 9.3$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, H, CH *i*-Pr), $\delta = 2.77$ (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-N}$ Piperidina), $\delta = 1.26$ (dd, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 18$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3^{a} *i*-Pr), $\delta = 1.19$ (dd, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 19.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3^{b} *i*-Pr), $\delta = 1.0\text{-}0.94$ (m, 6H, CH_2 Piperidina). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (75.56 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 44.84$ (s, $\text{CH}_2\text{-N}$ piperidina) $\delta = 29.15$ (d, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 60$ Hz CH *i*-Pr) $\delta = 25.46$ (s, CH_2 piperidina), $\delta = 23.82$ (s, CH_2 piperidina) $\delta = 16.79$ (d, CH_3^{a} *i*-Pr) $\delta = 16.62$ (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz, CH_3^{b} *i*-Pr) ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (122 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 94.4$ (s). Espectrometría de masas IE (m/z) 277. Análisis Elemental calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PSO}$ C 52.14; H 9.11; N 10.13, observado

Preparación del ligante *i*-Pr₂P(S)NHC(S)NC₅H₁₀. En un matraz Schlenk, se añadió azufre elemental (0.05 mol, 1.6 g) usando tolueno (50 mL) como disolvente. Posteriormente se adicionó la *i*-Pr₂PCl (0.05 mol, 8.3 mL), el sistema se llevó a reflujo por 8 hrs. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el tolueno con la finalidad de añadir MeCN (60 mL) junto con KSCN (0.06mol, 5.88 g), llevando a reflujo por 6 hrs. Finalmente se añade piperidina (0.05 mol, 5mL), la mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente por 24 hrs. Se evapora el MeCN, para realizar la filtración del ligante utilizando CH_2Cl_2 , el ligante se obtiene como un sólido blanco una vez eliminado el CH_2Cl_2 . Rendimiento 90% (13.164 g) Espectroscopia IR (KBr, cm^{-1}) 3226 (vNH), 2960, 2944, 2865 (vCH₃, vCH₂), 1487, 1459, 1296, 1129, 717 (vCN/NH/CS), 932 (vPN), 630 (vPS). Espectroscopia de RMN (ppm) ^1H (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 5.01$ (s, H, NH), $\delta = 3.68$ (dsep, $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 9.6$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, H, CH *i*-Pr), $\delta = 3.17$ (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-N}$ Piperidina), $\delta = 1.31$ (dd, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 18$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3^{a} *i*-Pr), $\delta = 1.20$ (dd, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 21$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3^{b} *i*-Pr), $\delta = 1.05\text{-}0.90$ (m, 6H, CH_2 Piperidina). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (75.56 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 48.86$ (s, $\text{CH}_2\text{-N}$ piperidina) $\delta = 29.24$ (d, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 58.5$ Hz CH *i*-Pr) $\delta = 25.16$ (s, CH_2 piperidina), $\delta = 23.46$ (s, CH_2 piperidina) $\delta = 17.42$ (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz, CH_3^{a} *i*-Pr) $\delta = 16.72$ (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 4.5$ Hz, CH_3^{b} *i*-Pr). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (122 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 101.8$ (s). Espectrometría de masas IE (m/z) 291. Análisis Elemental calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PS}_2$ C 49.28; H 8.61; N 9.57, observado

Preparación del ligante *i*-Pr₂P(Se)NHC(O)NC₅H₁₀. En un matraz Schlenk, se añadió selenio negro (0.05 mol, 3.94 g) usando tolueno (50 mL) como disolvente. Posteriormente

se adicionó la $i\text{-Pr}_2\text{PCl}$ (0.05 mol, 8.3 mL), el sistema se llevó a reflujo por 12 hrs. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el tolueno con la finalidad de añadir MeCN (60 mL) junto con KOCN (0.1 mol, 8.45 g), la reacción se dejó agitando de 12 a 24 hrs a temperatura ambiente. Finalmente se añade piperidina (0.05 mol, 5mL), la mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente por 24 hrs. Se evapora el MeCN, para realizar la filtración del ligante utilizando CH_2Cl_2 , el ligante se obtiene como un sólido blanco una vez eliminado el CH_2Cl_2 . Rendimiento 80% (12.984 g). Espectroscopia IR (KBr, cm^{-1}) 3239 (νNH), 2964, 2936, 2855 (νCH_3 , νCH_2), 1436, 1227, 1024, 663 ($\nu\text{CN/NH}$), 1624 (νCO), 930 (νPN), 531 (νPSe). Espectroscopia de RMN (ppm) ^1H (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 5.08$ (s, H, NH), $\delta = 3.03$ (dsep, $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, H, CH $i\text{-Pr}$), $\delta = 2.8$ (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-N}$ Piperidina), $\delta = 1.21$ (dd, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 18.9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz 6H, CH_3^{a} $i\text{-Pr}$), $\delta = 1.14$ (dd, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 20.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3^{b} $i\text{-Pr}$), $\delta = 1.04\text{-}0.92$ (m, 6H, CH_2 Piperidina). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (75.56 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 44.93$ (s, $\text{CH}_2\text{-N}$ piperidina) $\delta = 29.06$ (d, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 50.1$ Hz CH $i\text{-Pr}$) $\delta = 25.43$ (s, CH_2 piperidina), $\delta = 23.77$ (s, CH_2 piperidina) $\delta = 17.63$ (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 1.5$ Hz, CH_3^{a} $i\text{-Pr}$) $\delta = 17.09$ (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 3$ Hz, CH_3^{b} $i\text{-Pr}$). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (122 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 93.4$ (s, $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 50.4$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P-Se}} = 752.7$ Hz). ^{77}Se $\{^1\text{H}\}$ RMN (57 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = -441.95$ (d, $^1\text{J}_{\text{Se-P}} = 739.9$ Hz). Espectrometría de masas IE (m/z) 325. Análisis Elemental calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PSeO}$ C 44.58; H 7.79; N 8.66 , observado

Preparación del ligante $i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}$. En un matraz Schlenk, se añadió selenio negro (0.05 mol, 3.94 g) usando tolueno (50 mL) como disolvente. Posteriormente se adicionó la $i\text{-Pr}_2\text{PCl}$ (0.05 mol, 8.3 mL), el sistema se llevó a reflujo por 12 hrs. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el tolueno con la finalidad de añadir MeCN (60 mL) junto con KSCN (0.1 mol, 9.8 g), la reacción se dejó agitando de 12 a 24 hrs a temperatura ambiente. Finalmente se añade piperidina (0.05 mol, 5mL), la mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente por 24 hrs. Se evapora el MeCN, para realizar la filtración del ligante utilizando CH_2Cl_2 , el ligante se obtiene como un sólido blanco una vez eliminado el CH_2Cl_2 . Rendimiento 90% (13.621 g) Espectroscopia IR (KBr, cm^{-1}) 3226 (νNH), 2959, 2927, 2854 (νCH_3 , νCH_2), 1487, 1443, 1297, 1123, 657 ($\nu\text{CN/NH/CS}$), 944 (νPN), 539 (νPSe). Espectroscopia de RMN (ppm) ^1H (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 5.22$ (s, H, NH), $\delta = 3.74$ (dsep, $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 9.9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, H, CH $i\text{-Pr}$), $\delta = 3.17$ (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-N}$ Piperidina), $\delta = 1.28$ (dd, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 18$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3^{a} $i\text{-Pr}$), $\delta = 1.16$ (dd, $^3\text{J}_{\text{H-P}} =$

20.7 Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz 6H, CH_3^b *i*-Pr), $\delta = 1-0.88$ (m, 6H, CH_2 Piperidina). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (75.56 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 48.94$ (s, $\text{CH}_2\text{-N}$ piperidina) $\delta = 29.07$ (d, $^1J_{\text{C-P}} = 49.4$ Hz CH *i*-Pr) $\delta = 25.12$ (s, CH_2 piperidina), $\delta = 23.41$ (s, CH_2 piperidina) $\delta = 18.32$ (d, $^2J_{\text{C-P}} = 2.2$ Hz, CH_3^a *i*-Pr) $\delta = 17.2$ (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz, CH_3^b *i*-Pr). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (122 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 93.4$ (s, $^1J_{\text{P-Se}} = 740$ Hz). ^{77}Se $\{^1\text{H}\}$ RMN (57 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = -449.66$ (d, $^1J_{\text{Se-P}} = 751.8$ Hz). Espectrometría de masas IE (m/z) 341. Análisis Elemental calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PSeS}$ C 42.47; H 7.42; N 8.25, observado

Síntesis de los compuestos de Ga(III) con fórmula $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{i-Pr}_2(\text{X})\text{NC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10})]$ X= Se,S, Y= O, S

La síntesis de los compuestos de coordinación fue representada previamente en el esquema 15.

Preparación del compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{i-Pr}_2(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_5\text{H}_{10})]$. En un matraz Schlenk, se añadió el ligante S,O (5 mmol, 1.38 g) junto con hexano (30 mL) como disolvente, posteriormente se adicionó GaMe_3 (5 mmol, 0.5 mL), se observó la liberación de metano. Se dejó agitando la mezcla de reacción por 12 hrs. Finalmente se filtró y evaporó el disolvente para obtener el compuesto en forma líquida de color amarillento. Rendimiento de Ga-S,O 62% (1.1615 g). Espectroscopia IR (Película, cm^{-1}) 2964, 2935, 2870, 2856 (νCH_3 , νCH_2), 1508, 1442, 1294, 1026 ($\nu\text{CN/N}$), 1639 (νCO), 954 (νPN), 688 (νPS). Espectroscopia de RMN (ppm) ^1H (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 1.59$ (dsep, $^2J_{\text{H-P}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, H, CH *i*-Pr), $\delta = 3.17$ (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$ Piperidina), $\delta = 3.11$ (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$ Piperidina), $\delta = 0.85$ (t, $^3J_{\text{H-P}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3^a *i*-Pr), $\delta = 0.79$ (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz 6H, CH_3^b *i*-Pr), $\delta = 1.05-0.93$ (m, 6H, CH_2 Piperidina) $\delta = 0.0$ (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ga}$). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (75.56 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 45.41$ (s, $\text{CH}_2\text{-N}$ piperidina), $\delta = 44.01$ (s, $\text{CH}_2\text{-N}$ piperidina) $\delta = 30.25$ (d, $^1J_{\text{C-P}} = 72.7$ Hz CH *i*-Pr) $\delta = 24.49$ (s, CH_2 piperidina) $\delta = 15.47$ (s, CH_3^a *i*-Pr) $\delta = 15.41$ (s, CH_3^b *i*-Pr) $\delta = -2.91$ (s, $\text{CH}_3\text{-Ga}$) ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (122 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 61.24$ (s). Espectrometría de masas IE (m/z) 359 $[\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{GaN}_2\text{POS}]^+$. Análisis Elemental calculado para C 52.14; H 9.11; N 10.13, observado C 43.83; H 8.18; N 6.64; S 8.20

Preparación del compuesto [(CH₃)₂Ga(*i*-Pr)₂(S)NC(S)NC₅H₁₀]. En un matraz Schlenk, se añadió el ligante S,S (5 mmol, 1.46 g) junto con hexano (30 mL) como disolvente, posteriormente se adicionó GaMe₃ (5 mmol, 0.5 mL), se observó la liberación de metano. Se dejó agitando la mezcla de reacción por 12 hrs. Finalmente se filtró y evaporó el disolvente para obtener el compuesto en forma sólida de color amarillento. Rendimiento 86% (1.6922 g). Espectroscopia IR (ATR, cm⁻¹) 2964, 2939, 2924, 2854 (νCH₃, νCH₂), 1502, 1440, 1245, 1018 (νCN/N/CS), 968 (νPN). Espectroscopia de RMN (ppm) ¹H (300 MHz, C₆D₆-d₆) δ = 2.04 (dsep, ²J_{H-P} = 9.6 Hz, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, H, CH *i*-Pr), δ = 3.86 (m, 2 H, CH₂-N Piperidina), δ = 3.55 (m, 2 H, CH₂-N Piperidina), δ = 1.15 (dd, ³J_{H-P} = 10.8 Hz, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 6H, CH₃^a *i*-Pr), δ = 1.10 (dd, ³J_{H-P} = 9.6 Hz, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 6H, CH₃^b *i*-Pr), δ = 1.35-1.20 (m, 6H, CH₂ Piperidina) δ = 0.41 (s, 6H, CH₃-Ga). ¹³C {¹H} RMN (75.56 MHz, C₆D₆-d₆) δ = 49.35 (s, CH₂-N piperidina) δ = 46.45 (s, CH₂-N piperidina) δ = 30.81 (d, ¹J_{C-P} = 71.9 Hz CH *i*-Pr) δ = 24.44 (s, CH₂ piperidina) δ = 16.12 (d, ²J_{C-P} = 1.52 Hz, CH₃^a *i*-Pr) δ = 15.99 (d, ²J_{C-P} = 3.8 Hz, CH₃^b *i*-Pr) δ = -2.11 (s, CH₃-Ga). ³¹P {¹H} RMN (122 MHz, C₆D₆-d₆) δ = 65.82 (s, ¹J_{P-C} = 71.6 Hz). Espectrometría de masas IE (m/z) 391. Análisis Elemental calculado para C 49.28; H 8.61; N 9.57, observado C 42.53; H 8.18; N 6.91; S 8.20

Preparación del compuesto [(CH₃)₂Ga(*i*-Pr)₂(Se)NC(O)NC₅H₁₀]. En un matraz Schlenk, se añadió el ligante Se,O (5 mmol, 1.63 g) junto con hexano (30 mL) como disolvente, posteriormente se adicionó GaMe₃ (5 mmol, 0.5 mL), se observó la liberación de metano. Se dejó agitando la mezcla de reacción por 12 hrs. Finalmente se filtró y evaporó el disolvente para obtener el compuesto en forma líquida de color amarillento. Rendimiento 69% (1.4638 g). Espectroscopia IR (Película, cm⁻¹) 2962, 2933, 2854 (νCH₃, νCH₂), 1498, 1440, 1290, 1022 (νCN/N), 1660 (νCO), 952 (νPN), 528 (νPSe). Espectroscopia de RMN (ppm) ¹H (300 MHz, C₆D₆-d₆) δ = 1.82 (oct, ²J_{H-P} = 6.9 Hz, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, H, CH *i*-Pr), δ = 3.38 (m, 2 H, CH₂-N Piperidina), δ = 3.34 (m, 2 H, CH₂-N Piperidina), δ = 1.07 (t, ³J_{H-P} = 6.6 Hz, ³J_{H-H} = 6.6 Hz 6H, CH₃^a *i*-Pr), δ = 1.0 (dd, ³J_{H-P} = 3.6 Hz, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 6H, CH₃^b *i*-Pr), δ = 1.27-1.15 (m, 6H, CH₂ Piperidina) δ = 0.29 (s, 6H, CH₃-Ga). ¹³C {¹H} RMN (75.56 MHz, C₆D₆-d₆) δ = 47.55 (s, CH₂-N piperidina) δ = 46.29 (s, CH₂-N piperidina) δ = 33.02 (d, ¹J_{C-P} = 65.4 Hz CH *i*-Pr) δ = 26.78 (s, CH₂ piperidina) δ = 18.25 (s, CH₃^a *i*-Pr) δ = 17.98 (d, ²J_{C-P} = 4.5 Hz, CH₃^b *i*-Pr) δ = -0.22 (s, CH₃-Ga). ³¹P {¹H} RMN (122 MHz, C₆D₆-d₆) δ

= 56.22 (s, $^1J_{P-C} = 65.9$ Hz, $^1J_{P-Se} = 491.6$ Hz). ^{77}Se $\{^1\text{H}\}$ RMN (57 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = -331.2$ (d, $^1J_{Se-P} = 491.5$ Hz). Espectrometría de masas IE (m/z) 407 [$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{GaN}_2\text{POSe}$] $^+$. Análisis Elemental calculado para C 44.58; H 7.79; N 8.66, observado C 37.77; H 6.97; N 5.9.

