


UNIVERSIDAD DE SONORA

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIÓLOGICAS**



“Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Óxidos de Hierro por el Método de Deposición en Baño Químico (DBQ)”.

TESIS PROFESIONAL PRÁCTICA

Para obtener el Título de

QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO

Presenta:

Jesús Lorenzo Fuentes Ríos

Hermosillo, Sonora

Agosto de 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del jurado para revisar la tesis profesional de **Fuentes Ríos Jesús Lorenzo**, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el título de **Químico Biólogo Clínico**.

Dra. Mérida Sotelo Lerma
Directora de Tesis

M.C. María Rosa Estela Lerma Maldonado
Secretario

Dra. Alma Ruth García Haro
Vocal

Dra. Iliana Celina Muñoz Palma
Suplente

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la **Universidad de Sonora** y al **Departamento de Ciencias Químico-Biológicas** por haberme enriquecido con valores y conocimiento para poder superarme de manera personal. Así mismo quiero agradecer a todo el personal docente y trabajador del **Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales** por prestarme sus instalaciones y por la accesibilidad en la elaboración de mi tesis.

En especial a mi directora de tesis **Dra. Mérida Sotelo Lerma** por haber puesto la confianza en mí en este trabajo y haberme guiado y ayudado en el continuo trabajo de investigación.

De igual manera agradezco al **M.C. Omar Castelo** por haberme tenido mucha paciencia a la hora de ayudarme con las dudas que surgían de mi investigación. También a los **M.C. Marcos Cota** y **M.C. Israel Corona** por ayudarme con el uso de los programas para interpretar la caracterización, también agradezco al **Ing. Miguel Gil**, **M.C. Diego Bouttier**, **a Denisse García**, **a Javier Pérez** y **a Manuel Tarín**, por el buen ambiente, compañerismo y por la ayuda en el Laboratorio.

A la **Dra Hailin Zhao Hu** IER-UNAM, del Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México por los recursos proporcionados para la realización del proyecto.

A la **M.C. María Luisa Ramón**, del Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México por los recursos, por la caracterización y análisis estructural de mi material de estudio por difracción de rayos X.

Al **Ing. Roberto Mora Monroy** DIFUS, y a la Dra. Silva Burruel del DIPM de la Universidad de Sonora, por haberme ayudado con las caracterizaciones del material.

A los proyectos:

Estudio de Nanopartículas simples y core-shell de óxidos calcogenuros como posibles sensores para radiación. 158281, Ciencia Básica SEP-CONACYT.

Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), del Fondo Sectorial Conacyt-Sener-Sustentabilidad Energética **2013-02/No. 27**.

DEDICATORIA.

Este trabajo se lo dedico a mis padres que nunca dejaron de creer en mí y el apoyo que me han brindado durante toda mi vida.

A mi hermana que me apoya en todo lo que hago y por haber estado siempre a mi lado.

A mis dos sobrinos Esteban y Leonel, puesto que estaré con ustedes apoyándolos en su camino hacia la grandeza, así como ustedes me dieron la fuerza para alcanzar este éxito.

A mi compañeros Alfredo “el pantera” Cazares, al “Ion” Ramírez y al Fernando “Scarecrow” cubillas y la Gaby “RAM” Zamayoa, por hacer más divertidas las clases de los últimos semestres.

De igual manera a todos mis familiares, amigos, compañeros y personas que me estuvieron apoyando durante toda la carrera.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABLAS	12
RESUMEN.....	14
INTRODUCCIÓN.....	16
OBJETIVOS	18
ANTECEDENTES.....	19
Semiconductores.....	19
Tipo de semiconductores.....	19
Teoría de Bandas	23
Celdas Solares.....	24
Deposición en Baño Químico.....	26
Óxidos de Hierro	31
Fundamentos de las técnicas de caracterización	32
Espectroscopia UV-Visible.....	32
Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	34
Difracción de Rayos X.....	35
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	37
Método Termoeléctrico.....	39
MATERIALES Y MÉTODOS.....	41
RESULTADOS Y DISCUSIONES	57
CONCLUSIONES	73
PERSPECTIVAS	74
BIBLIOGRAFIA.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura	Nombre	Página
1	Estructura de un cristal de Silicio.	22
2	Semiconductores tipo-n y tipo-p	22
3	Representación de la generación de las bandas de energía.	23
4	Representación de la bandas con diferentes materiales conductores.	24
5	Celda solar básica de silicio y celda solar basada en películas delgadas.	25
6	Esquema de dos materiales tipo-n y tipo-p.....	26
7	Esquema del baño en agua.	27
8	Tipos de crecimiento de la por DBQ.	28
9	Etapas del deposito.....	30
10	Representación de los fenómenos de Reflexión, Absorción y Transmitancia.	33
11	Esquema de un electrón emitido con la energía cinética del fotón.	34
12	Representación de la formación de un fotoelectrón y un electrón Auger.	35
13	Difracción producida por un cristal.....	37
14	Interacciones destructivas (a) y constructivas (b) entre rayos X dependiendo de las estructuras del material.	37
15	Diversas señales producidos.....	38
16	Efecto Seebeck.....	39
17	Esquema del método Termoeléctrico.	40
18	Esquematzación de los pasos de la técnica de DBQ.....	43
19	Agentes acomplejantes utilizados.	46
20	Solución reacción química con diferente agente	47
21	Soluciones de reacción a diferentes pH	48
22	Variación de volumen en la soluciones TEA.....	49
23	Formación de la película a diferentes volúmenes de TEA.	50
24	Formación de la película a diferentes temperaturas.	50
25	Películas de óxido de hierro con un baño (a) y con dos baños (b).....	51
26	Películas generadas con la formulación FD2B.	53
27	Espectros UV-Visible de las películas por FD2B	53
28	Películas depositadas con la formulacion FD1B con urea.	54
29	Comparación de una película generada por doble baño.....	57
30	Imágenes con una ampliación de 200x, (a) FexOx AN y (b) FexOx BTT.....	59
31	Imágenes con una ampliación de 5,000x, (c) FexOx AN y (d) FexOx BTT.	60
32	Imágenes con una ampliación de 10,000x, (e) FexOx AN y (f) FexOx BTT	61
34	Espectro de absorción de las películas FexOy AN y FexOy BTT.	63
35	Determinación Eg directo (a) y Eg indirecto (b).	64
36	Espectro de EDX de las películas FexOy AN.	65
37	Espectro de EDX de la película FexOy BTT.....	66

Figura	Nombre	Página
38	Espectros de los picos Carbono 1S (a) y Azufre 2p 1/2 y 2/3 (b) de la muestra FexOy AN.	69
39	Espectros XPS de los picos Oxígeno 1S (c) y Hierro 2/3 (d) de la muestra FexOy AN.....	70
40	Espectros de los picos Carbono 1S (a) y Azufre 1/2 y 3/2 (b) FexOy BTT.....	70
41	Espectros de los picos Oxígeno 1S (c) y Hierro 3/2 (d) de la muestra FexOy BTT	70
42	Mecanismo de reacción propuesto para la formación de películas delgadas de óxido de hierro por DBQ.	72

LISTA DE TABLAS

Tabla	Nombre	Página
1	Elementos utilizados como componentes en semiconductores compuestos	20
2	Tipos de semiconductores compuestos más comunes.....	21
3	Formulación propuesta por Lakshmi en su trabajo de investigación.....	44
4	Primera modificación a la formulación base.	45
5	Diferentes Formulaciones generadas por el uso de los 3 acomplejantes	46
6	Formulación FD1B.	51
7	Formulación propuesta por Pejova y colaboradores.....	52
8	Formulación FD2B.	54
9	Formulación establecida para la generación de películas de óxido de hierro	55
10	Valores de energía de las película.	65
11	Tabla de porcentajes de los componentes de la muestra FexOy AN.....	67
12	Tabla de porcentajes de los componentes de la muestra FexOy BTT.....	67
13	Tabla de valores de referencia para XPS.....	68
14	Tabla de valores obtenidos por XPS.....	68

RESUMEN

Debido a la creciente demanda de energía en la actualidad y el dudoso futuro de las fuentes de obtención de energía utilizadas hoy en día, han surgido nuevas fuentes de energías renovables, las cuales se van innovando constantemente. Por esto, es que actualmente se busca la utilización de nuevos materiales que sean ecoamigables y de mayor abundancia en la corteza terrestre. En el caso de las celdas solares, esta búsqueda condujo a la generación de películas delgadas semiconductoras como la del óxido de hierro y kesterita (CZTS).

El óxido de hierro cumple con las propiedades para formar parte de una celda solar en forma de película delgada. Se puede obtener por diferentes métodos tales como pulverización catódica, deposición química por vapor, y deposición por sol-gel, entre otros. En este trabajo se utilizó el método de depósito de baño químico (DBQ), ya que es un proceso de bajo costo y versátil.

Se obtuvo una nueva formulación capaz de generar películas delgadas semiconductoras de óxido de hierro por medio del método de DBQ y tratamiento térmico, las cuales presentaron muy buena calidad. Las películas se caracterizaron por las técnicas de UV-Visible, difracción de rayos X (XRD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) y por método termoeléctrico (punta caliente).

Los resultados obtenidos muestran que las películas presentaron estructuras cristalinas además de estar compuestas por óxido de hierro (III) y oxihidróxido de hierro (FeOOH), se encontró una brecha de energía prohibida de 2.26 a 2.65 eV y con un comportamiento de semiconductor tipo-n, lo cual lo sitúa con la posibilidad de formar parte en una celda solar como capa ventana.

INTRODUCCIÓN

Actualmente uno de los problemas más trascendentales que enfrenta el ser humano en el comienzo del siglo XXI, es el continuo aumento en el gasto de energía, donde la mayor fuente de energía utilizadas hoy en día son los combustibles fósiles, y su continuo uso ocasiona un aumento a las emisiones de gases invernadero (CO_2 mayormente), lo cual deriva en un impacto climático global. Es por ello que se están buscando nuevas fuentes de energía limpia que permitan un desarrollo sustentable. En la actualidad las energías generadas por el viento (eólica), el sol (solar), los ríos (hidráulica) y los mares (mareomotriz) han llamado la atención de gran parte de la comunidad científica, la cual ha mostrado un gran interés en promover sus investigaciones al área de fuentes de energía alternativa [1-3].