Preparación del compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(i\text{-Pr}_2(\text{Se})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10})]$. En un matraz Schlenk, se añadió el ligante Se,S (5 mmol, 1.69 g) junto con hexano (30 mL) como disolvente, posteriormente se adicionó GaMe_3 (0.05 mol, 0.5 mL), se observó la liberación de metano. Se dejó agitando la mezcla de reacción por 12 hrs. Finalmente se filtró y evaporó el disolvente para obtener el compuesto en forma sólida de color blanco. Rendimiento 88% (1.9328 g) Espectroscopia IR (ATR, cm^{-1}) 2964, 2941, 2922, 2866 (νCH_3 , νCH_2) 1504, 1440, 1128, 676 ($\nu\text{CN/N/CS}$), 966 (νPN), 528 (νPSe). Espectroscopia de RMN (ppm) ^1H (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 2.06$ (dsep, $^2J_{H-P} = 9.3$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, H, CH *i*-Pr) $\delta = 3.89$ (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$ Piperidina) $\delta = 3.53$ (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$ Piperidina), $\delta = 1.15$ (dd, $^3J_{H-P} = 9.7$ Hz, $^3J_{H-H} = 7.2$ Hz, 6H, CH_3^a *i*-Pr), $\delta = 1.09$ (dd, $^3J_{H-P} = 8.2$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz 6H, CH_3^b *i*-Pr), $\delta = 1.36\text{-}1.21$ (m, 6H, CH_2 Piperidina) $\delta = 0.47$ (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ga}$). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (75.56 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 49.32$ (s, $\text{CH}_2\text{-N}$ piperidina) $\delta = 46.43$ (s, $\text{CH}_2\text{-N}$ piperidina) $\delta = 31.25$ (d, $^1J_{C-P} = 64.1$ Hz CH *i*-Pr) $\delta = 26.07$ (s, CH_2 piperidina) $\delta = 25.76$ (s, CH_2 piperidina) $\delta = 24.46$ (s, CH_2 piperidina) $\delta = 16.49$ (d, $^2J_{C-P} = 1$ Hz, CH_3^a *i*-Pr) $\delta = 16.21$ (d, $^2J_{C-P} = 4$ Hz, CH_3^b *i*-Pr) $\delta = -1.54$ (s, $\text{CH}_3\text{-Ga}$). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (122 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = 61.98$ (s, $^1J_{C-P} = 63.4$, $^1J_{P-Se} = 519$ Hz). ^{77}Se $\{^1\text{H}\}$ RMN (57 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}_6$) $\delta = -275.4$ (d, $^1J_{Se-P} = 516.6$ Hz). Espectrometría de masas IE (m/z) 423 [$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{GaN}_2\text{PSSe}$] $^+$. Análisis Elemental calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PSeS}$ C 42.47; H 7.42; N 8.25, observado C 40.10; H 7.40; N 5.95; S 6.44.

Síntesis de las películas delgadas

La técnica a utilizar para la síntesis de los materiales esperados en película delgada es conocida como depósito químico en fase vapor-asistida por aerosol. El procedimiento se realizó bajo atmósfera inerte, donde el gas de arrastre ocupado fue Ar.

Se realizó una disolución del precursor (400 mg) en tolueno (20 mL). En un tubo de cuarzo se colocaron 8 substratos de SiO_2 en una extensión de 24 cm. El sistema es montado y el

horno fue colocado a vacío y puesto a una temperatura de 450°C, mientras la zona A (figura 44) se calentó a 120°C. El Ar se añadió una vez que no hubo cambios significativos de temperatura. La disolución del precursor también fue vertida dentro del sistema cuando se estabilizó la presión generada por el gas. El humidificador se encendió para generar el aerosol, el cual fue arrastrado por un flujo moderado de Ar hacia el horno donde se llevó a cabo la síntesis de las películas.

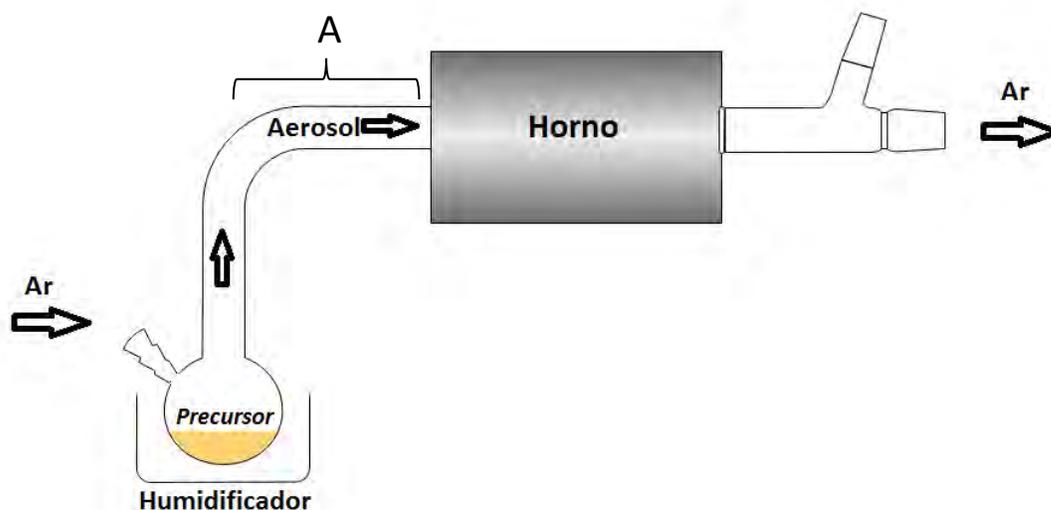


Figura 44.- Equipo de DQV-AA utilizado para síntesis de películas.

6. REFERENCIAS

- 1.- Shang Guihua, Hampden-smith, Mark J. y Duesler N. Eileen. 1996. "Synthesis and Characterization of Gallium Thiocarboxylates as Novel Single-Source Precursors to Gallium Sulfide Thin Films by Aerosol-Assisted CVD." *Chemical Communications* (15):1733–34.
- 2.- Lazell Mike R., O. Brien Paul, Otway J. David, Park Jin-ho y Ga M. E. M. 1999. "Deposition of Thin Films of Gallium Sulfide from a Novel Single-Source Precursor , Ga (S 2 CNMeHex) 3 , by Vapor Deposition Group III Sulfide and Selenides Are an Interesting Class of Materials with Promise in Photovoltaic and Optoelectronic Application." *Chemistry of Materials* 11:3430–32.
- 3.- Gujar, T. P., Shinde V. R, Park Jong-Wong, Lee Kyung Hyun, Jung Kwang-Deog y Joo Oh-Shim 2008. "Electrodeposition of Photoactive 1D Gallium Selenide Quantum Dots." *Electrochimica Acta* 54(2):829–34.
- 4.- Veith, Michael. 2002. "Molecular Precursors for (Nano) Materials a One Step Strategy." *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (12):2405–12.
- 5.- Gleiter, H. 1995. "Nanostructured Materials : State of The Art and Perspectives." *Pergamon Nan&structurcd Materials* 9659773(6):25–29.
- 6.- Anon. 2004. "Quantum Confinement." *Chapter 1* (Yoffe 1993):1–19.
- 7.- Goswami.A. 2006. "Thin Film Fundamentals" *New Age International Publishers*. Pp 3.
- 8.- Seshan, Krishna. 2002 "Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Technologies" *William Andrew Publishing*. Pp 15
- 9.- Ohring, Milton. 2002. "Chemical Vapor Deposition." *Material Science Thin Films* .Pp 277–415.
- 10.- Park Jong-Hee, Sudarshan T.S. 2002 "Chemical Vapor Deposition" *ASM International*.Pp 3
- 11.- Anon- 2018 "CVD método convencional" <https://www.slideshare.net/anshukg/chemical-vapor-deposition-cvd>.
- 12.- Hou, X. y Choy K. L.. 2006. "Processing and Applications of Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition." *Chemical Vapor Deposition* 12(10):583–96.
- 13.- Knapp Caroline E. y Claire J. Carmalt. 2016. "Solution Based CVD of Main Group Materials." *Chem. Soc. Rev.* 45(4):1036–64.
- 14.- Basharat, Siama, Claire J. Carmalt, King Simon J., Peters S. Emily, y Tocher A. Derek. 2004. "Molecular Precursors to Gallium Oxide Thin Films." *Dalton Transactions* (21):3475–80.
- 15.- Suh, Seigi y Hoffman M. David. 2000. "Chemical Vapor Deposition of Gallium Sulfide Thin Films." (19):2794–97.

- 16.- Park Jin Ho, Afzaal Mohammad, Helliwell Madeleine, Malik A. Mohammad, O'Brien Paul y Raftery Jim . 2003. "Chemical Vapor Deposition of Indium Selenide and Gallium Selenide Thin Films from Mixed Alkyl/Dialkylselenophosphorylamides." *Chemistry of Materials* 15(22):4205–10.
- 17.- George, Kathryn, Afzaal Mohammad, Helliwell Madeleine, Malik A. Mohammad, O'Brien, Paul y Raftery Jim. 2013. "Telluroether and Selenoether Complexes as Single Source Reagents for Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Crystalline Ga₂Te₃ and Ga₂Se₃ Thin Films." *Chemistry of Materials* 25(9):1829–36.
- 18.- Keys, Andrea, Simon G. Bott, y Andrew R. Barron. 1999. "MOCVD Growth of Gallium Sulfide Using Di- *Tert* -Butyl Gallium Dithiocarbamate Precursors: Formation of a Metastable Phase of GaS." *Chemistry of Materials* 11(12):3578–87.
- 19.- Barron, Andrew R. 1995. "MOCVD of Group III Chalcogenides." *Advanced Materials for Optics and Electronics* 5(February):245–58.
- 20.- Gillan, Edward G. y Barron R. Andrew. 1997. "Chemical Vapor Deposition of Hexagonal Gallium Selenide and Telluride Films from Cubane Precursors: Understanding the Envelope of Molecular Control." *Chemistry of Materials* 9(12):3037–48.
- 21.- Banger K. Kulbinder, Hollingsworth A. Jennifer, Harris A. Jerry, Cowen Jonathan, Buhro E. William y Hepp F. Aloysius. 2002. "Ternary Single-Source Precursors for Polycrystalline Thin-Film Solar Cells." *Applied Organometallic Chemistry* 16(11):617–27.
- 22.- Mahboob Sumera,. 2014. "Deposition of Binary, Ternary and Quaternary Metal Selenide Thin Films from Diisopropylselenophosphinato-Metal Precursors." *Journal of Crystal Growth* 394:39–48.
- 23.- Ly, Tuan Q. y Wollins J. D. 1998. "Bidentate Organophosphorus Ligands Formed via P-N Bond Formation: Synthesis and Coordination Chemistry." *Coordination Chemistry Reviews* 176(1):451–81.
- 24.- Rojas-Montoya, Iván D., Santana-Silva Alicia, García Montalvo Verónica, Muñoz-Hernández Miguel Angel, y Rivera Margarita. 2014. "N-(Chalcogen) phosphorylated (Chalcogen)ureas of Zinc and Cadmium: SSPs for Group 12–16 Thin Films." *New J. Chem.* 38(10):4702–10.
- 25.- Sokolov F. D., Brusko V. V., Zabirotov N. G., y Cherkasov R. 2006. "N-Acylamidophosphinates: Structure, Properties and Complexation Towards Main Group Metal Cations." *Current Organic Chemistry* 10(1):27–42.
- 26.- Yu Y. Peter y Cardona Manuel. 2010. *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*. Springer.
- 27.- W. Boer Karl. 2014. "Handbook of the Physics of Thin Films Solar Cells". *Springer* . Pp 32
- 28.- B, Pretsch Philippe y Badertscher Martin. "Structure Determination of Organic Compounds." *Springer*.

- 29.- a) Necas Marek, St J. Foreman R. Mark, Jaromir Marek, Woollins J.Derek y Novosad Josef. 2001. "New Mixed-Donor Unsymmetrical P-N-P Ligands and Their palladium(II) Complexes." *New J. Chem.* 25(10):1256–63.
- b) Muñoz-Hernández Miguel Ángel, Singer Amy, Atwood A. David, y Cea Olivares Raymundo. 1998. "Inorganic Rings with Group 13 Organometallics and Iminodiphosphinechalcogenides." *Journal of Organometallic Chemistry* 571(1):15–19.
- 30.-Anon. 1999. "Negative hyper-conjugation" *IUPAC GOLD BOOK*.
<http://goldbook.iupac.org/html/N/NT07081.html>
- 31.-Kuhl Olaf. 2008. "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist" *Springer*.
- 32.- Sokolov D. Felix, Zabirow G. Nail, Yamaliev N. Luiza, Shtyrlin G. Valery, Garypov R. Ruslan, Brusko V. Vasily, Verat Yu. Alexander, Baranov V. Sergey, Mlynarz Piotr, Glowiak Tadeusz y Kozlowski Henryk. 2006. "Coordination Diversity of N-Phosphoryl-N'-Phenylthiourea (LH) towards CoII, NiII and PdII cations: Crystal Structure of ML2-N,S and ML2-O,S Chelates." *Inorganica Chimica Acta* 359(7):2087–96.
- 33.- Bolboaca, M., T. Stey, Urso A. M., Stalke D. y Kiefer W. 2003. "P – N Bond Length Alterations Monitored by Infrared Absorption and Fourier Transform Raman Spectroscopy in." *57(8):970–76*.
- 34.- Cupertino Dominic, Keyte Robin, Slawin M. Z. Alexandra, Williams J. David y Woollins J. Derek. 1996. "Preparation and Single-Crystal Characterization of i-Pr₂P(S)NHP(S) i-Pr₂ and Homoleptic [i-Pr₂P(S)NP(S)] - Complexes of Zinc, Cadmium, and Nickel." (17):2695–97.
- 35.- MontielPalma Virginia, Huitrón Rattinger Estefania, Cortes Llamas Sara, Muñoz Hernández Miguel Angel, García Montalvo Verónica, López Honorato Eddie y Silvestru Cristian. 2004. "Towards Cationic Gallium Derivatives: Metallacycles from the Reactions of Organogallium Compounds with Tetraorganodichalcogenoimidodiphosphinates and a New N-(Diphenylthiophosphinyl)thiourea Ligand." *European Journal of Inorganic Chemistry* (18):3743–50.
- 36.- Birdsall, David J., Green Jason, Ly Q. Tuan, Novosad Josef, Necas Marek, Slawin M. Z. Alexandra, Woollins J. Derek y Zak Zdirak. 1999. "New Inorganic Metallacycles and the First Six-Membered Covalent ' True ' Heterocycle Oxidation of RC(E)NHPPh₂(E, O or S; R, H₂N, Ph, or Py) with O, S, or Se to Give RC(E)NHP(E)Ph₂(E, O, S, Se) and Their Coordination C." *2. European Journal of Inorganic Chemistry*. 1445-1452.
- 37.- Duddeck Helmut. 2004. "77Se NMR Spectroscopy and Its Applications in Chemistry." *Annual Reports on NMR Spectroscopy* 52(4):105–66.
- 38.- Diehl B. 2008. "Principles in NMR Spectroscopy." *Energy*.
- 39.- Nicholas, J. R. 1954. "Thermogravimetric Analysis." *Nature* 173(4413):1011–12.