El aprovechamiento de la energía emanada del sol es sin duda una de las grandes alternativas de solución a esta problemática, se ha calculado que la potencia de radiación del sol es de 200,000 TW, a pesar de esto solo una porción de la irradiación recibida llega a la superficie terrestre ya que depende de varios factores (la época del año, la hora del día, así como su ubicación geográfica y clima), aun así se estima un término medio de intensidad de 900W/m^2 [3-5]. Hoy por hoy las celdas solares son los dispositivos utilizados por excelencia para la conversión de la energía luminosa a energía eléctrica, todo esto gracias al efecto fotovoltaico, además del uso de sus componentes semiconductores, pero los grandes costos de fabricación ocasionan que éstas no sean rentables para la gran mayoría de las personas [3, 6]. Un ejemplo claro es el de una celda solar simple, la cual está compuesta por silicio cristalino en forma de oblea, el silicio como elemento en la naturaleza se encuentra en diferentes formas de óxidos y compuestos de silicatos, para poder obtener obleas de silicio cristalino se necesitan de procesos muy costosos. Una de las alternativas que surgieron para resolver este problema, fue la utilización de celdas solares de películas delgadas de materiales semiconductores, donde actualmente los componentes más utilizados para este tipo de celdas solares son elementos tóxicos como cadmio (Cd), plomo (Pb) y/o son poco abundantes como el indio (In), telurio (Te), selenio (Se).[3, 7, 8]

Hoy en día se ha mostrado interés en la búsqueda de nuevos materiales para la fabricación de celdas solares hechas de películas delgadas semiconductoras, con materiales más abundantes en la corteza terrestre y no tóxicos, donde se han destacado compuestos como la kesterita (CZTS) y el sulfuro de hierro (FeS) por sus propiedades semiconductoras [3, 6].

Existen diferentes métodos utilizados para la generación de películas delgadas de materiales semiconductores, como pueden ser la deposición por capas atómica (ALD), la pulverización catódica (sputtering), la deposición química de vapor (VCD), por electroquímica, así como la técnica de depósito en baño químico. Esta última ha llamado la atención por ser un método muy versátil para la formación de películas delgadas semiconductoras, ya que proporciona mayor control de los parámetros de reacción, el uso de equipos e instrumentos no tan costosos, y una mayor área de depósito de la película.[9]

En este trabajo de tesis se sintetizaron películas delgadas de óxidos de hierro por deposición en baño químico, ya que de acuerdo a la literatura, el óxido de hierro es uno de los materiales semiconductores más abundantes en la corteza terrestre [9, 10], es ecoamigable, además muestra mayor estabilidad en el medio ambiente a comparación de los sulfuros de hierro. Dentro de los óxidos de hierro existen tres formas cristalinas que pueden ser utilizadas como películas delgadas semiconductoras, las cuales son magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), pero estas dos últimas son mayormente utilizadas por sus propiedades [11]. La hematita ha llamado la atención debido a sus propiedades ópticas y su estabilidad en soluciones acuosas [12], y es utilizada comúnmente como sensor de gas, en aplicaciones fotocatalíticas, así como en celdas fotoelectroquímicas. Mientras que la maghemita es mayormente utilizada en los dispositivos de grabación magnética por sus propiedades magnéticas. También es bien conocido que estas dos formas de óxido de hierro pueden transformarse fácilmente de una a la otra mediante una reacción de oxidación-reducción ocasionada al aplicar una determinada temperatura [13].

En los siguientes capítulos de este trabajo se describirán conceptos y comportamiento de los semiconductores, de las celdas solares así como el método de depósito en baño químico, de igual manera se mencionará las propiedades del óxido de hierro y la razón del por qué se está investigando este material con posible utilización como una película semiconductoras. Por último, se mencionarán los resultados y las conclusiones que se lograron a la hora de establecer el proceso de fabricación de las películas.

OBJETIVOS

General

Establecer la formulación para las síntesis de películas delgadas de óxidos de hierro, fabricadas por depósito en baño químico (DBQ), y su caracterización óptica, morfológica, eléctrica y de composición química.

Específicos

1. Estandarizar una formulación capaz de generar películas semiconductoras de óxidos de hierro variando el agente acomplejante (trietanolamina (TEA), citrato de sodio y etilendiaminotetracetato disódico (EDTA)), así como la temperatura y pH.
2. Caracterizar las propiedades ópticas mediante Uv-Visible, morfológicas mediante microscopia electrónica de barrido, y de conductividad eléctricas mediante el método termoeléctrico "punta caliente".
3. Realizar el análisis químico a las películas mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX).

ANTECEDENTES

Semiconductores

Una de las formas de clasificar los materiales sólidos es mediante su conductividad eléctrica, para ello se utilizan los conceptos de resistencia y resistividad. El fenómeno de resistencia (R) se define como la oposición que ofrece el material al paso de la corriente eléctrica, la cual está dada por la resistividad del material (ρ) por unidad de longitud (L) entre una área transversal (A) ($R = \rho * L/A$). En cambio la resistividad es una propiedad intrínseca del material que representa el grado de oposición específica del mismo (la cual puede variar según sus componentes) hacia la corriente eléctrica, donde a mayor grado de resistividad del material, menor será la capacidad para poder conducir la electricidad. Dependiendo del grado de resistividad eléctrica, los materiales sólidos pueden clasificarse en tres grupos: los aislantes, los semiconductores y los conductores (metálicos), a temperatura ambiente los aislantes presentan una mayor resistividad (entre los 10^{14} - 10^{22} Ω -cm), los conductores por lo contrario presentan una resistividad muy baja (10^{-6} - 10^{-4} Ω -cm). Entre estos dos grupos se hallan los semiconductores cuya resistividad se encuentra entre los 10^{-2} - 10^9 Ω -cm; éstos tienen la propiedad de conducir o no conducir una corriente eléctrica en circunstancias determinadas [14]. A pesar que las primeras investigaciones y aplicaciones de los semiconductores surgieron al final del siglo XIX, no fue sino hasta 1947 cuando al descubrir el transistor bipolar, se observó el gran potencial de los semiconductores en el mundo de la electrónica, tal fue la revolución que provocó, que en la actualidad son utilizados en la gran mayoría de los dispositivos electrónicos sentando las bases de una nueva era tecnológica. [7]

Los semiconductores, al ser un material sólido, pueden presentar diferentes arreglos espaciales en sus átomos, éstos pueden ser semiconductores cristalinos o amorfos, se dice que los semiconductores son cristalinos, cuando todos los átomos están perfectamente ordenados, siguiendo una estructura básica que se repite indefinidamente en las tres direcciones del espacio, mientras que un semiconductor amorfo no presenta un ordenación fija de los átomos [15, 16].

Tipo de semiconductores.

Los semiconductores pueden ser clasificados por varias maneras, pero la clasificación que se utilizó en este trabajo fue la siguiente:

Semiconductores elementales. En la naturaleza existen dos elementos conocidos con propiedades de semiconductor, el germanio (Ge) y el silicio (Si), de los cuales el Si es el más utilizados en la electrónica, por ser el más abundante en la corteza terrestre.

Semiconductores compuestos. Existen compuestos sólidos que pueden presentar propiedades semiconductoras, en la Tabla 1, se observan los elementos que son utilizados como componentes en este tipo de semiconductores, de los cuales el indio (In), cadmio (Cd), azufre (S), telurio (Te), selenio (Se) y el plomo (Pb), se destacan por encontrarse en una gran gama de semiconductores compuestos utilizados en la electrónica. Mientras que en la Tabla 2 se muestran los semiconductores compuestos más comunes, generados con dos o más elementos de diferentes columnas de la tabla periódica. Dependiendo de los elementos utilizados para la formación del semiconductor compuesto pueden generarse de igual manera semiconductores con un comportamiento tipo-n o con un comportamiento de tipo-p.

Tabla 1.- Elementos utilizados como componentes en semiconductores compuestos, los números en las columnas representan los números de electrones de valencia más comunes.[7]

II	III	IV	V	VI
⁴ Be	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O
¹² Mg	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S
³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se
⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te
⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	

Tabla 2.- Tipos de semiconductores compuestos más comunes.[7]

Tipos de semiconductores	Ejemplos
Semiconductores simples	Si, Ge
Semiconductores compuestos IV-IV	SiC, SiGe
Semiconductores compuestos III-V	GaAs, GaP, GaSb, AlAs, AlP, AlSb. InAs, InP, InSb
Semiconductores compuestos II-VI	ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe
Aleaciones	$Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_{1-x}P_x$, $Hg_{1-x}Cd_xTe$, $GaxIn_{1-x}As_{1-y}P_y$

Semiconductores intrínsecos. Por lo general un semiconductor intrínseco es un semiconductor cristalino ideal con una red cristalina perfecta (aunque también pueden considerarse a los amorfos), tiene un gran porcentaje de pureza y a temperaturas cercanas al cero absoluto no conducen la electricidad debido a que los electrones de valencia se encuentran unidos perfectamente con otros átomos por enlaces covalentes del mismo material. Si tomamos como ejemplo el Si cristalino, un átomo de Si se encontrará unido a otros cuatro átomos de Si por medio de enlaces covalentes (Figura 1a), si la energía aplicada al cristal de silicio es suficiente como para romper el enlace Si-Si éste liberará un electrón, el cual se moverá en la red cristalina, donde en presencia de un campo eléctrico el electrón libre podrá contribuir a la corriente eléctrica, por otro lado la vacancia que se crea cuando un electrón es liberado es denominada como hueco y obtiene una carga contraria a la del electrón (Figura 1b) [7, 15, 16].