- 40.- Neill Emmett S. Watson y Michales J. O. 1966. "Diferential Microcalorimeter." *United States Patent Office*.
- 41.- H. Dittrich, N. Karl, S. Kück, H.W. Schock O. Madelung. "Ternary Compounds , Organic Semiconductors" *Springer*.
- 42.- a) Ho Ching Hwa y Hsin Hung Chen. 2014. "Optically Decomposed near-Band-Edge Structure and Excitonic Transitions in Ga₂S₃." *Scientific Reports* 4:1–9.
- b) Anon. 2012. "Study of Semiconductors by UV-Vis Spectroscopy." *Belarusian State University*. http://www.physics.bsu.by/sites/default/files/files/departments/Energy/TEMPUS/CMM_lab/Characterization%20of%20modern%20materials%20-%20Study%20of%20semiconductors%20by%20UV-Vis%20spectroscopy%20-%20TEMPUS%20%28english%20version%29.pdf
- 43.- Ghobadi Nader. 2013. "Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure" *International Nano Letters*. 3.2.
- 44.- Liu, H. F., Antwi Ansah K. K., Chua C. S., Huang J., Chua S. J. y Chi D. Z. 2014. "Epitaxial Synthesis, Band Offset, and Photoelectrochemical Properties of Cubic Ga₂S₃ Thin Films on GaAs (111) Substrates." *ECS Solid State Letters* 3(11):P131–35.
- 45.- Afifi, M. A., Bekheet A. E., El-Shair H. T. y Zedan I. T.. 2003. "Determination and Analysis of Optical Constants for Ga₂Se₃ Films near Absorption Edge." *Physica B* 325:308–18.
- 46.- Smith, Kevin K. 1981. "Photoluminescence of Semiconductor Materials." *Thin Solid Films* 84(2):171–82.
- 47.- Lee Jung-soon, Young-Hee Won, Hyun-Nam Kim, Chang-dae Kim y Wha-tek Kim. 1996. "Photoluminescence of Ga₂S₃ and Ga₂S₃:Mn Single Crystals." *Solid State Communications* 97(12):1101–4.
- 48.- Zahn, D. R. T. 1992. "Epitaxial Ga₂Se₃ Layers Grown on GaAs(100) Using a Heterovalent Exchange Reaction." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 10(4):2077.

ANEXOS

A1. Espectroscopía IR.

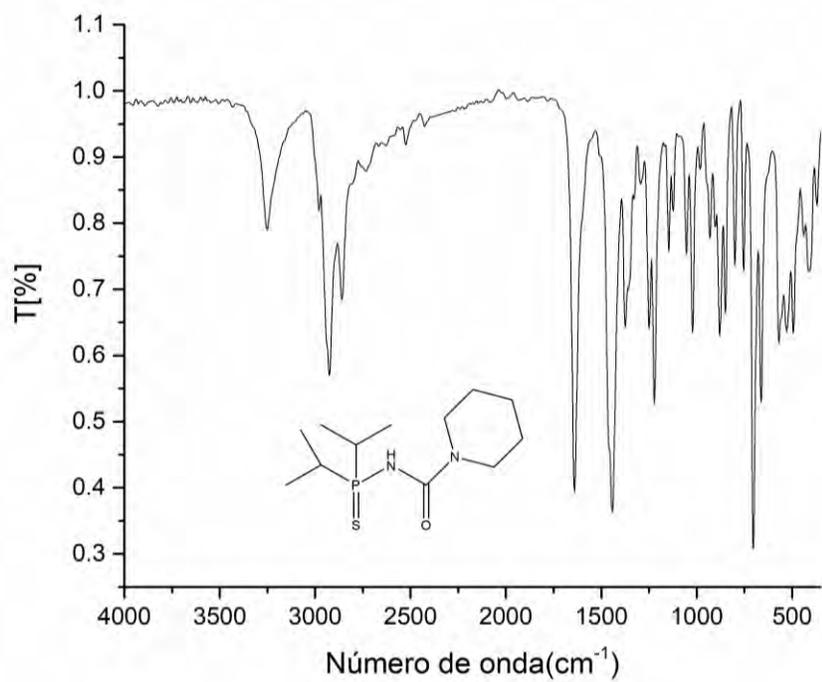


Figura 1 (A1).- Espectro IR de S,O.

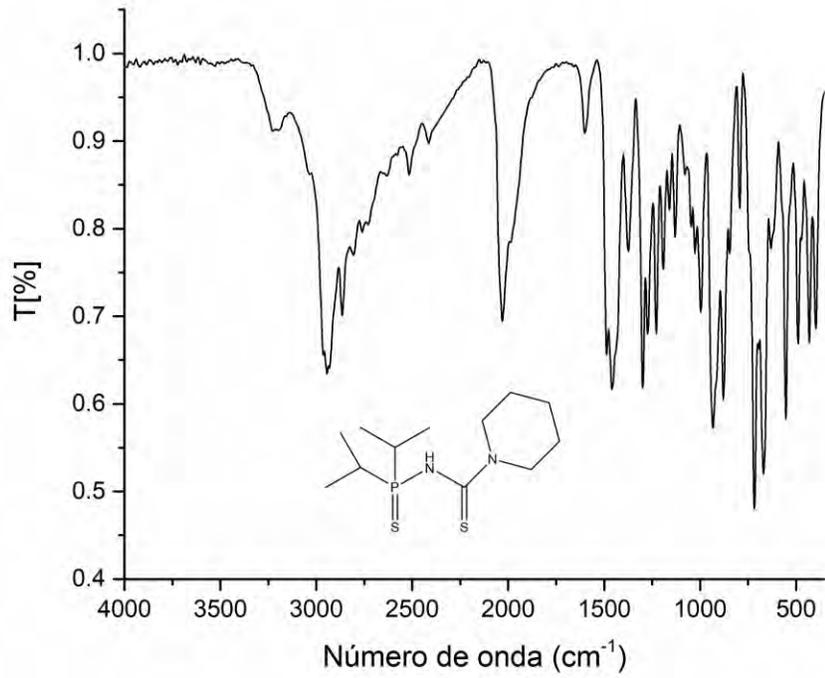


Figura 2 (A1).- Espectro IR de S,S.

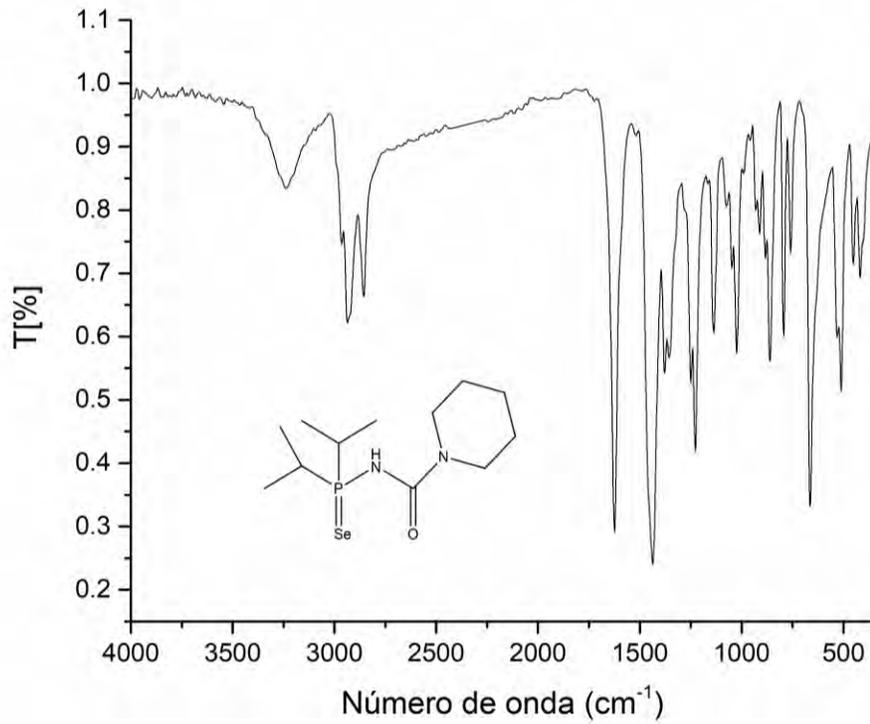


Figura 3 (A1).- Espectro IR de Se,S,O.

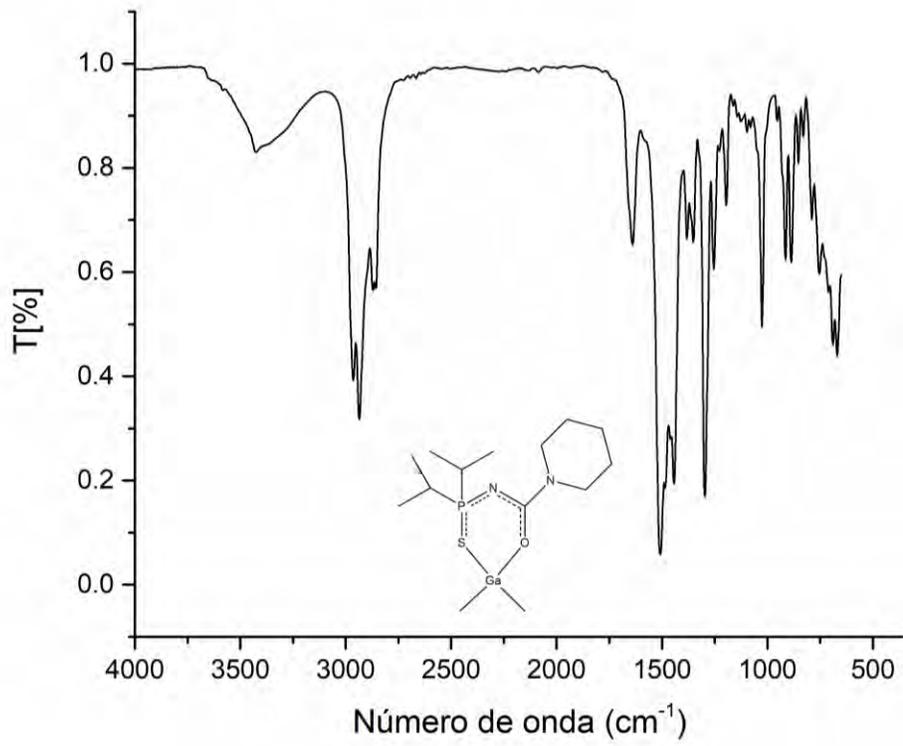


Figura 4 (A1).- Espectro IR de Ga-S,O.

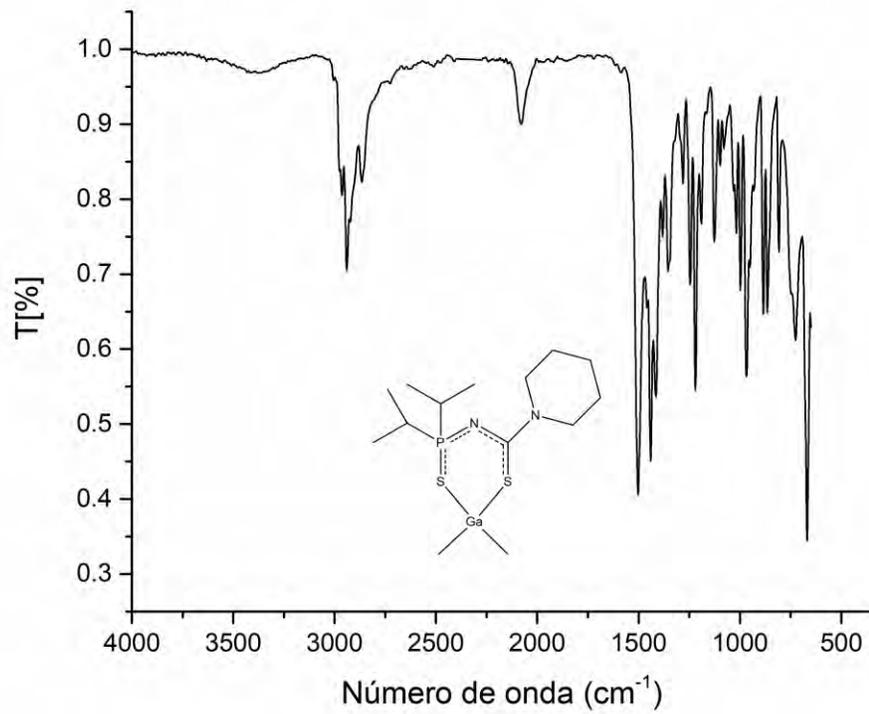


Figura 5 (A1).- Espectro IR de Ga-S,S.

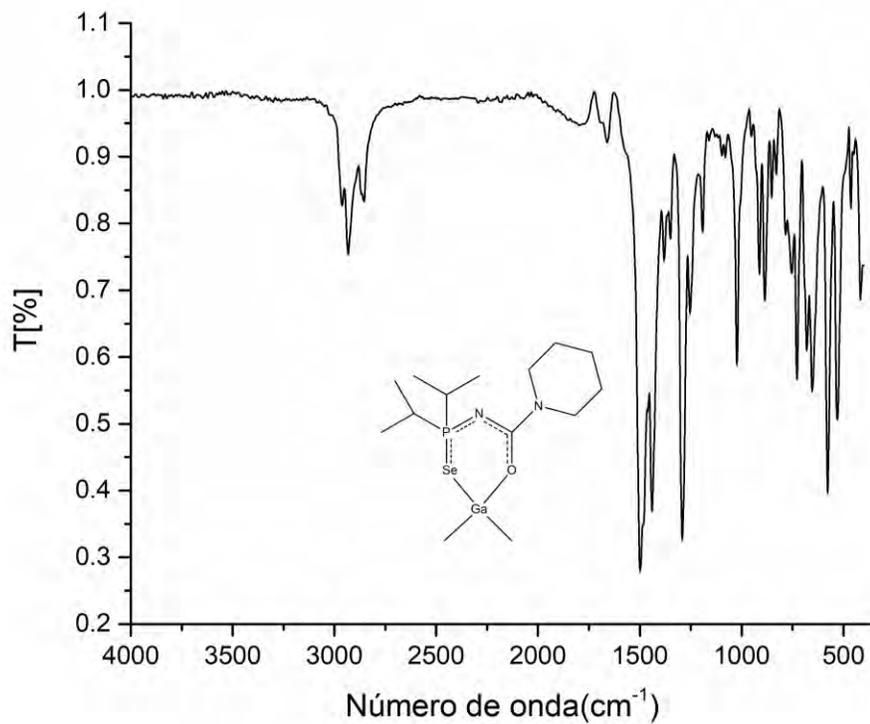


Figura 6 (A1).- Espectro IR de Ga-Se,O.

A2. Espectroscopia de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$.

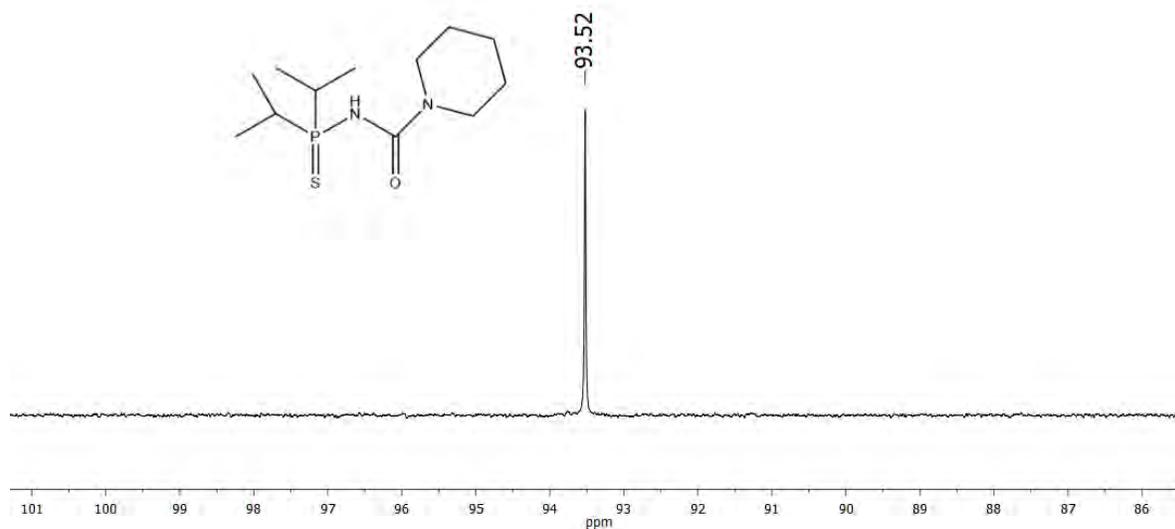


Figura 7 (A2).- Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de S,O (C_6D_6 , 121 MHz).