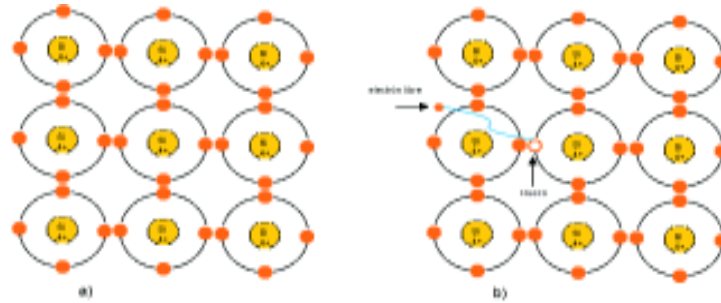


Figura 1.- Estructura de un cristal de Silicio. Donde se muestra solamente sus electrones de valencia (a) y liberación de un electrón y la formación de un hueco (b).

Semiconductores extrínsecos. En este caso al semiconductor se le agrega un pequeño porcentaje de impureza, a comparación del componente general, lo cual ayuda a la conductividad del mismo semiconductor, ya sea agregando un exceso de electrones libres o bien un exceso de huecos. Si la impureza agregada genera electrones libres, se dice que se tiene una impureza donadora, y los semiconductores que contienen esas impurezas donadoras son denominados semiconductores tipo-n (negativo por la carga del electrón “extra”), por otro lado cuando se agregan impurezas que son deficientes en electrones, a comparación del componente principal, son denominadas impurezasceptoras y los semiconductores que contienen estas impurezasceptoras reciben el nombre de semiconductores tipo-p (positivos debido a la deficiencia de electrones en comparación del componente principal, lo cual genera “huecos”) [16-19](Figura 2).

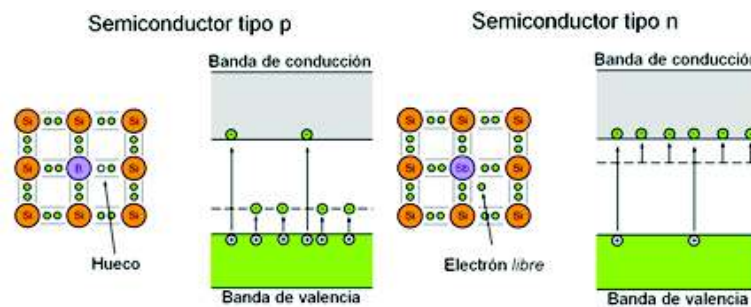


Figura 2.- Semiconductores tipo-n y tipo-p[7, 18]

Teoría de Bandas

En un material sólido sus átomos están mejor distribuidos en el espacio y estos se encuentran fijos a comparación de los materiales líquidos y gaseosos, lo que ocasiona una mayor interacción entre los mismo átomos del material. Con la teoría de bandas puede ser comprendida la conductividad de los materiales sólidos y para ello se utiliza el elemento de litio (Li) como ejemplo, el cual presenta un orbital atómico $2s^1$ como se muestra en la Figura 3a. Cuando el Li interacciona con otros 3 átomos de Li se forman orbitales moleculares tanto enlazantes σ como antienlazantes σ^* , como se muestra en la Figura 3b, los cuales son muy próximos de energía al orbital atómico, ahora la continua interacción de n átomos de litio en el material sólido ocasiona la formación de múltiples orbitales moleculares, y en consecuencia múltiples niveles de energía muy próximos entre sí que pueden ser considerados como una sola banda (Figura 3c). La banda que contienen los electrones de valencia se denomina Banda de Valencia (BV), mientras que la banda vacía inmediatamente superior en energía a la BV se denomina Banda de Conducción (BC).[15-17, 19]

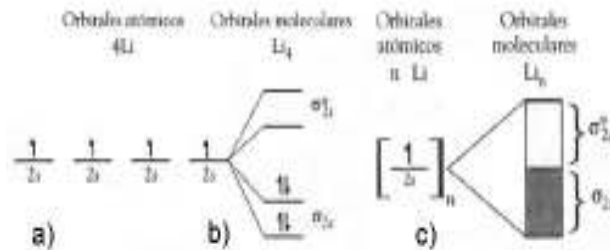


Figura 3.- Representación de la generación de las bandas de energía.[19]

En el caso de los materiales metálicos (conductores), ocurren dos fenómenos: el primero es cuando la BV no esté llena con lo cual se puede dar un flujo de electrones en la misma banda, y al aplicar un campo eléctrico pueden pasar de una banda a otra. El segundo es cuando la BV y BC se traslapan, lo cual permite el movimiento libre de electrones y es por ello que los materiales metálicos son muy buenos conductores.

Por otro lado en el caso de los semiconductores y aislantes existe una brecha de energía entre las BV y BC la cual es denominada Brecha de Energía prohibida (E_g , por sus siglas en inglés). La E_g está determinada por la diferencia de energía entre las BC y la BV ($E_g =$

$E_{BC}-E_{BV}$), y la unidad son electron-volts (eV), es decir, que para poder generar un electrón libre en la BV y que éste pueda pasar a la BC en los semiconductores y aislantes es necesario aplicar una cierta cantidad de energía [17, 19]. Los semiconductores la E_g se encuentra entre los 0.3 - 3 eV, mientras que para los aislantes son mayores a 3 eV (Figura 4). [15, 16]

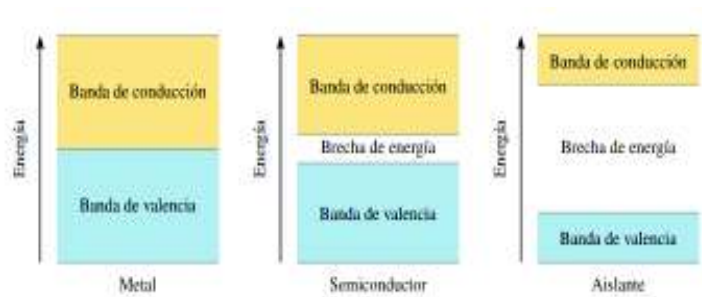


Figura 4.- Representación de las bandas con diferentes materiales conductores.[17]

Es por esto que los semiconductores presentan la propiedad de conducir electricidad cuando hay un aumento de temperatura, ya que la energía (en este caso térmica) es capaz de generar un electrón libre. En el caso de los aislantes, se necesita aplicar grandes cantidades de energía para poder generar un electrón libre, donde posiblemente se afectaran primero la estructura del material antes de poder generar el electrón libre.[17, 20]

Celdas Solares

La celda solar es un dispositivo capaz de convertir la energía lumínica (fotones) procedente del sol en energía eléctrica (flujo de electrones libres), mediante el efecto fotovoltaico y la unión n-p (donde la unión n-p es creada por la interacción entre un semiconductor tipo-n y un semiconductor tipo-p). Hoy en día las celdas solares han tomado un gran interés en la sociedad por ser una de las formas de generación de energía alternativa más atractiva, ya que genera energía renovable para la sociedad que permite el desarrollo sustentable. [18]

En la actualidad la gran mayoría de las celdas solares en el mercado (aproximadamente 90%) están compuestas principalmente por obleas de silicio cristalino (Figura 5a) debido a que este tipo de celda presentan una eficiencia aproximada de 22.9%. Una de las desventajas de utilizar este tipo de celdas solares, son sus altos costos, los cuales son ocasionados por sus procesos de fabricación, ya que se requiere de mucha energía para poder generar silicio cristalino a partir del óxido de silicio (SiO_2) (la forma más común del Si en la

corteza terrestre). Debido a lo anterior surgieron un nuevo tipo de celdas solares las cuales utilizan películas delgadas de semiconductores (Figura 5b), en la actualidad son utilizados semiconductores compuestos como el telurio de cadmio (CdTe), y el selenuro / sulfuro de cobre-indio-galio, $\text{CuInGa}(\text{Se,S})_2$, los cuales han reportado eficiencias de 16.5% y 19.4% [21] respectivamente, con la promesa de utilizar menos material, ya que las películas tienen un espesor menor a una micra (1000 nm), además de utilizar menor energía para su fabricación.

Existen diferentes métodos para la generación de películas delgadas semiconductoras en base a técnicas tanto químicas como físicas, por ejemplo el crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE, por su siglas en ingles), deposición por láser pulsado (PLD), pulverización catódica (sputtering), Sol-Gel, deposición atómica de capas (ALD), deposición química de vapor, Spray pirolisis, depósito en baño químico (DBQ), etc.[3, 7, 22]

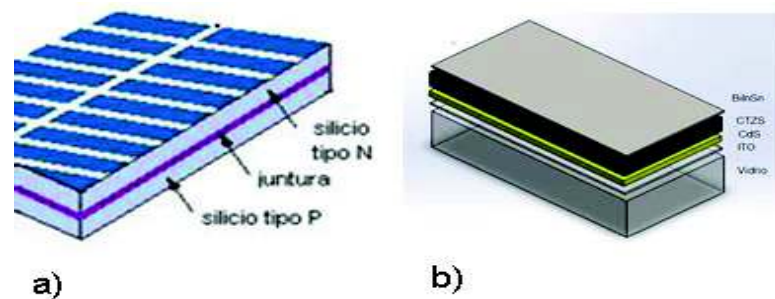


Figura 5.- a) celda solar básica de silicio y b) celda solar basada en películas delgadas.

Funcionamiento de una celda solar. Como bien se sabe la luz proveniente de sol está compuesta por fotones y estos difieren en energía ya que corresponden a diferentes longitudes de ondas en el espectro electromagnético, cuando los fotones inciden sobre una celda solar, estos pueden atravesar a la celda, ser reflejados y/o ser absorbidos.

Dentro de una celda solar se encuentra una unión n-p, la cual es generada por la interacción de un semiconductor tipo-n con un semiconductor tipo-p (figura 6a), cuando estos materiales se encuentran en contacto los electrones libres del semiconductor tipo-n emigran por difusión al semiconductor tipo-p, este movimiento ocasiona que las regiones más próximas a la unión de ambos materiales queden parcialmente cargadas, positivo para el semiconductor tipo-n y negativo para el semiconductor tipo-p. La difusión y consecuente formación de regiones parcialmente cargadas genera una zona de agotamiento y un campo eléctrico que tiene como dirección del semiconductor tipo-n al tipo-p (figura 6b), ahora cuando la luz incide en la celda

solar en la región de la unión se generan pares de electrones-huecos, la unión electrón-hueco se rompe debido a la existencia del campo eléctrico, lo cual ocasiona que los electrones libres vayan a la dirección contraria del campo eléctrico (Figura 6b), y con los debidos contactos puestos en la celda solar, el electrón sale a un circuito exterior generando una corriente eléctrica por el efecto fotovoltaico [4, 20, 23].

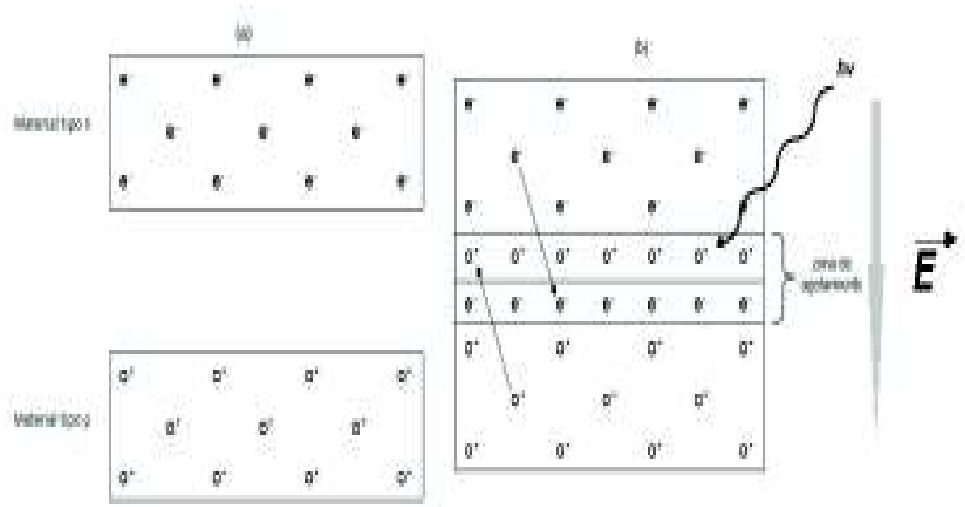


Figura 6.- Esquema de dos materiales tipo-n y tipo-p (a), formando una zona agotamiento por intercambio de cargas y un campo eléctrico por la difusión de las mismas (b).[23]

Deposición en Baño Químico.

El método de deposición en baño químico (DBQ) está basado en la formación de películas delgadas de compuestos sólidos inorgánicos sobre un sustrato, mediante una serie de reacciones generadas en una solución acuosa, donde el sustrato se sumerge en una solución de reacción precursora (generalmente acuosa) (Figura 7). El DBQ demuestra ser muy versátil para la formación de películas delgadas semiconductoras en comparación a los métodos anteriormente mencionados, debido a que se puede generar una mayor área de deposición de la película, las temperaturas de reacción son menores a los 100 °C, no son necesarios equipos e instrumentos muy sofisticados (vacío, láseres, etc.), además de que pueden ser controlados un mayor número de parámetros de reacción (temperatura de reacción, pH de la reacción, el tiempo de deposición y concentración de reactivos) lo cual se ve reflejado en la calidad de la película (homogeneidad, adherencia y grosor), así como en el tamaño de la partícula depositada .[2, 24-26]

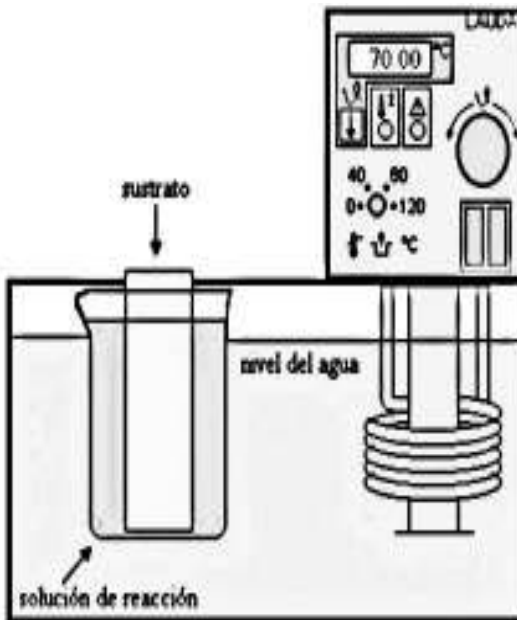


Figura 7-. Esquema del baño en agua.[23]

Por lo general dentro de las solución precursora se tiene una solución que proporciona una fuente de iones metálicos libres en la solución de reacción, otra que libera los iones calcogenuros (O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , y Te^{2-}) de igual manera una solución que suministra la estabilidad del pH otorgándole iones OH^- cuando se requiere de un pH alcalino (en el caso de que la

solución de reacción sea ácida esta proporcionará H^+), y por último se utiliza un agente acomplejante el cual forma un complejo con los iones libres metálicos donde más tarde son liberados de manera lenta y gradual por la descomposición del mismo, esto para evitar que se unan con los iones calcogenuros y precipiten de una forma rápida y violenta. [2, 25]

Para poder comprender mejor la formación del material se tiene que tomar en cuenta que el método DBQ se basa en la precipitación del sólido semiconductor en la solución, el cual se puede clasificar dependiendo del número de medios en que se presente, el primero de estos se llama **precipitación homogénea** esta ocurre cuando el precipitado solamente se desarrolla en un medio, la solución (acuosa), mientras en la **precipitación heterogénea** el precipitado interactúa con dos medios diferentes, la solución y el sustrato, donde la formación del precipitado en el sustrato requiere menor energía que en la solución [2]. En el reactor ocurren una serie de reacciones al mismo tiempo y es por ello que existen varios procesos de formación de la película y estos pueden estar ocurriendo al mismo tiempo o no. [2, 25, 27]

El primer proceso de formación se llama **ion por ion** que consiste en lo siguiente: La fuente del ion metálico se disocia a iones libres y las fuentes de iones calcogenuros se descomponen hasta la liberación del mismo, una vez libre tanto el ion metálico como el ion calcogenuro, se unirán formando el calcogenuro-metálico, y cuando se rebasa el producto de solubilidad (K_{ps}) del semiconductor, este precipita (Figura 8a) [2, 24]. El segundo proceso es la formación de **Agregados simples de hidróxido**, es muy común que en el DBQ se trabaje en la condición de formación de partículas de hidróxidos metálicos, se sabe que algunos hidróxidos metálicos pueden comportarse como una sustancia coloidal y ser adsorbidos por el sustrato, donde posteriormente los hidróxidos serán intercambiados por los iones calcogenuros (Figura 8b). Por último se puede generar un crecimiento **Mixto** donde como su nombre lo indica, la formación puede estar ocurriendo tanto como por el método de ion por ion así como el agregado simple de hidróxido al mismo tiempo.(Figura 8c) [2, 24].

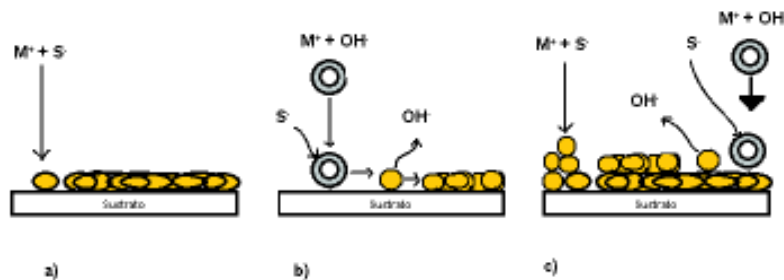


Figura 8.- Tipos de crecimiento de la película por DBQ, ion por ion (a), crecimiento por agregado simple de hidróxido (b) y crecimiento mixto (c).

El mecanismo de síntesis de las películas es por etapas. Son cuatro etapas desde el inicio de la reacción, hasta la culminación de la película (Figura 9).

- La primera etapa se denomina **incubación**, en esta etapa todas las especies se encuentran en equilibrio en la solución, es decir, que los iones metálicos se encuentran libres, se empiezan a descomponer las fuentes de los iones calcogenuros liberándolos, de igual manera las fuentes de iones hidróxido son hidrolizadas formando iones hidroxilo (OH⁻) libres, pero a pesar de esto todas las especies no reaccionan todavía. [2, 24]
- La segunda etapa se llama **nucleación**, para producir una fase estable para cualquier precipitado en contacto con una solución y/o sustrato se requiere de una cantidad mínima de iones o moléculas, y estos son denominados *núcleos*, en este caso el sustrato es cubierto por una capa de núcleos de hidróxidos metálicos, los cuales más adelante serán sustituidos por los iones calcogenuros, formando así un calcogenuro-metálico, mismos que será la base para el crecimiento de la película. [2, 24]
- La tercera etapa se denomina de **crecimiento**, en esta etapa se genera una precipitación sobre el sustrato, el cual es ocasionado por las formaciones de partículas coloidales (hidróxido metálico) en la etapa de nucleación y sobre éstas se van generando el crecimiento de la película por alguno de los métodos de formación anteriormente descrito (ion por ion, agregados simples de hidróxidos y/o mixto). [2, 24]
- La última etapa se llama **terminación**, en la cual como su nombre dice, la reacción termina cuando se observa la formación de una capa polvosa sobre la película, esta capa polvosa es generada por la formación de agregados muy grandes que tienden a desprenderse ya que no presentan buena adherencia, si el sustrato no es sacado cuando se presenta esta capa y este sigue reaccionando, se formaran mayor número de agregados de tal manera que estos podrán desprender parte de la película generada en el crecimiento. [2, 24]

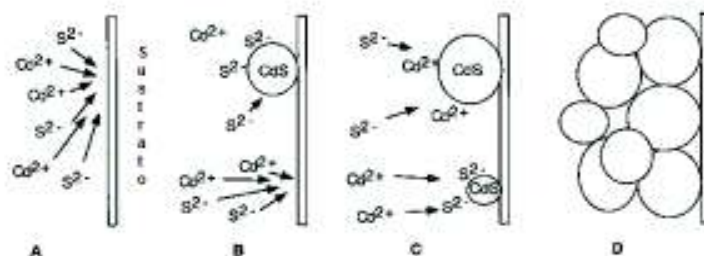


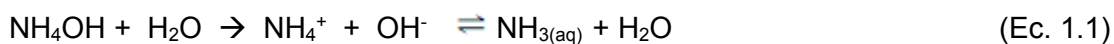
Figura 9.- Etapas del depósito a) incubación, b) Nucleación, c) Crecimiento y d) Terminación.[2]

Para poder comprender los mecanismos de reacción de la deposición en baño químico se utilizarán las reacciones generadas por el sulfuro de cadmio (CdS) ya que se tiene mayor información de las mismas.