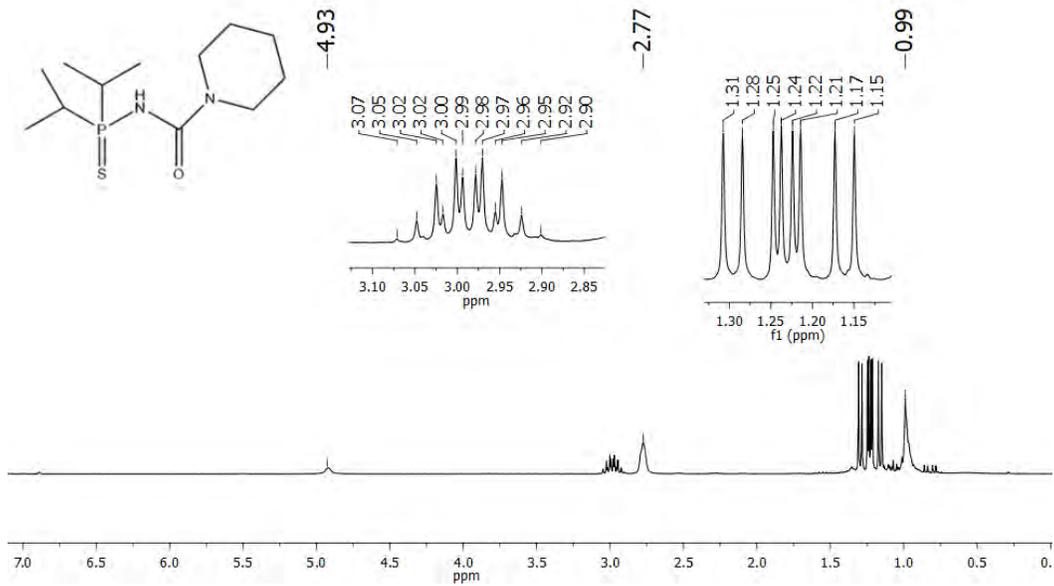


Figura 8 (A2).- Espectro de ^1H de S,O (C_6D_6 , 300 MHz)

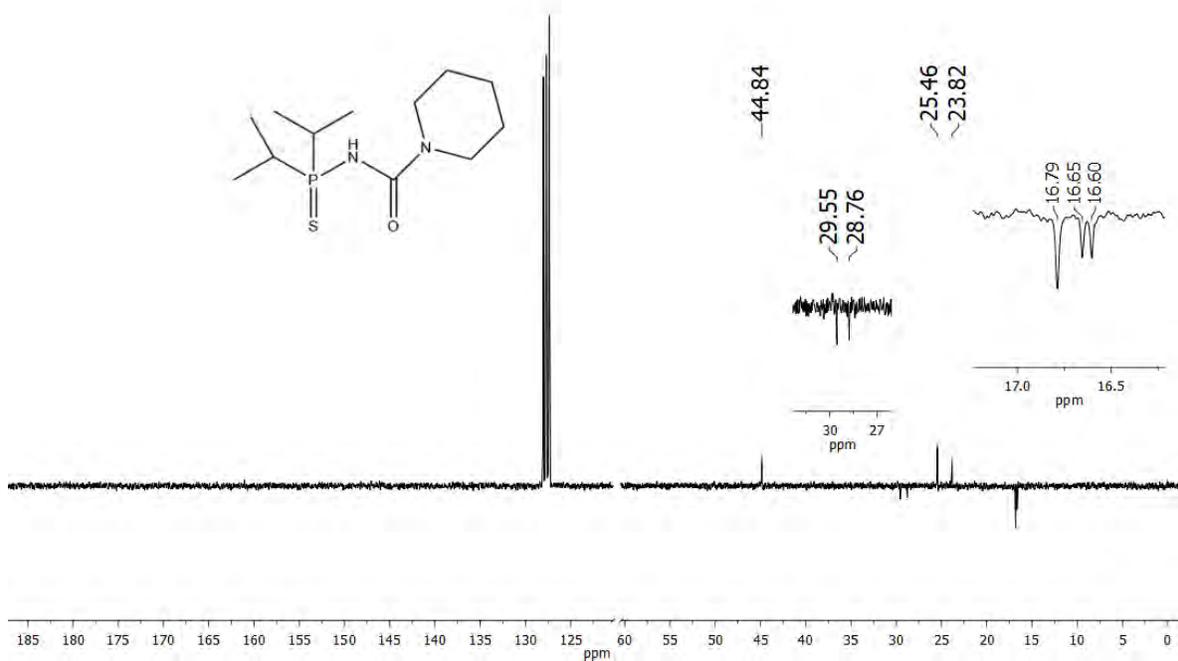


Figura 9 (A2).- Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de S,O (C_6D_6 , 75 MHz)

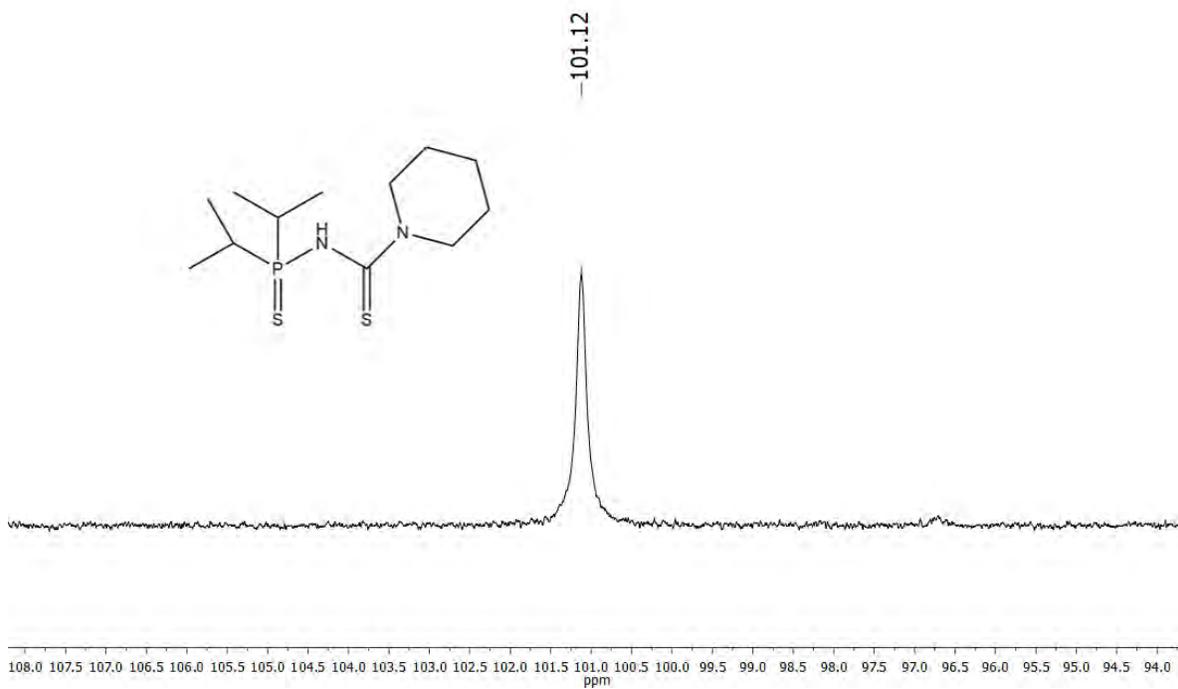


Figura 10 (A2).- Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de S,S (C_6D_6 , 121 MHz).

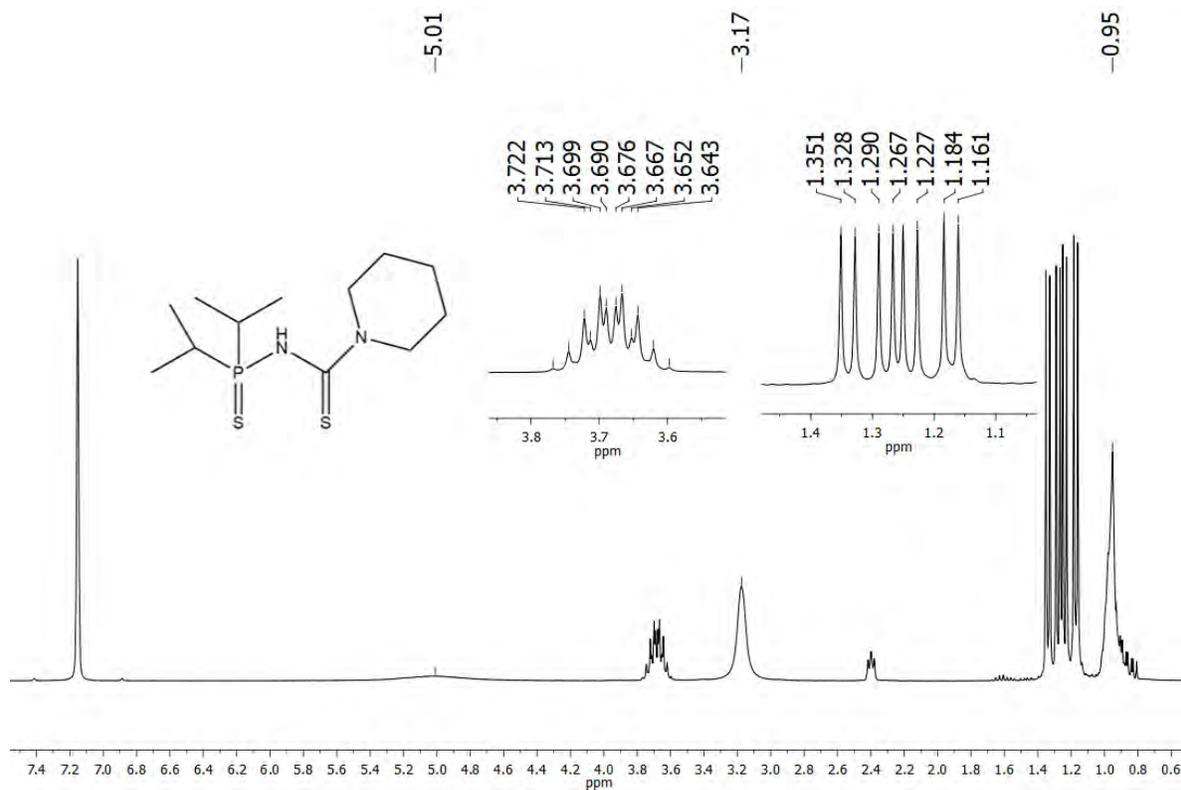


Figura 11 (A2).- Espectro de ^1H de S,S (C_6D_6 , 300 MHz).

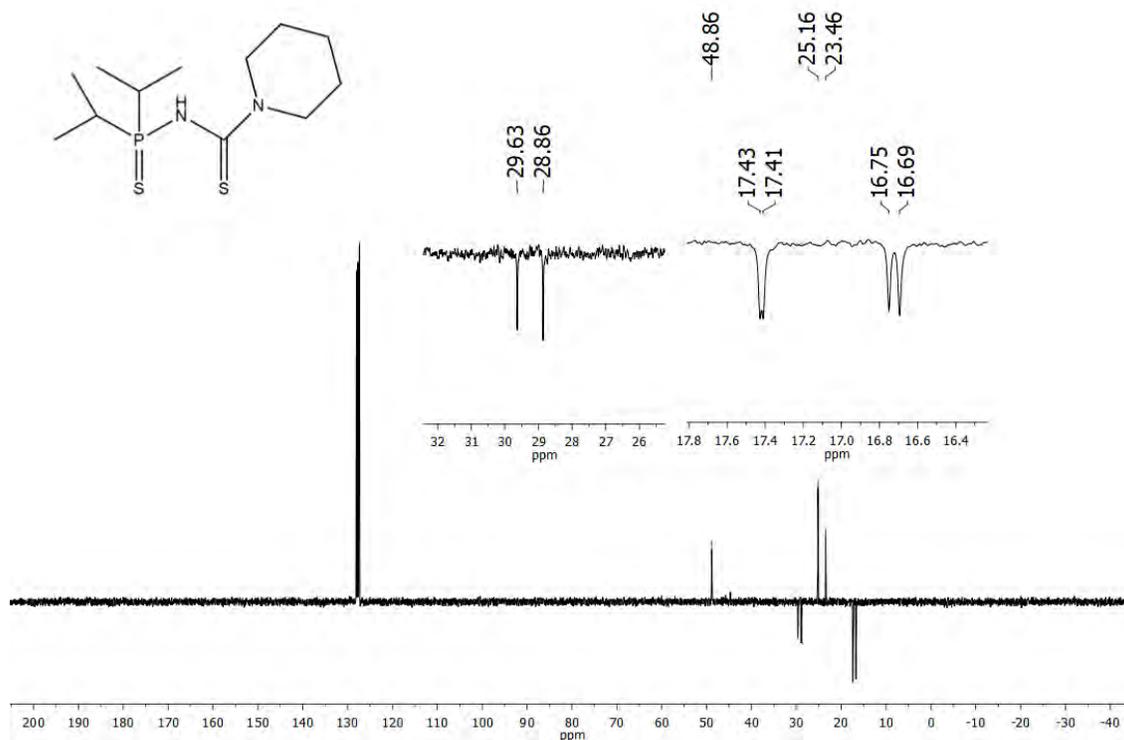


Figura 12 (A2).- Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de S,S (C_6D_6 , 75 MHz).