1. Como se mencionó anteriormente las especies químicas se disocian para la formación de iones libres, los cuales no interaccionan aún, por ejemplo



Formación de iones libres de cadmio



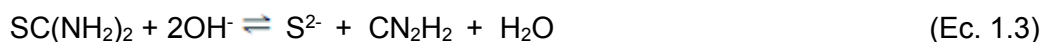
Formación de iones libres de hidroxilo y del agente acomplejante NH_3

2. El uso de agentes acomplejantes es muy importante ya que contribuyen a la formación de un complejo ion metálico-agente acomplejante logrando una liberación del ion metálico de manera lenta y gradual, evitando así una precipitación espontánea.



Formación y descomposición de un complejo ion metálico – agente acomplejante.

3. Descomposición de la fuente de iones calcogenuro para la liberación de las mismas, en este caso tiourea.



Formación de iones libres de iones azufre.

4. Por último la formación de la película por la unión de los iones libres metálicos y los iones libres calcogenuro.



Formación de sulfuro de cadmio.

Óxidos de Hierro

En la naturaleza existen 15 fases de óxidos de hierro en la corteza terrestre que pueden ser sintetizados ya sea una fase de óxido de hierro en particular o estar combinado con otros óxidos. Las películas delgadas de óxido de hierro son importantes por sus propiedades magnéticas, electroquímicas y electrónicas, las cuales le permiten tener muchas aplicaciones [10].

La fase más utilizada comúnmente es el óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), y dentro de esta fase se destacan dos formas, la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [10, 28], una de las ventajas que presentan estas dos formas de óxido es la capacidad de transformarse de una forma a la otra mediante la aplicación de calor. La maghemita pasa a la fase hematita a 300°C [13], [29]. La maghemita es utilizada con mayor frecuencia en los dispositivos de grabación magnética. Mientras que la hematita, basado en sus características semiconductoras y su estabilidad química en soluciones acuosas, es utilizada comúnmente como películas delgada en los electrodos, en algunos procesos fotocatalíticos de bajo costo [13].

En la actualidad se ha mostrado un gran interés en la utilización de la hematita como posible componente en las celdas solares de películas delgadas debido a sus propiedades ópticas, ya que se ha estimado que puede utilizar el 40% de la radiación incidente del sol [12, 30], presenta una banda prohibida entre los 2.0 – 2.2 eV que absorbe la luz de hasta 600 nm y por su estabilidad en soluciones acuosas.

Fundamentos de las técnicas de caracterización

Espectroscopia UV-Visible.

La espectroscopia de absorción UV-Visible es una técnica instrumental que se basa en la absorción de radiación electromagnética por parte de los analitos en la zona ultravioleta y visible del espectro. Esta técnica tiene una gran aplicación en la cuantificación y determinación de una enorme cantidad de especies inorgánicas y orgánicas.

El fundamento de esta técnica se basa en que los electrones de valencia ocupan los orbitales más estables de las moléculas (estado basal o fundamental), cuando los fotones de la radiación de esta zona del espectro incide sobre un compuesto, una parte de su energía es transmitida a los electrones del compuesto y si la energía aplicada es la adecuada, los electrones podrán saltar a otro orbital vacío de mayor nivel energético (electrón excitado), y la energía que no es absorbida será transmitida al medio [31, 32]

El fenómeno de transmitancia (T), figura 10, se define como la fracción de radiación incidente que pasa a través de la muestra. Donde I_0 indica la radiación incidente (ésta es generada por una fuente) e I representa la fracción de radiación que no es absorbida por el material y traspasa el material.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Ec. 2.0})$$

Por tanto, T puede valer de 0 a 1. El porcentaje de transmitancia es simplemente 100 T y puede valer de 0 a 100%.

La absorbancia se define como la cantidad de luz que absorbe el material, es decir, es el inverso de la transmitancia.

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\log T \quad (\text{Ec. 2.1})$$

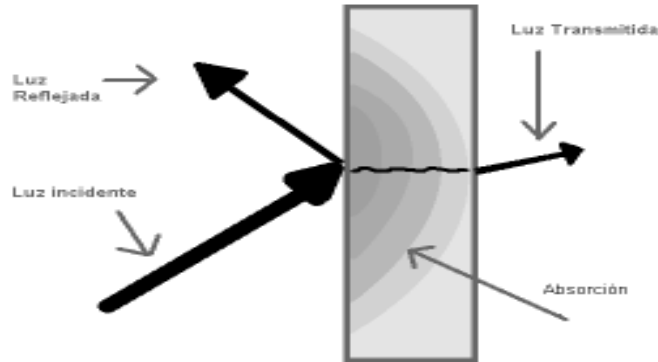


Figura 10.- Representación de los fenómenos de Reflexión, Absorción y Transmitancia.

Determinación de la brecha de energía prohibida (E_g) para este caso se utilizó el siguiente modelo matemático, el cual se basa en calcular la cantidad de energía que requiere un electrón para pasar de la BV a la BC.

Un fotón presenta una E igual a $h\nu$, donde la h es la constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) y ν es la frecuencia de onda de la luz, tomando esto en cuenta se hace de la siguiente manera:

$$E = h\nu \quad (\text{Ec. 2.2})$$

$$\nu = c/\lambda \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda, sustituyendo la Ec. 2.3 en la Ec.22 la energía queda de la siguiente manera

$$E = h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (\text{Ec.2.4})$$

Se toman los datos de densidad óptica (D.O.) del espectro de UV-Vis y se grafica $(\text{D.O.} \cdot E)^n$ vs E , donde n es 2 para las transiciones directas y $\frac{1}{2}$ para las indirectas [33]. Se toma el segmento lineal de la gráfica y se extrapola hasta cortar el eje X, siendo ese punto donde se iguala el E_g con la energía de la radiación incidente.

El tipo de transición es una propiedad intrínseca de los elementos o componentes del material, ejemplo el Si y el Ge presentan transiciones indirectas, mientras que el GaAs presenta una transición directa.

Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La técnica de Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (por sus siglas en inglés, XPS), que también se le conoce como Espectroscopia Electrónica de Análisis Químico (ESCA) es una técnica mayormente utilizada para el análisis de la superficie de los materiales sólidos, la cual nos proporciona información sobre la composición química de la superficie de la muestra además del grado de oxidación de los compuestos que están siendo examinados. El fundamento del XPS se basa en el efecto fotoeléctrico, en la cual un haz monocromático de rayos X de energía conocida $h\nu$ incide sobre el material, si la energía que incide es la suficiente, un electrón será emitido del orbital en que se encontraba, Figura 11, ocasionando que el material adquiera una carga positiva. La energía de un electrón fotoemitido desde el núcleo está en función de su energía del enlace y es característica del elemento desde el cual fue emitido y el átomo con el que se encuentra enlazado. Este fenómeno se puede representar con la siguiente ecuación. [31, 34, 35]



Donde A es un átomo o una molécula y A^{+} es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva.

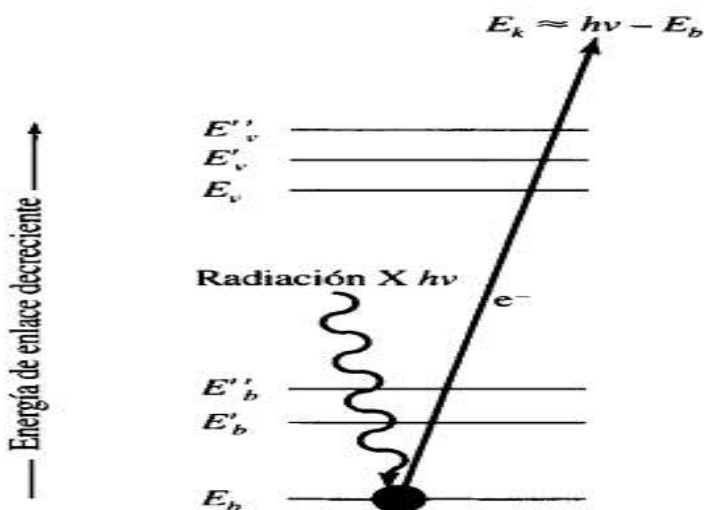


Figura 11.- Esquema de un electrón emitido con la energía cinética del fotón.[35]

La energía cinética del electrón emitido se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace puede ser considerada como la diferencia de energía entre los estados inicial y final después de que los fotoelectrones han dejado el átomo. Cuando el electrón es expulsado desde el nivel del núcleo por el rayo-x incidente, un electrón externo llena el hueco dejado cerca del núcleo. La energía de esta transición está equilibrada por la emisión de un electrón Auger (Figura 12). Una vez determinada la energía en base a los fotoelectrones emitidos y electrones Auger se obtiene un espectro que representa la composición de la superficie, donde la energía correspondiente a cada pico es característica de un elemento que conforma la muestra, el área bajo un pico en el espectro representa una medida de la cantidad relativa del elemento, mientras la forma de los picos y la posición precisa indica el estado químico del elemento.[35, 36]

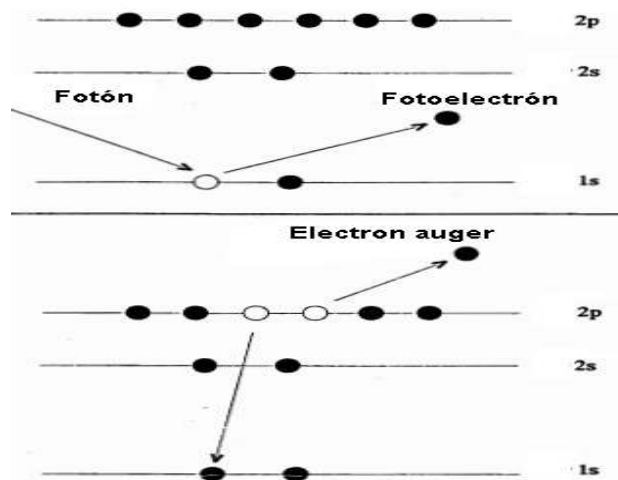


Figura 12.- Representación de la formación de un fotoelectrón y un electrón Auger.[35]

Difracción de Rayos X.