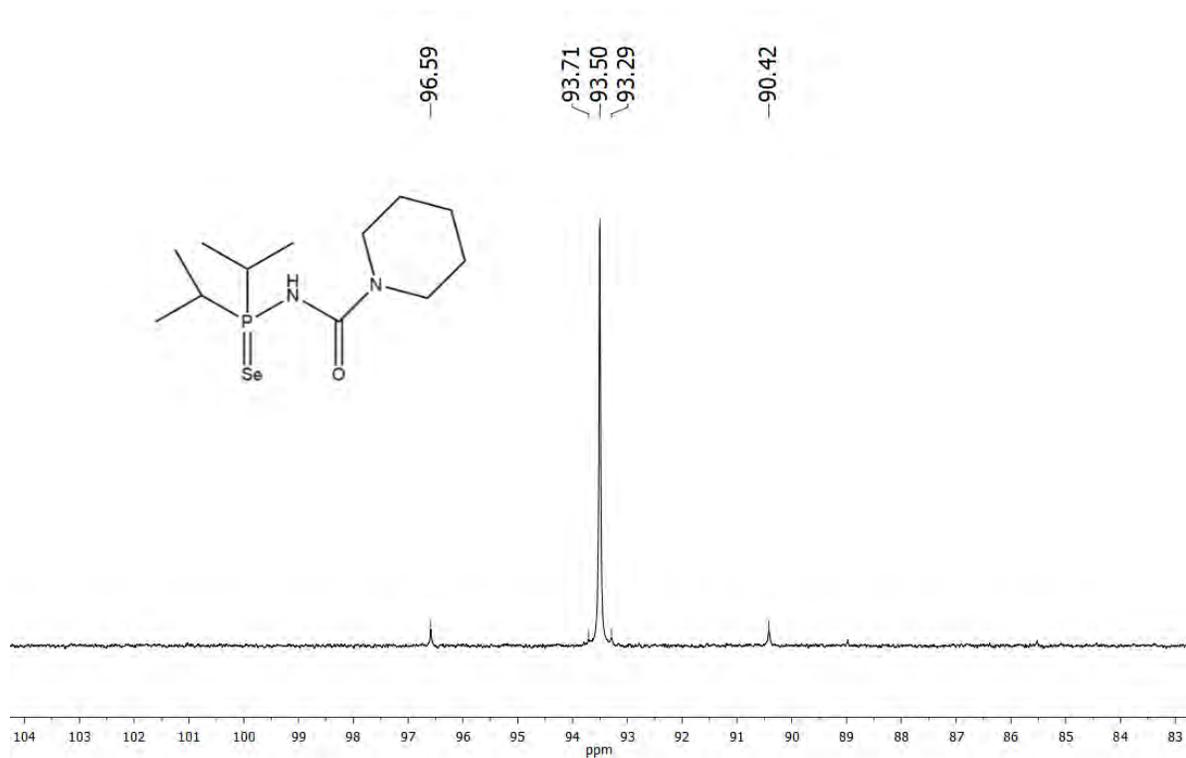


Figura 13 (A2).- Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de Se_2O (C_6D_6 , 121 MHz)

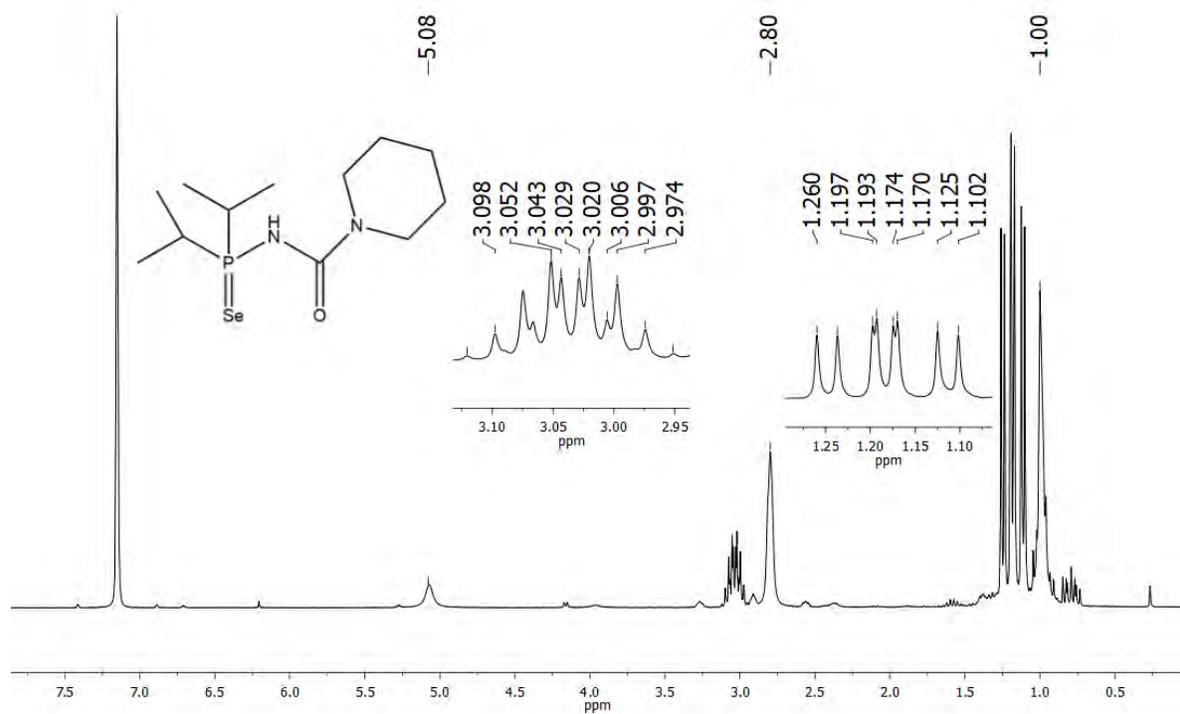


Figura 14 (A2).- Espectro de ^1H de Se_2O (C_6D_6 , 300 MHz).

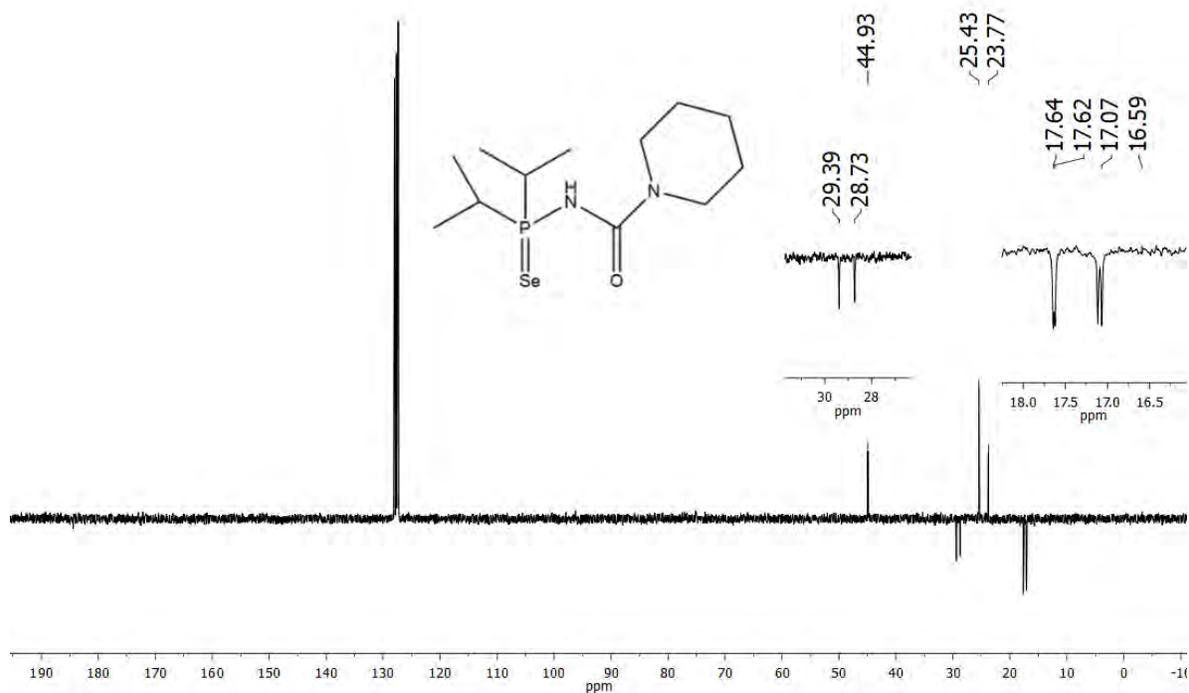


Figura 15 (A2).- Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de Se,O (C_6D_6 , 75 MHz).

SeO 77Se.20.fid

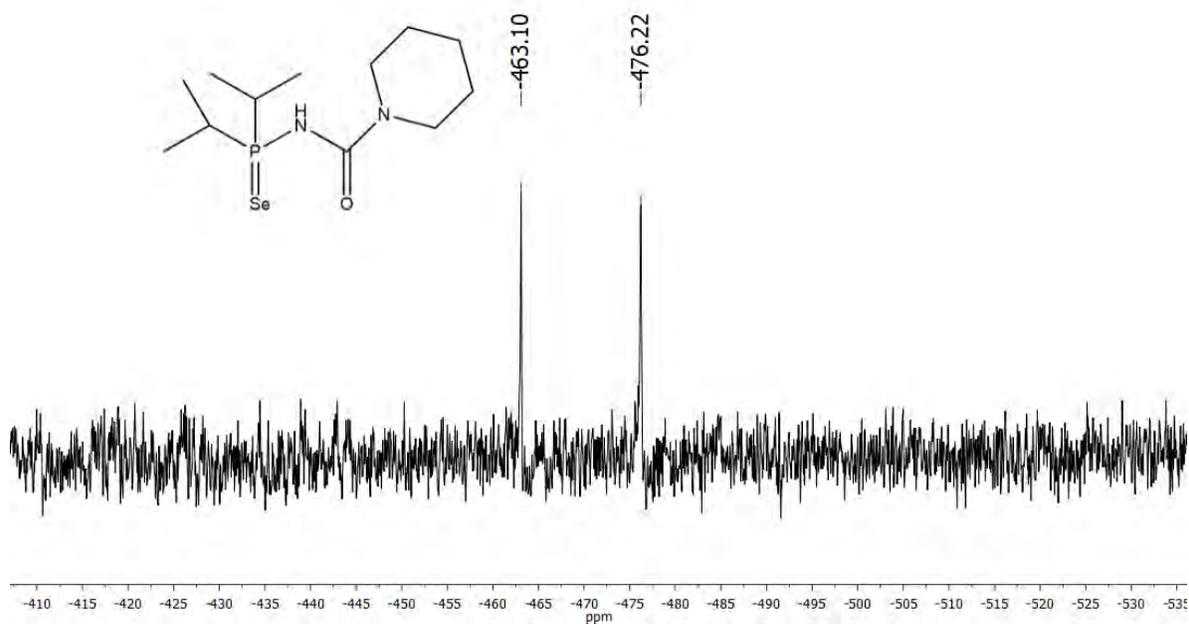


Figura 16 (A2).- Espectro de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de Se,O (C_6D_6 , 57 MHz).

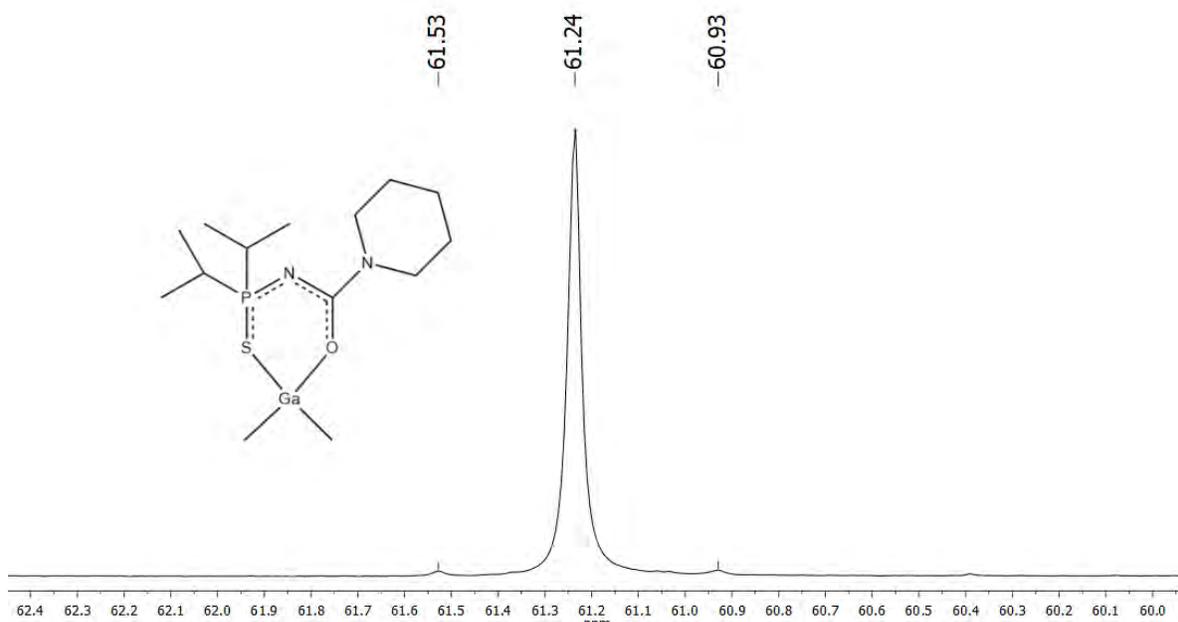


Figura 17 (A2).- Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de Ga-S,O (C_6D_6 , 121 MHz).

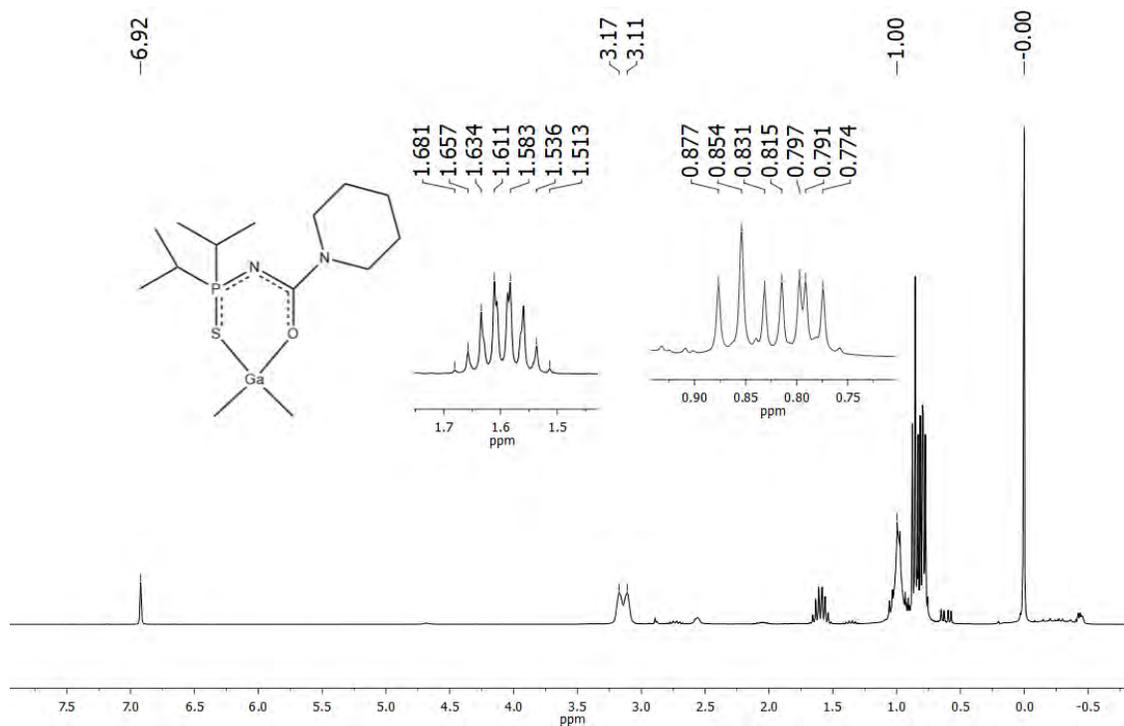


Figura 18 (A2).- Espectro de ^1H de Ga-S,O (C_6D_6 , 300 MHz).