La técnica de difracción de rayos X ayuda a identificar las estructuras formadas en el material sólido, de igual manera permite conocer todas las propiedades derivadas de dicha estructura: distancia de enlace y ángulos entre átomos. La difracción es un fenómeno ondulatorio, la cual se basa en que cuando una o más ondas pasan por la misma región del espacio se observa el fenómeno de interferencia, el cual puede ser como un aumento (constructiva) o una disminución (destruktiva) de la amplitud total de la onda, y esta ocurre cuando la longitud de la onda de la

radiación es comparable con los espacios característicos dentro del objeto que causa la difracción, es por eso que para obtener la difracción del tamaño de capas de átomos, se necesita utilizar radiación con una longitud de onda comparable con los espacios entre las capas, éstas son de 100 pm, y en el espectro electromagnético tal longitud de onda corresponde a los rayos X. [31, 32, 34, 37]

Ley de Bragg. Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo, ocurren el mismo fenómeno anteriormente descrito, Figura 15, el efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción. [31],[37]

W.L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se muestra en la Figura 13, donde el haz de rayos X choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en *O*, *P* y *R*. si la distancia

$$AP + PC = n\lambda \quad \text{Ec 4.0)}$$

Donde *n* es un número entero, la radiación dispersada está en fase en OCD y el cristal parece reflejar la radiación X donde:

$$AP = PC = d \text{ sen } \theta \quad \text{(Ec 4.1)}$$

Donde *d* es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal son

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad \text{(Ec 4.2)}$$

La ecuación anterior se llama ecuación de Bragg. Hay que señalar que los rayos X son reflejados pero solo se observa una interferencia constructiva por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{Sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{(Ec 4.3)}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas (Figura 14).[31, 34, 37].

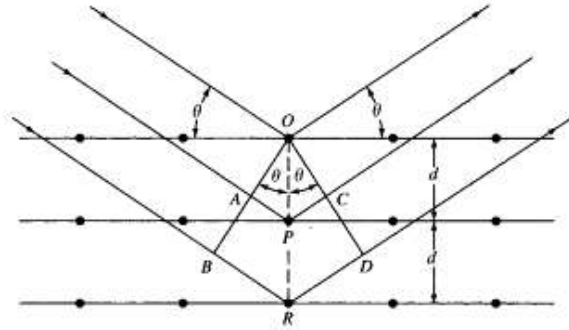


Figura 13.- Difracción producida por un cristal. [31]

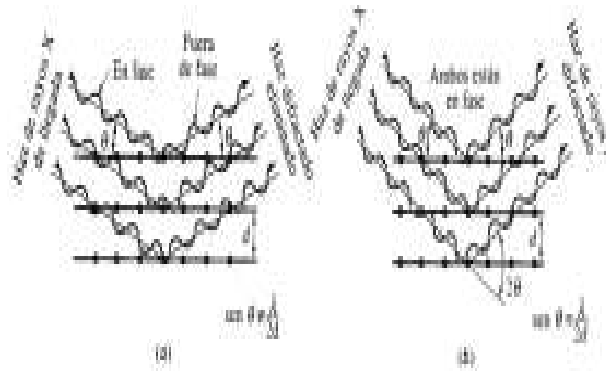


Figura 14.- Interacciones destructivas (a) y constructivas (b) entre rayos X dependiendo de las estructuras del material.[16]

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para la examinación y análisis de la morfología de las microestructuras. En el caso de la microscopía óptica se utiliza la luz visible como fuente de luz, lo que provoca un límite de resolución de aproximadamente 2000 Å (esto dependiendo de los ángulos de visión a través de los lentes ópticos). Desde el descubrimiento de que los electrones pueden ser deflactados a través de un campo magnético en numerosos experimentos, estos han sido utilizados como el reemplazo de la fuente de luz visible.

Para el estudio de la superficie de un sólido se utiliza un haz de electrones de alta energía el cual al entrar en contacto con la superficie provoca una serie de señales, estas señales incluyen electrones retro dispersados, secundarios y auger, fotones debido a la

fluorescencia de rayos x y otros fotones de diversas energías (Figura 15), todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usadas son las que corresponden a

- 1.- Electrones retro dispersados y secundarios en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones.

- 2.- La emisión de rayos X que se utiliza en los análisis químicos.

La formación de la imagen en la microscopia electrónica de barrido depende del aprovechamiento de la adquisición de las señales producida por la interacción de las especies con el haz de electrones, estas interacciones pueden ser dos, la elástica y la inelástica. Las interacciones elásticas se basan en la dispersión del electrón incidente por el átomo de la muestra o por los electrones de la capa externa con energías similares, estas se caracterizan por un gran cambio angular de la dispersión, y si el ángulo es de más de 90° se llama *electrones retro dispersados*. Mientras que dispersión inelástica se produce a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes con los electrones y átomos de la muestra, en donde hay una transferencia de energía al átomo, la cantidad perdida de energía depende de si los electrones de la muestra son excitados individualmente o colectivamente y de la energía de enlace. Como resultado de esta excitación de los electrones de la muestra durante la ionización sus átomos, conducen a la generación *de electrones secundarios* (los cuales son poseedores de energía menores a 50 eV y pueden ser utilizados para la imagen o el análisis de la muestra), además de la generación de diferentes señales como sería la emisión de rayos X característicos de las especies, [31, 34, 38].

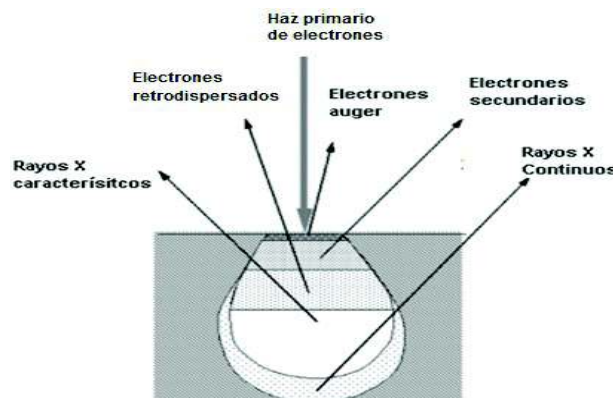


Figura 15.- Diversas señales producida por el rayo de electrones que inciden en el sólido.[38]

Método Termoeléctrico.

El efecto termoeléctrico involucra los fundamentos entre la unión de las propiedades electrónicas y térmicas, en este efecto se pueden observar la medición de cantidades eléctricas (voltaje o corriente) inducidas por un gradiente térmico. El tipo de conductividad eléctrica en los materiales tiene lugar por medio de especies individuales, a escala atómica denominadas portadores de carga n (electrones) y p (huecos). Los huecos juegan un papel primordial en el comportamiento de los materiales semiconductores, ya que se comportan como portadores de carga positiva. El método Termoeléctrico se basa en la medición de un voltaje inducido por el efecto Seebeck, si colocamos una sonda caliente y otra fría sobre la superficie de la muestra se genera un voltaje, donde el material presenta una conductividad tipo n si el voltaje es $V < 0$ y conductividad p si el voltaje es $V > 0$ (Figuras 16 y 17). [23, 39]

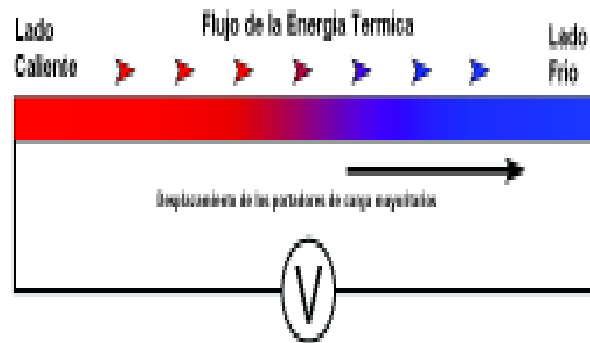


Figura 16.- Efecto Seebeck, el gradiente térmico ocasiona el desplazamiento de los portadores de carga mayoritarios, induciendo así una corriente eléctrica.[40]

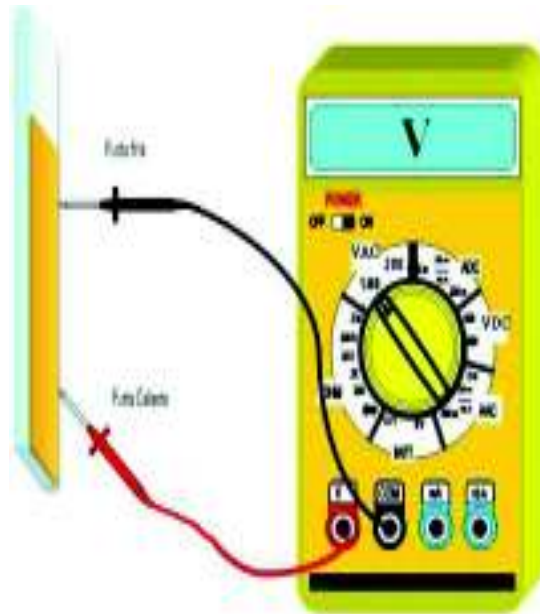


Figura 17.- Esquema del método Termoeléctrico.[23]

MATERIALES Y MÉTODOS.