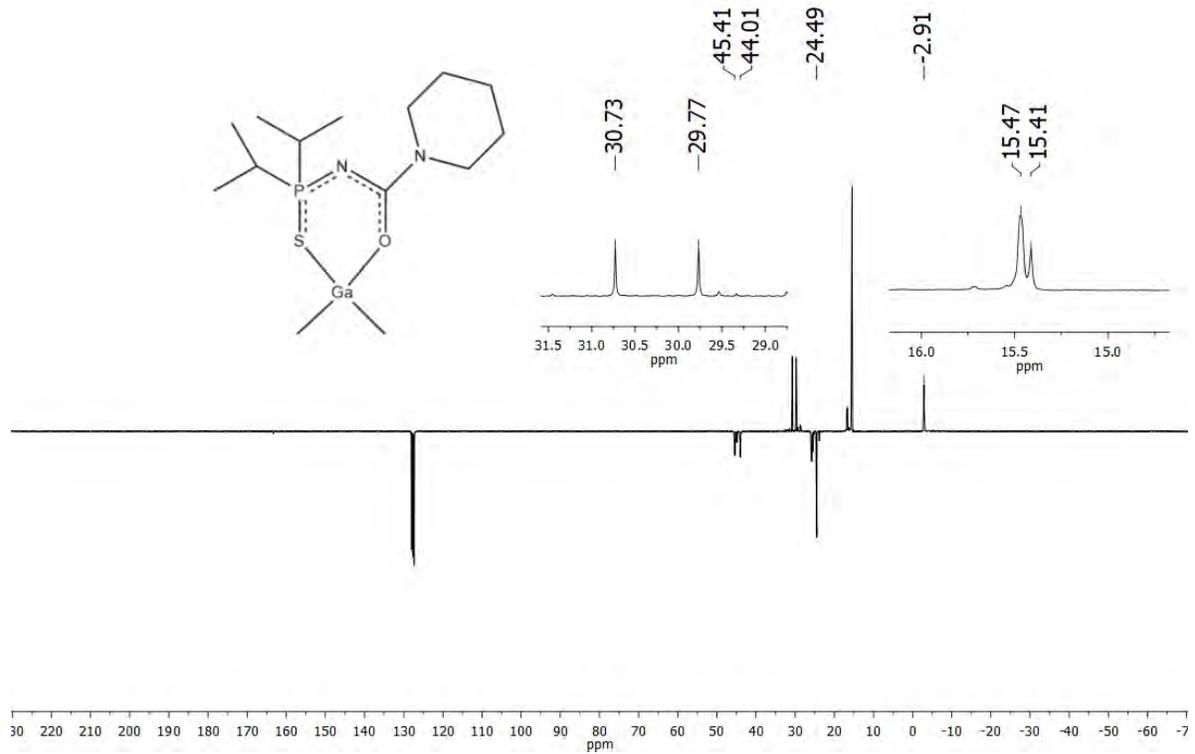


Figura 19 (A2).- Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de Ga-S,O (C_6D_6 , 75 MHz).

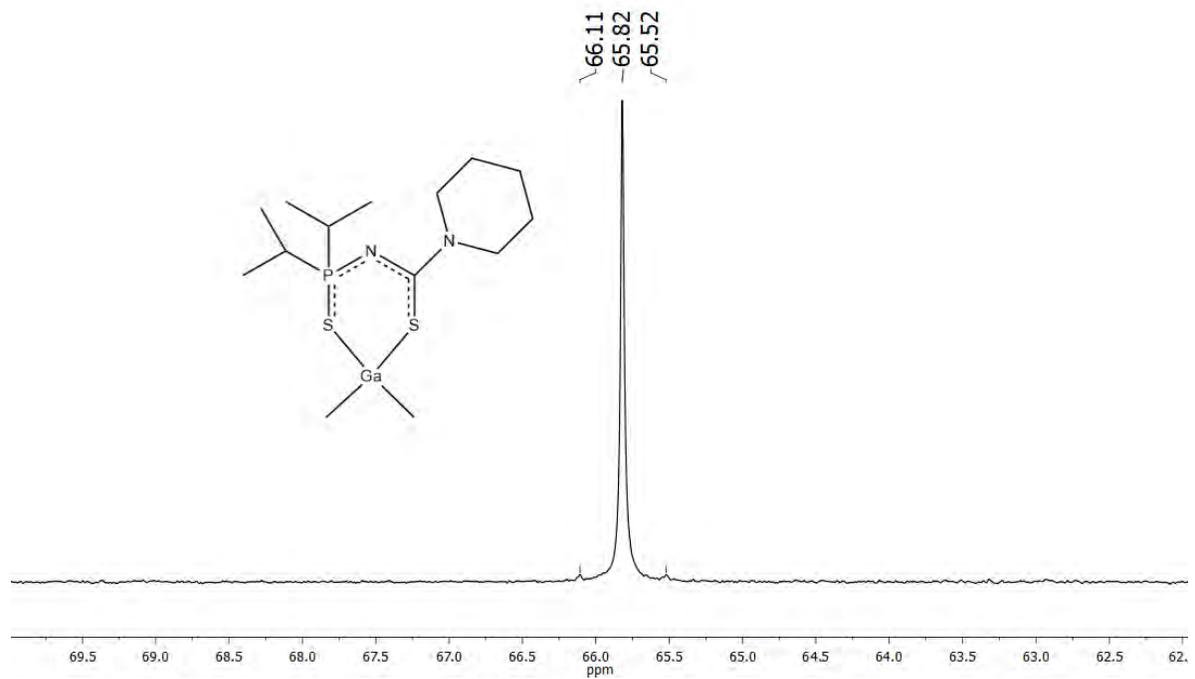


Figura 20 (A2).- Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de Ga-S,S (C_6D_6 , 121 MHz).

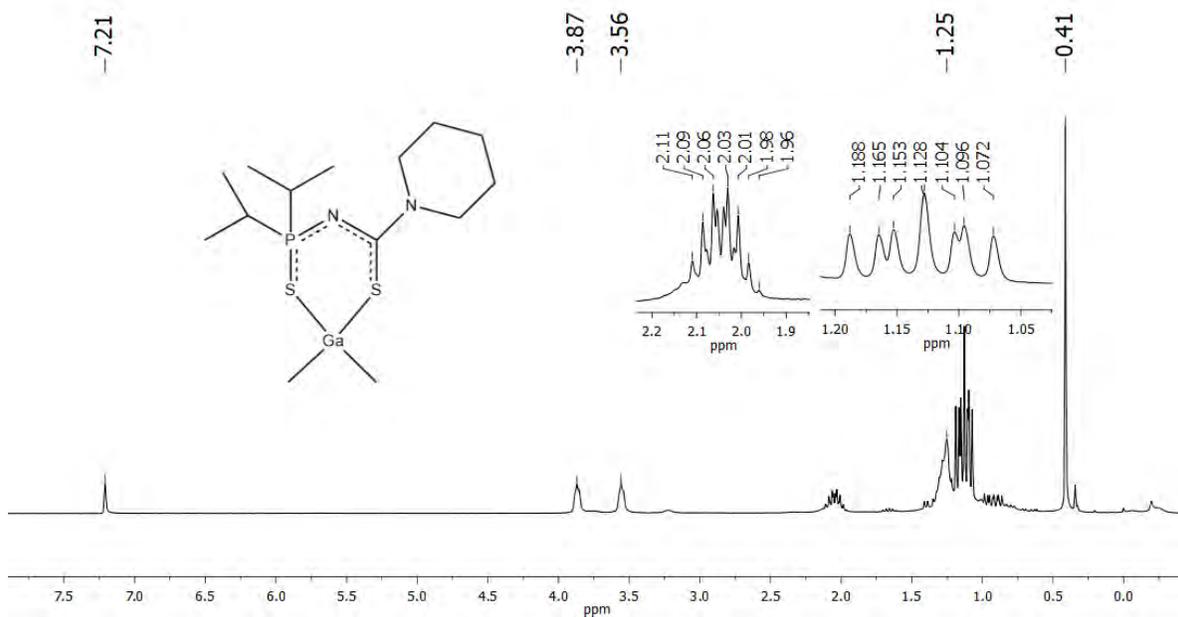


Figura 20 (A2).- Espectro de ^1H de Ga-S,S (C_6D_6 , 300 MHz).

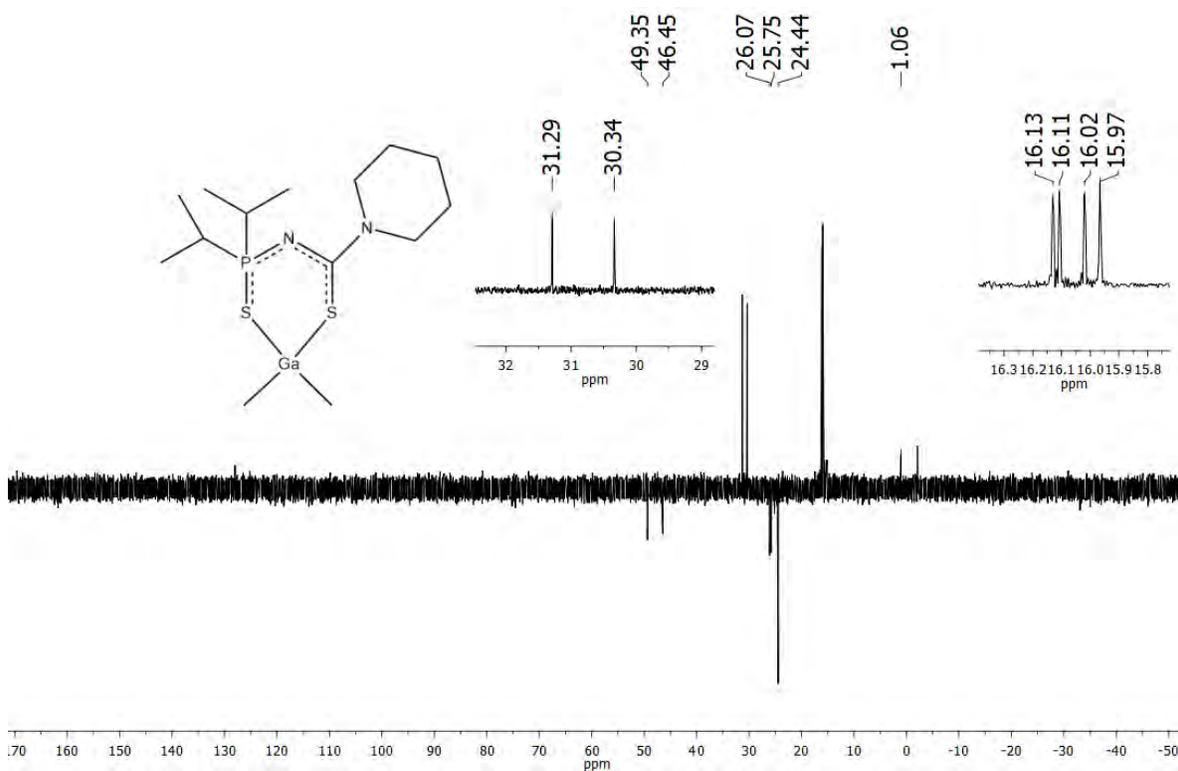


Figura 21 (A2).- Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de Ga-S,S (C_6D_6 , 75 MHz).

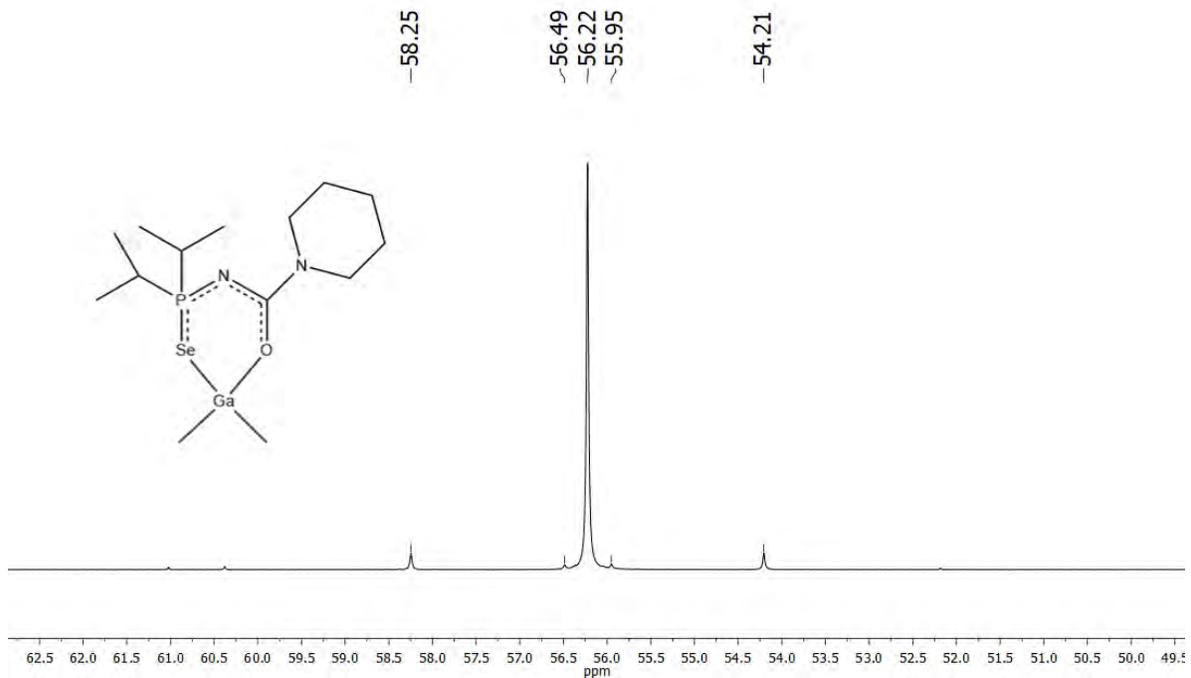


Figura 22 (A2).- Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de Ga-Se,O (C_6D_6 , 121 MHz).

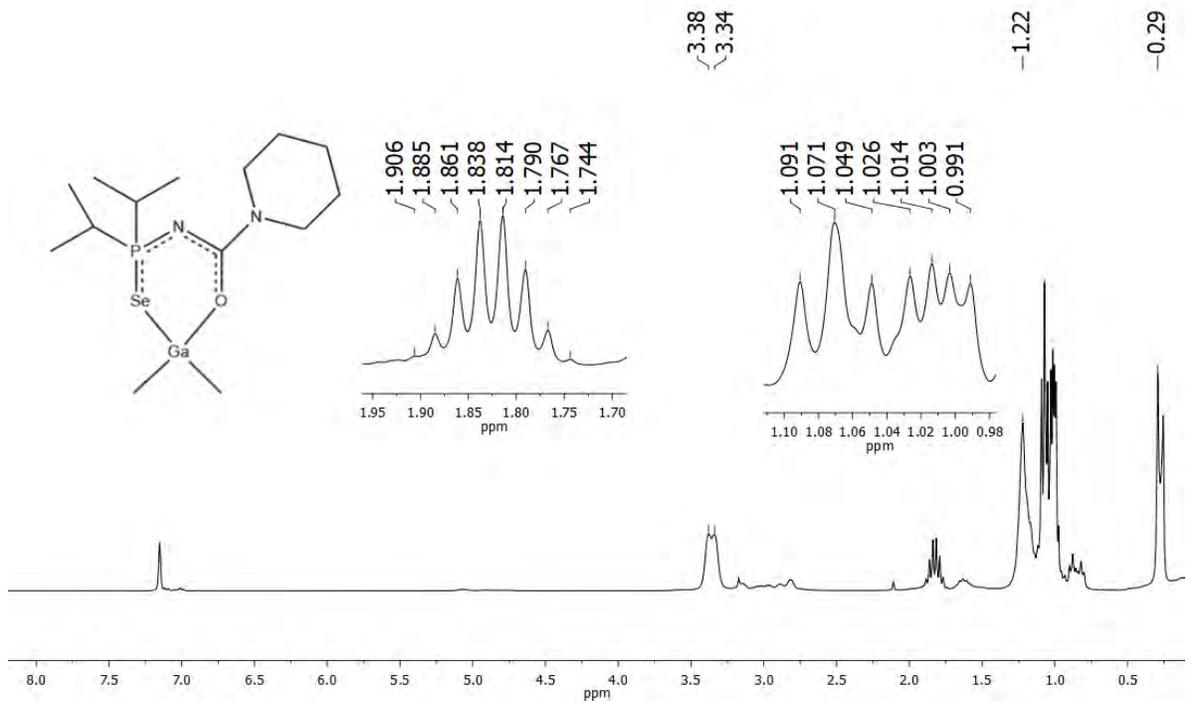


Figura 23 (A2).- Espectro de ^1H de Ga-Se,O (C_6D_6 , 300 MHz).

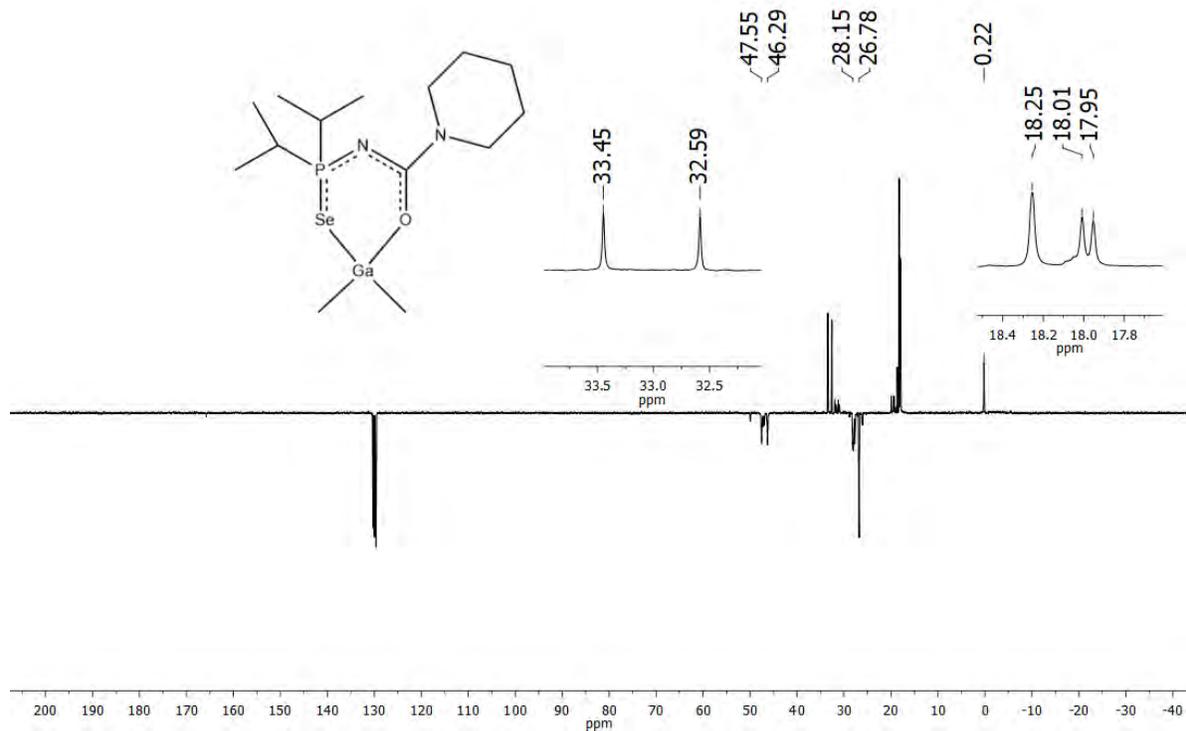


Figura 24 (A2).- Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de Ga-Se,O (C_6D_6 , 75 MHz).

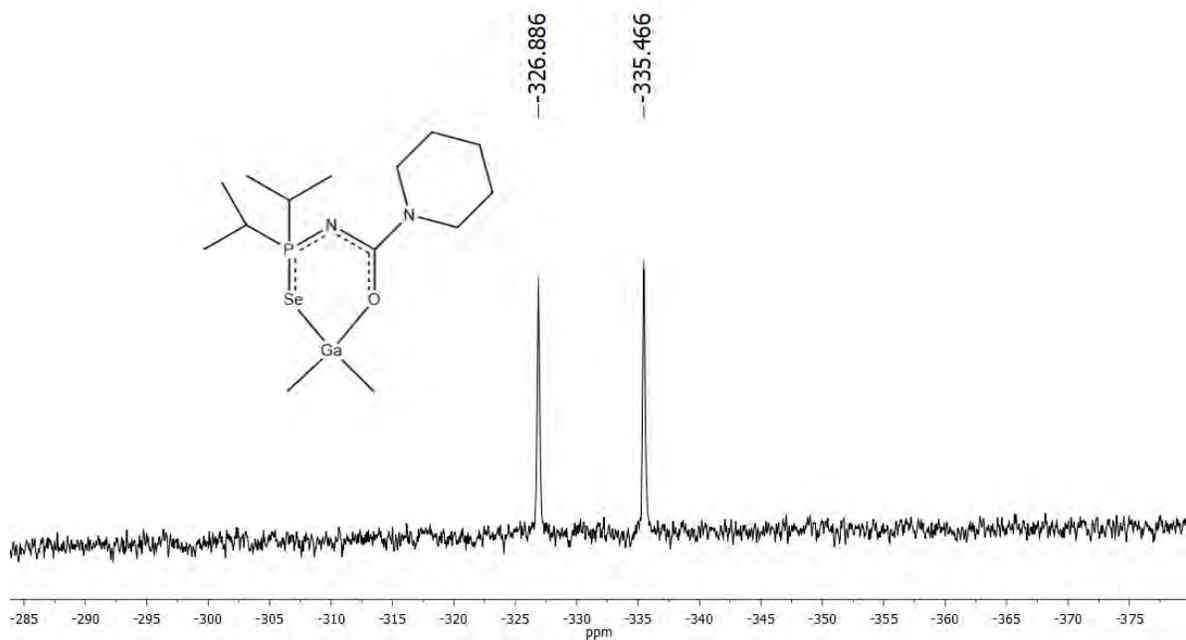


Figura 25 (A2).- Espectro de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de Ga-Se,O (C_6D_6 , 57 MHz).

A3. Espectrometría de masas.

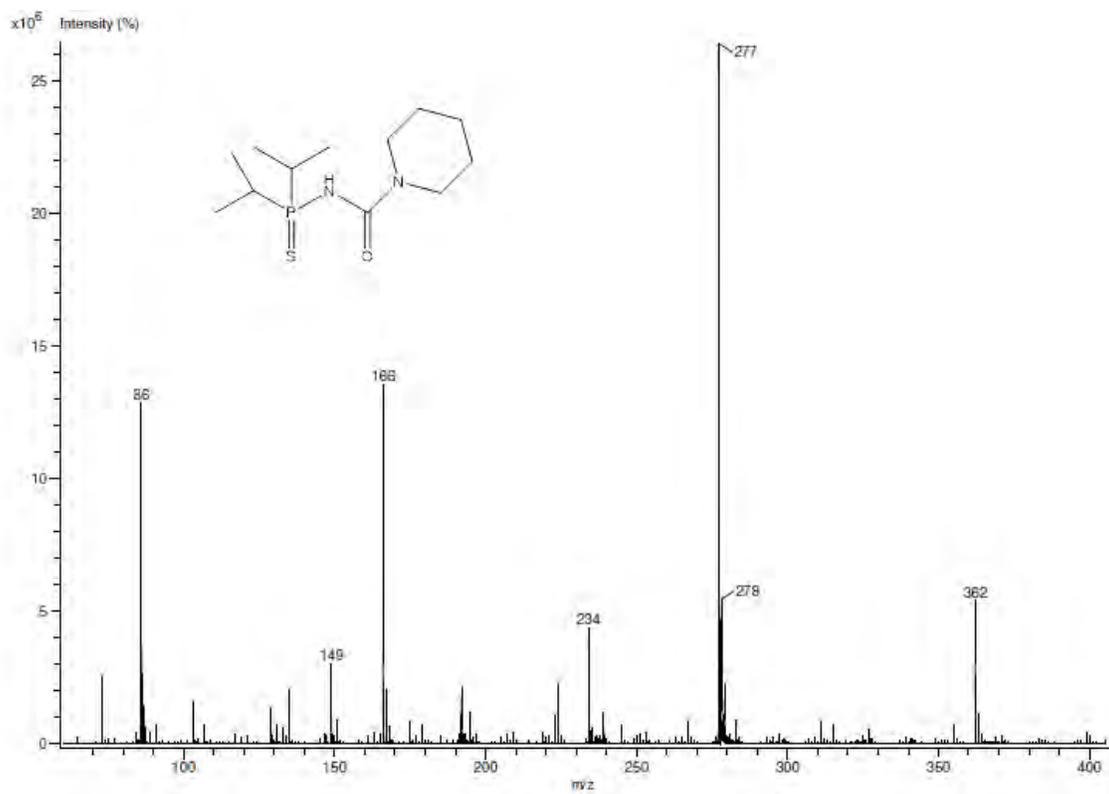


Figura 26 (A3).- Espectro de masas de S,O.

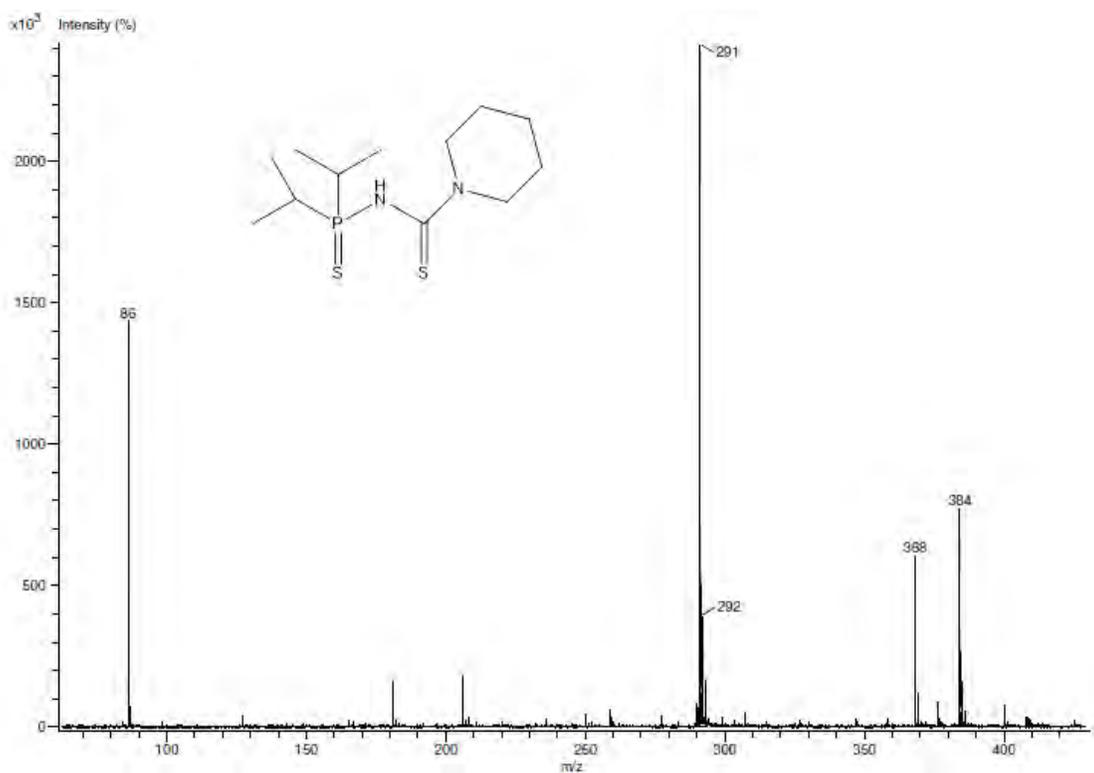


Figura 27 (A3).- Espectro de masas de S,S.

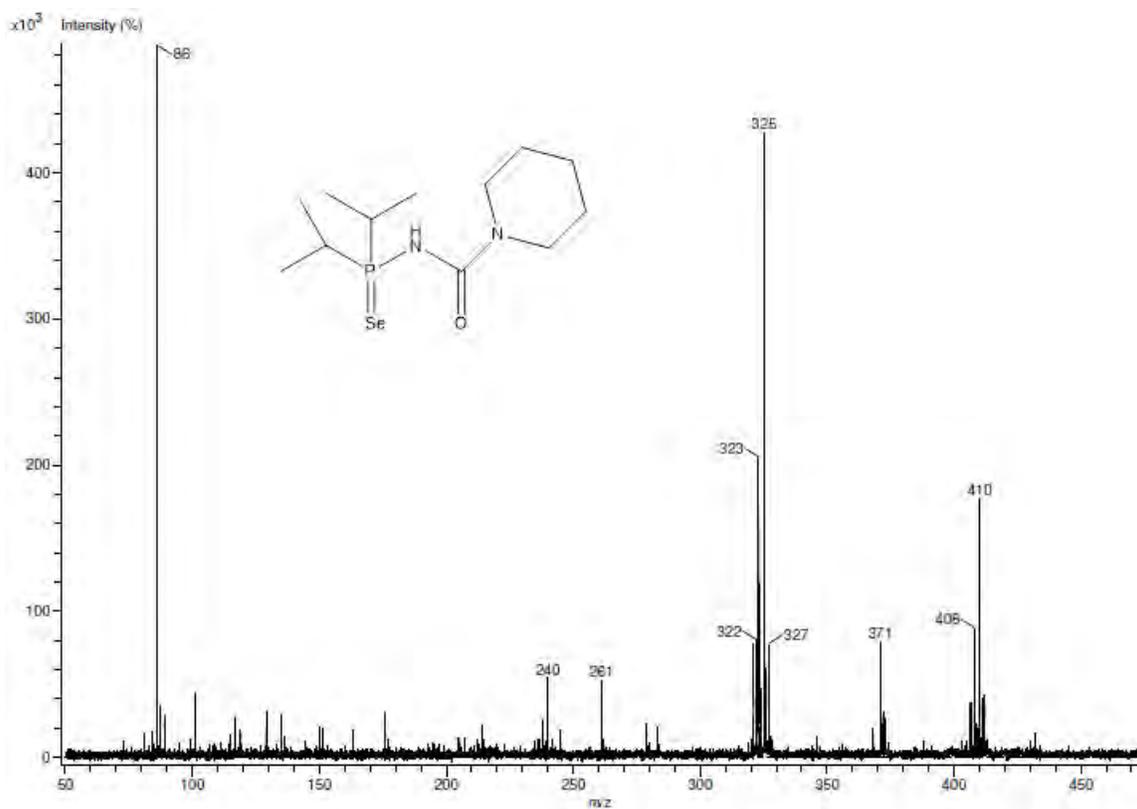


Figura 28 (A3).- Espectro de masas de Se,O.