Materiales

- Sulfato férrico amónico duodecahidratado; $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$ Fermont; (99.8%)
- Trietanolamina (TEA) Fermont ; $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$ (99.4%)
- Citrato de sodio Fermont; $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$; (99.9%)
- Etilendiaminotetracetato disódico (EDTA); $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ Baker; (100.0%)
- Tiourea Fermont; $[\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}]$ (99.4%)
- Urea Faga Lab; $[(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})]$ (99.9%)
- Hidróxido de amonio; $[\text{NH}_4\text{OH}]$ Fermont (29.2%)
- Hidróxido de sodio perlas; $[\text{NaOH}]$ J.T.Baker (98.6%)
- Cloruro de estaño; $[\text{SnCl}_2]$ Monterrey (98.4%)
- Portaobjetos Corning

Equipo

- Termo baño Lauda RE 106 Ecoline Staredition
- Espectrofotómetro UV-Visible Perkin Lambda 20
- Microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV equipado con un detector de EDS.
- Multímetro marca Radioshack digital multimeter
- Equipo Perkin-Elmer, modelo PHI5100 para caracterización por XPS
- Difractómetro Rigaku, modelo DMAX 2200

Preparación de reactivos.

Se preparó una solución de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ 0.05 M para su uso como fuente de iones de Fe^{3+} , de igual manera se prepararon diferentes agentes acomplejantes como el Citrato de Sodio al 0.5 M, EDTA al 0.2 M, y TEA al 50% v/v, asimismo se prepararon soluciones de NH_4OH al 1.0 M, y NaOH al 0.5 M como fuentes de iones OH^- , para finalizar se prepararon soluciones de tiourea y urea ambas a una concentración 1.0 M, las cuales fueron utilizadas como fuentes de iones S^{2-} y CO_3^{2-} , respectivamente.

Preparación de sustratos.

Los sustratos una vez etiquetados, fueron lavados con jabón y enjuagados con agua destilada, asimismo se sensibilizaron en una solución de 100 mL de SnCl_2 1.5 mM a 70°C durante 15 minutos, una vez hecho esto se pasaron a la solución de reacción.

Método

Deposición en Baño Químico

El proceso general del DBQ consta de los siguientes pasos (Figura 18):

1. **Preparación de reactivos.** Este paso consiste en la determinación de los volúmenes y las concentraciones de los reactivos a utilizar.
2. **Mezcla de reactivos.** Las soluciones se van vaciando en un vaso de precipitado según un orden, el cual ayuda a la generación de las películas, formando así una solución precursora. La importancia de este orden se debe al comportamiento de las especies químicas presentes en los reactivos.
3. **Inmersión de los sustratos en solución precursora.** Los sustratos se introducen en la solución precursora y afecta en la síntesis de la película delgada la posición en que estén. Los sustratos son previamente lavados con la ayuda de una esponja y jabón, para quitar polvos u otras partículas (ya que pueden interferir la formación de la película) posterior a esto se enjuagan con agua destilada, para evitar que la superficie se llene de polvo u otras partículas, se sumergen en un vaso de precipitado lleno de agua destilada, se saca sólo cuando se introduzcan a solución de reacción.
4. **Ajustes de pH.** En algunos casos según el medio en que se encuentra la reacción (alcalino, neutro o ácido), puede favorecer o perjudicar el crecimiento del material. Esta es la razón por la cual se ajusta el pH de la reacción.
5. **Aplicación de una temperatura constante.** El vaso que contiene la solución precursora y los sustratos es sumergido en un baño en agua a una temperatura determinada no mayor a 100°C
6. **Tiempo de deposición.** La solución se mantiene reaccionando durante un tiempo determinado, que puede ir desde unos cuantos minutos hasta varias horas.

7. **Finalización.** Si las condiciones de deposición fueron las óptimas se observará la formación de la película con buena adherencia, homogeneidad y grosor.

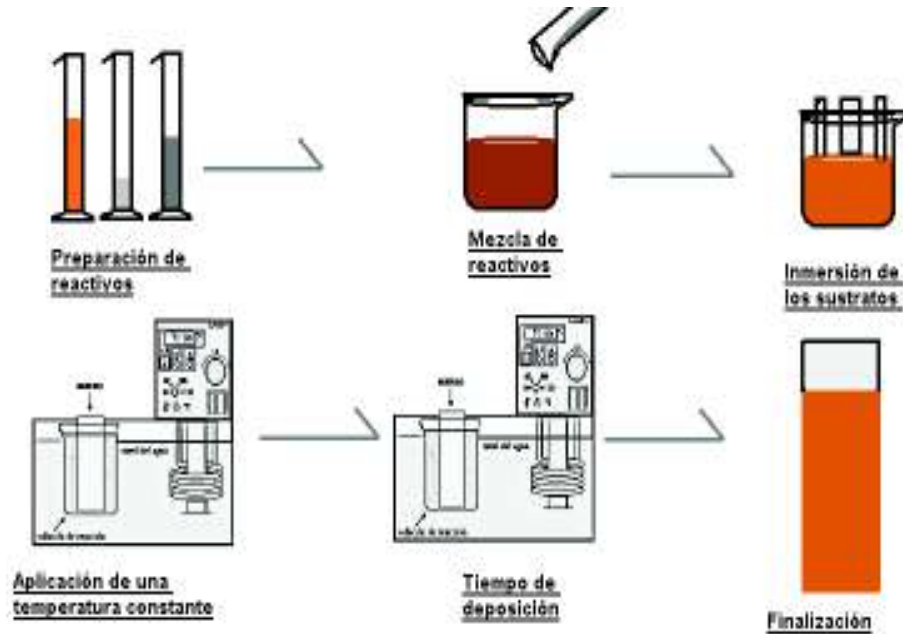


Figura 18.- Esquematización de los pasos de la técnica de DBQ.

El orden de los reactivos así como las condiciones de deposición dependerá de los materiales que se quieran depositar.

Para establecer una nueva formulación que genere una película de óxido de hierro de buena calidad se siguieron una serie de pasos cambiando algunos parámetros, pero en general se utilizó el mismo proceso de DBQ, en este capítulo se muestra el procedimiento que se estableció para la obtención de una película de óxido de hierro, mientras que en el capítulo de los resultados se mostrará la caracterización que se le hizo a las películas generadas con la nueva formulación establecida. Este apartado para mayor comprensión se dividirá en tres secciones:

- Formulación base y sus modificaciones.
- Primer Baño.
- Segundo Baño.

Formulación Base y sus Modificaciones.

Formulación base. Para el diseño y establecimiento de la formulación, se partió del trabajo de investigación de Lakshmi [41] (Tabla 3). El cual se seleccionó en base a los resultados reportados en dicho trabajo, donde el autor observó que las películas de sulfuro de hierro generadas presentaban una formación de óxido de hierro en la superficie de la película.

Tabla 3.- Formulación propuesta por Lakshmi en su trabajo de investigación

Volumen	Concentración	Reactivo
10 mL	0.5 M	FeCl ₃
3 mL	----	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N
5 mL	----	NH ₄ OH
10 mL	1.0 M	CH ₄ N ₂ S
72 mL	-----	Agua destilada
Condiciones de deposición		
Tiempo de deposición: 60 minutos		
Temperatura de deposición: 70 °C		

Primera modificación de la formulación base. Por la falta de disponibilidad del FeCl₃ se utilizó el reactivo Fe(SO₄)₂NH₄•12H₂O, donde la concentración fue de 0.05 M debido a su solubilidad en agua, consecuente a esto se decidió cambiar el tiempo de deposición a 120 minutos, en vez de utilizar los 60 minutos planteados originalmente por Lakshmi, esto fue con el fin de aumentar el tiempo de formación del material (óxido de hierro), por último se mantuvo la temperatura de deposición que menciona en el trabajo de Lakshmi a 70°C. Obteniendo la formulación que se observa en la Tabla 4.

Tabla 4.- Primera modificación a la formulación base.

Volumen	Concentración	Reactivo
10 mL	0.05 M	Fe(SO ₄) ₂ NH ₄ •12 H ₂ O
3 mL	50% vol/vol	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N
2 mL	0.5 M	NaOH
5 mL	1.0 M	NH ₄ OH
10 mL	1.0 M	CH ₄ N ₂ S
70 mL		Agua destilada
Condiciones de deposición		
Tiempo de deposición: 120 minutos		
Temperatura de deposición: 70°C		

Deposición de las formulaciones citrato de sodio, EDTA y TEA en condiciones de reacción normales.

Debido al cambio de la fuente de hierro y la concentración de este, se utilizaron otros dos agentes acomplejantes además de la trietanolamina, estos fueron el Citrato de Sodio al 0.5M y el EDTA al 0.2M, con el fin de determinar el mejor agente acomplejante que permitiera la formación de las películas. Éstas se depositaron siguiendo la formulación base que se observa en la tabla 4, donde se varió el agente acomplejante obteniendo tres formulaciones diferentes a la cuales denominaremos formulación de TEA, formulación de EDTA y la formulación del citrato de sodio (Tabla 5), las cuales se depositaron con las siguientes condiciones:

- Condiciones de reacción normal (pH 9, tiempo de deposición de 120 minutos y temperatura de 70°C).
- Variando la temperatura desde un intervalo de 70 a 90°C.
- Variando el pH de la reacción de 9 a 11.



Figura 19. Agentes acomplejantes utilizados.

Tabla 5. Diferentes formulaciones generadas por el uso de los 3 acomplejantes.

Formulación de TEA	Formulación de citrato de sodio	Formulación de EDTA
10 mL. 0.05 M Fe(SO ₄) ₂ NH ₄	10 mL. 0.05 M Fe(SO ₄) ₂ NH ₄	10 mL. 0.05 M Fe(SO ₄) ₂ NH ₄
3 mL TEA 50% vol./vol	3 mL 0.50 M Citrato de sodio	3 mL 0.20 M EDTA
2 mL 0.05 M NaOH	2 mL 0.05 M NaOH	2 mL 0.05 M NaOH
5 mL. 1.00 M NH ₄ OH	5 mL. 1.00 M NH ₄ OH	5 mL. 1.00 M NH ₄ OH
10 mL. 1.0 M (CH ₄ N ₂ S)	10 mL. 1.0 M (CH ₄ N ₂ S)	10 mL. 1.00 M CH ₄ N ₂ S
70 mL agua destilada	70 mL agua destilada	70 mL agua destilada
Condiciones de deposición		
Tiempo de deposición: 120 minutos.		
Temperatura de deposición 70°C.		