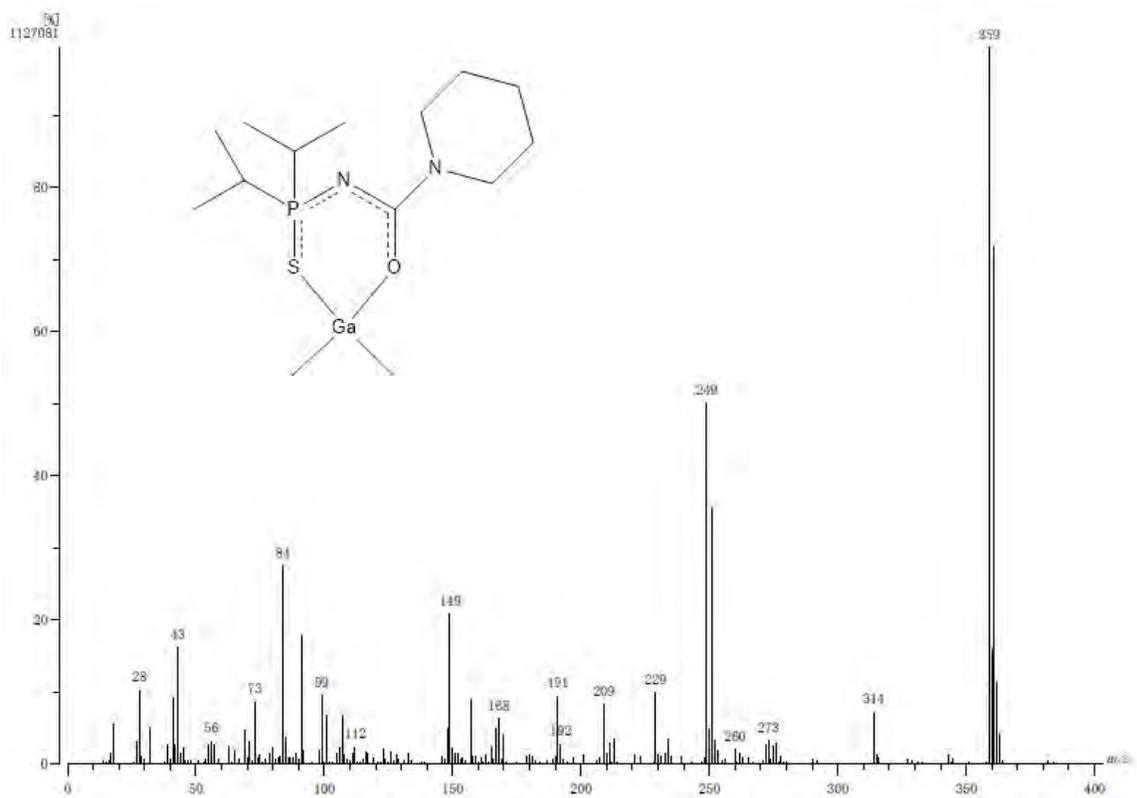


Figura 29 (A3).- Espectro de masas de Ga-S,O.

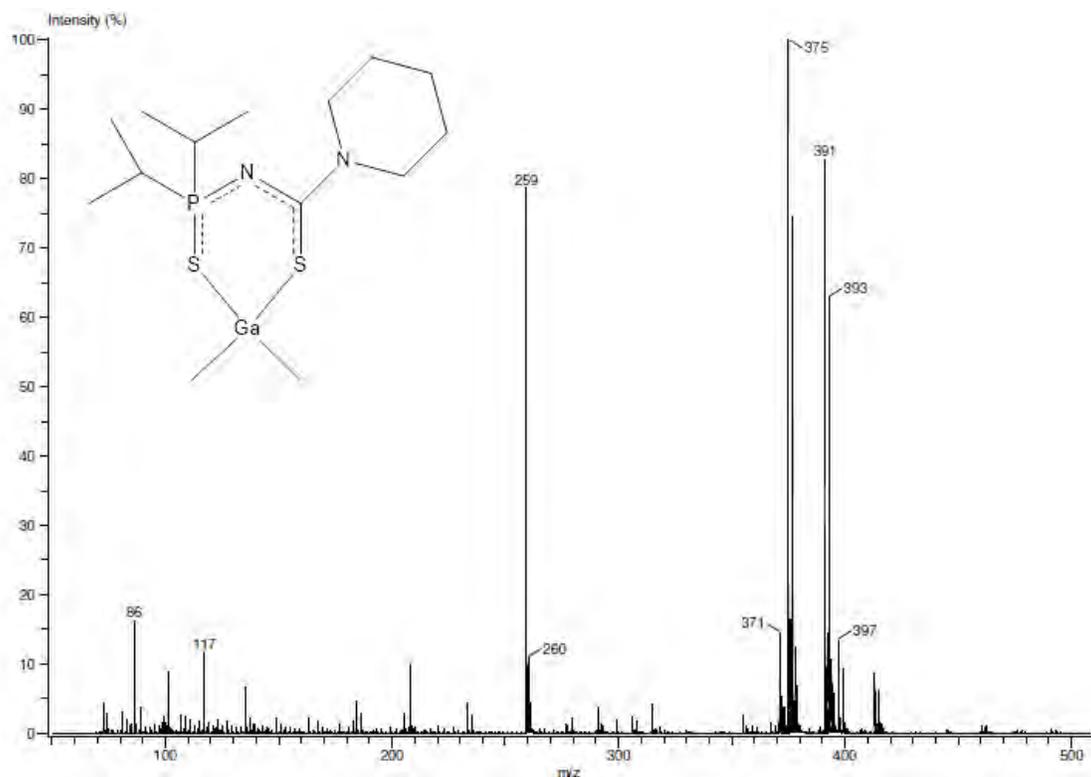


Figura 30 (A3).- Espectro de masas de Ga-S,S.

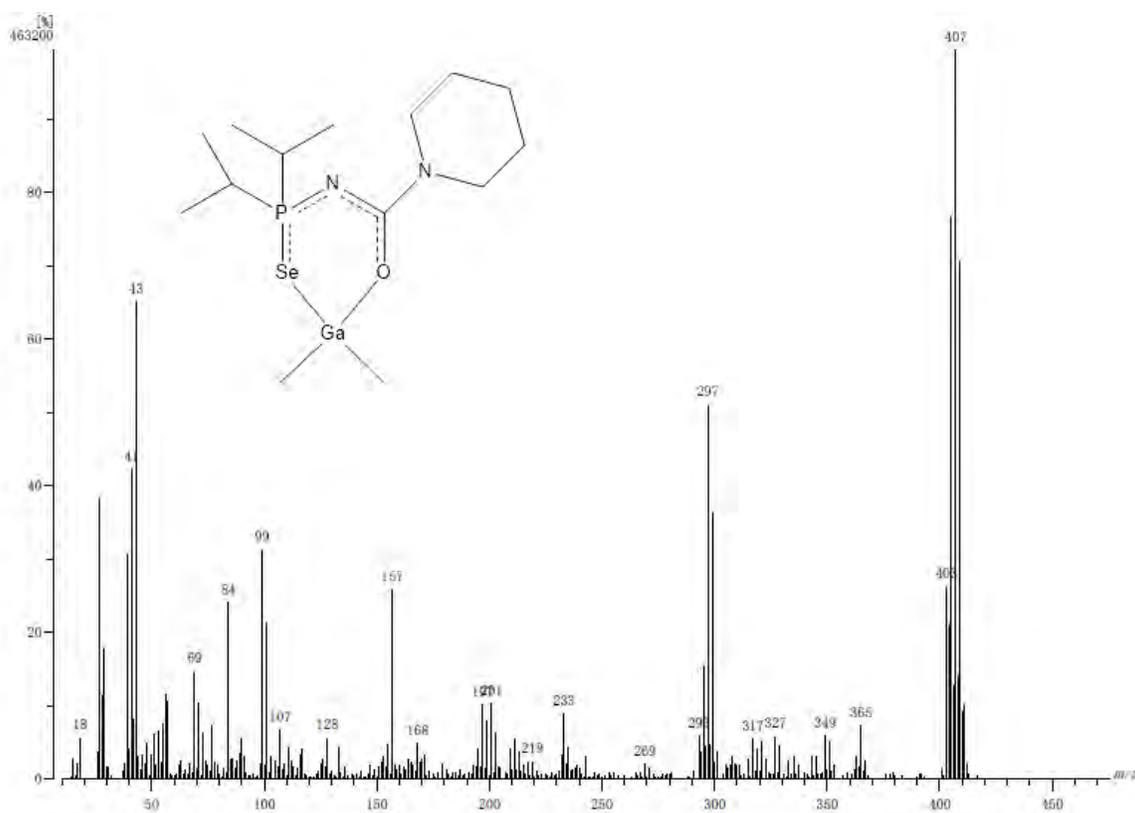


Figura 30 (A3).- Espectro de masas de Ga-Se,O.

A4. Análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB)

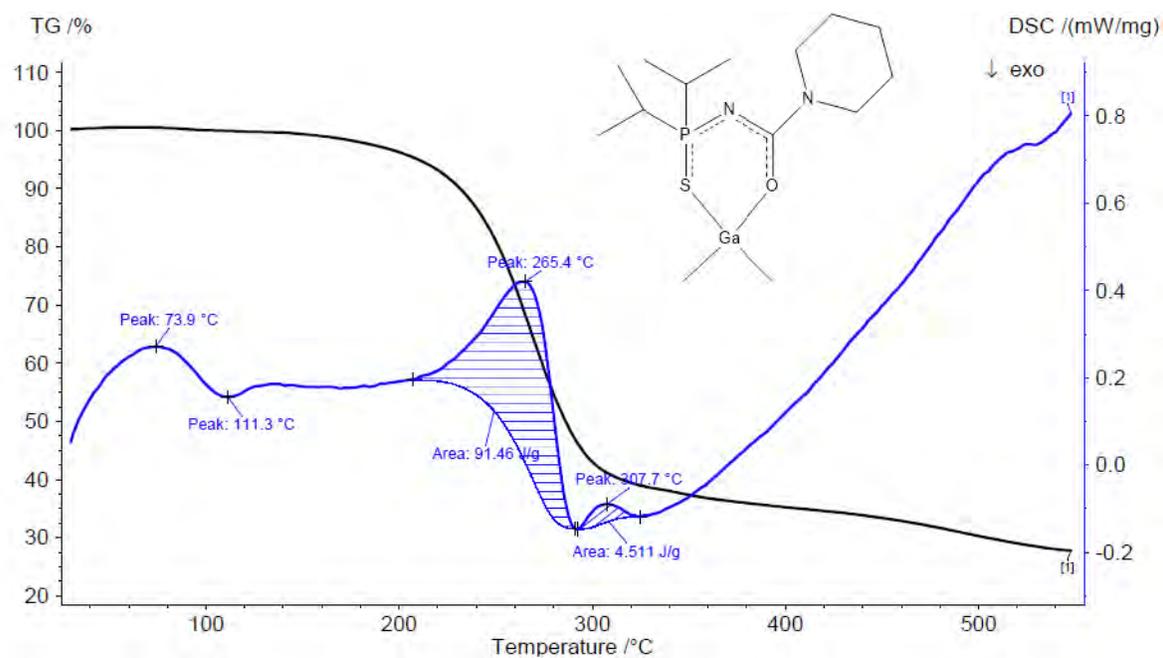


Figura 31 (A4).- Gráficas de ATG (negro) y CDB (azul) de Ga-S,O.

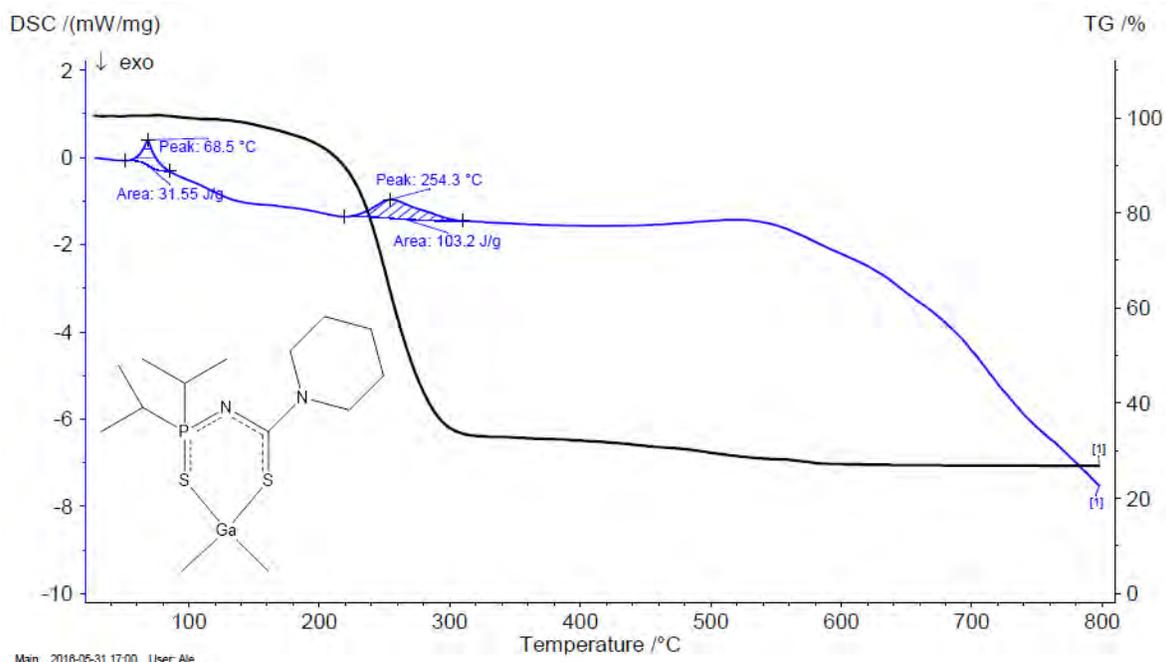


Figura 32 (A4).- Gráficas de ATG (negro) y CDB (azul) de Ga-S,S.

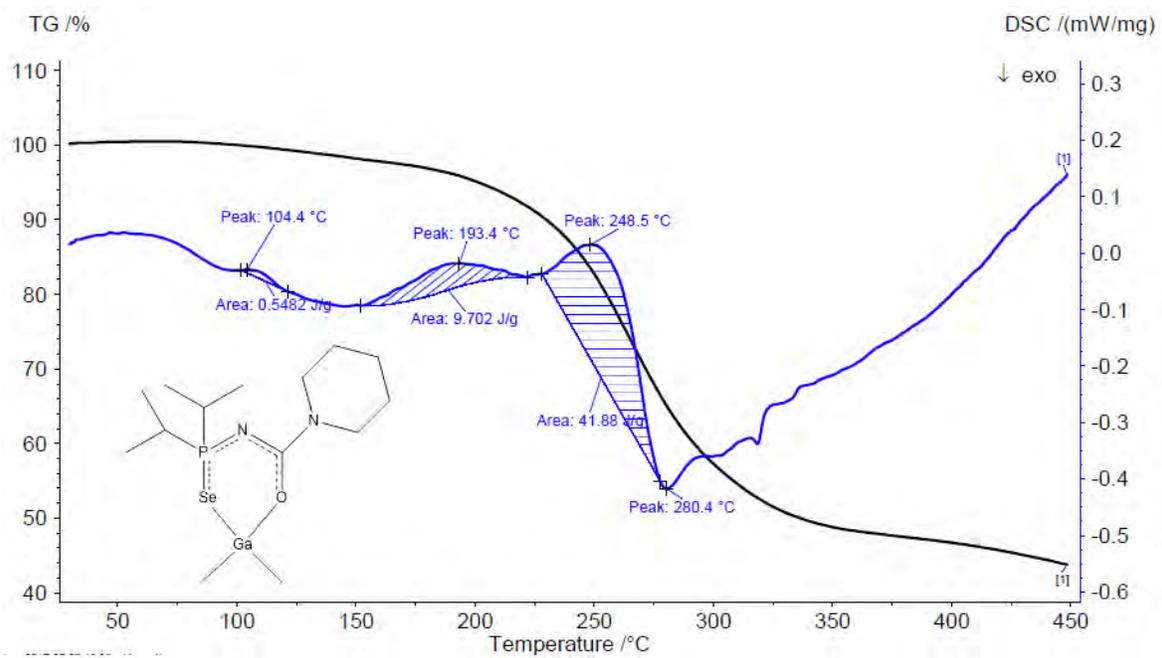


Figura 33 (A4).- Gráficas de ATG (negro) y CDB (azul) de Ga-Se,O.