En la formulación de citrato de sodio se observó un color rojo transparente en la solución que se mantuvo durante todo el tiempo de deposición, por lo tanto no se formó precipitado necesario para la formación de la película (Figura 20a), esto nos puede indicar que el complejo formado por el citrato y hierro es tan fuerte que éste se hace soluble [42-44]. Para la deposición con la formulación de EDTA se observó la formación de un precipitado instantáneo, esto ocasionó que el tiempo de interacción entre el precipitado y el sustrato no

fuera el suficiente como para formar la nucleación sobre la superficie y la posterior formación de la película (Figura 20 b). En última instancia se depositó la formulación de TEA, se observó la formación de un precipitado, pero a diferencia de la formulación de EDTA donde la solución quedó incolora casi de inmediato, en este caso la solución se mantuvo de un color amarillo-naranja (Figura 20c) lo cual es un indicativo de la presencia de material en solución permitiendo así la formación de la película, sin embargo, esta mostró mala calidad. En base a los resultados mencionados, se descartó la utilización del EDTA, por otro lado cuando se utilizó el citrato se observó que la solución mostraba una fuerte coloración y que ésta no presentó una precipitación, lo cual es indicativo de la presencia de reactantes, con lo cual se tomó la decisión de hacer variaciones a la temperatura para favorecer la precipitación y con ello la formación de una película.

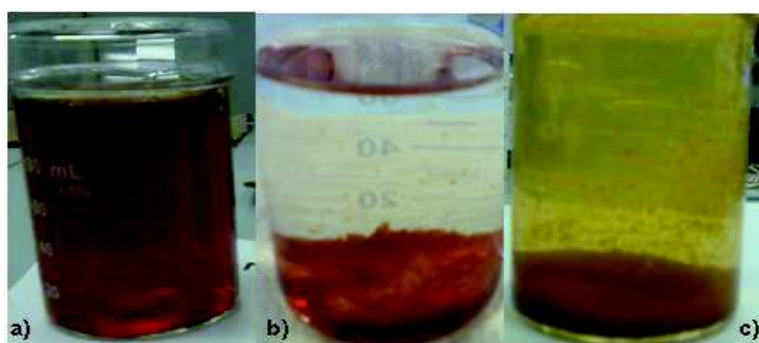


Figura 20.- Solución de reacción química con diferente agente acomplejante (a) citrato de sodio, (b) EDTA y (c) TEA.

Variación de la Temperatura en las formulaciones de citrato de sodio y TEA. Una vez descartada la formulación del EDTA se prosiguió a la modificación de la temperatura, esto para poder observar si en la formulación de citrato de sodio se puede generar una precipitación debido al aumento de la temperatura. La temperatura se varió desde los 70 hasta los 90°C, esta variación de temperatura también se aplicó a la formulación de TEA con el fin de poder realizar una comparación, donde la única variante fuese el agente acomplejante.

En el caso de la formulación de TEA se observó el mismo comportamiento en la reacción a los 70°C y a los 80°C, mientras que a los 90°C se observó una aceleración en la formación del precipitado, así como la formación de una película cada vez más delgada y de mala calidad. Por otro lado, en la formulación del citrato de sodio se observó que

independientemente de la temperatura la solución mantuvo el color rojo transparente inicial y no se presentó ninguna precipitación. Al ver que no hubo un cambio relevante con la formulación de citrato de sodio aun variando su temperatura, se optó por modificar el pH, ya que es otro parámetro de suma importancia en la formación de películas semiconductoras por DBQ [24, 45].

Variación del pH en las formulaciones de citrato de sodio y TEA. Una vez que se estableció que la variación de la temperatura no afectó a la reacción de la formulación de citrato de sodio se determinó variar otro parámetro el cual fue el pH de la reacción, en esta ocasión se observó el comportamiento a tres valores de pH distintos (de 9 a 11). En el caso de la formulación del citrato de sodio en pH de 9 (Figura 21a) el comportamiento era de una solución color rojo transparente sin indicio de precipitación, pero a la hora de aumentar el pH a 10 se observó una precipitación inmediata (Figura 21b) la cual no interactuó con el sustrato y como consecuencia no se formó película. De igual manera en el caso de la formulación de TEA a pH 9 (Figura 21c) se tuvo un comportamiento semejante a las formulaciones anteriores, donde se observó la formación del precipitado y de una película, pero al aumentar el pH a 10 éste generó mayor precipitado y en consecuencia no se formó la película (Figura 21d). A la luz de estos resultados se descartó el uso del citrato de sodio porque dominó la precipitación homogénea. Con esto se determinó que la TEA es el agente acomplejante adecuado para la reacción, además de que el pH óptimo para la reacción es de 9.

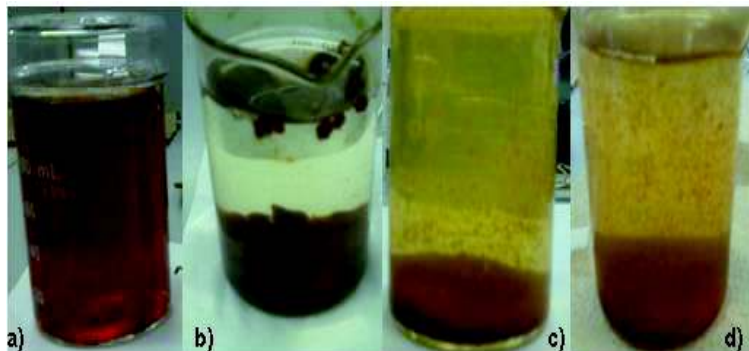


Figura 21.-Soluciones de reacción a diferentes pH; solución de reacción de citrato sodio a pH 9 (a) y pH 10 (b), la solución de reacción de TEA a pH 9 (c) y pH 10 (d).

Primer Baño.

Una vez determinado que el mejor agente acomplejante era TEA, se prosiguió al mejoramiento de la formulación para elevar la calidad de las películas, obtener las condiciones óptimas de la misma, aumentar el ahorro de energía y de reactivos. Los parámetros que se variaron fueron los siguientes:

- El volumen de la TEA: desde un mililitro hasta los cinco mililitros
- La temperatura: desde los 40 a los 70°C, esto para observar si la formación de la película podía ser a menor temperatura.

Variación del volumen de TEA. Debido a la concentración del reactivo de $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{NH}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ se decidió observar el efecto de la cantidad del agente acomplejante (Figura 22) en la formación de las películas (Figura 23), donde el intervalo que se analizó fue desde 1 mL hasta 5 mL, esto con el objetivo de determinar el volumen necesario de TEA para generar una buena película. Con los resultados obtenidos se determinó que a volúmenes mayores de 3 mL se genera una menor formación de precipitado en la solución y con ello la formación de películas delgadas con mala adherencia y grosores muy pequeños, mientras que a volúmenes menores de 2 mL se observó una mayor formación de precipitación y las películas que se produjeron mostraron mala homogeneidad y adherencia, Por lo cual las películas con buena adherencia y homogeneidad se obtienen usando entre los 2 y 3 mL de TEA, siendo las películas de 3 mL las que mostraron mejor calidad.



Figura 22. Variación de volumen en la soluciones TEA; volúmenes de 5 mL(a), 4 mL (b), y representa 2 mL(c).

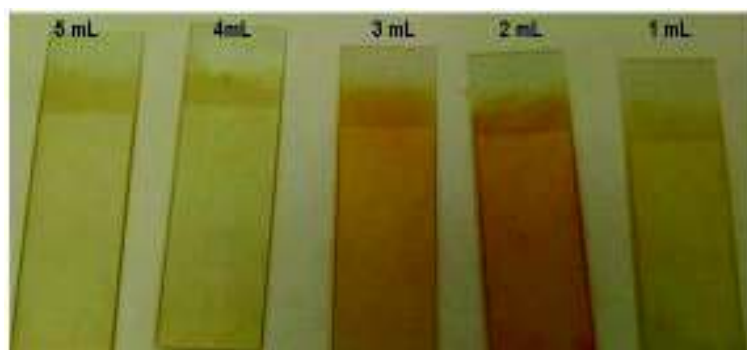


Figura 23. Formación de la película a diferentes volúmenes de TEA.

Variación de la temperatura. Anteriormente se estudió la formulación de TEA a temperatura mayor a los 70°C, sin embargo, con el fin de optimizar el uso de energía en la elaboración del óxido de hierro fue necesario estudiar el comportamiento de la formulación a temperaturas desde 40 hasta los 70°C. En la Figura 24 se muestra que la temperatura mínima necesaria para la formación de las películas es de 70°C.

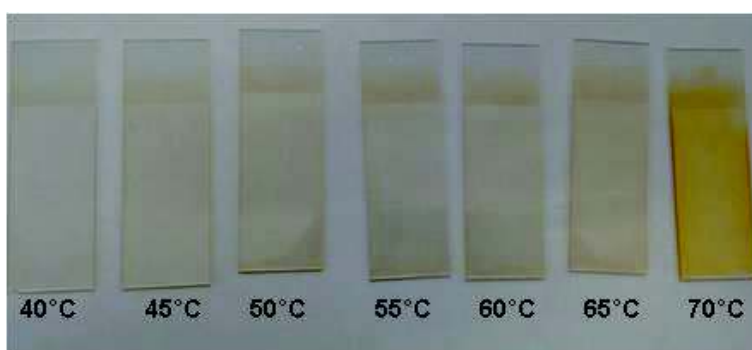


Figura 24. Formación de la película a diferentes temperaturas.

Finalmente la formulación se constituyó como se muestra en la Tabla 6, y las condiciones óptimas de deposición fueron a temperatura de 70°C, con un tiempo de deposición de 120 minutos y un pH de 9, a partir de este momento la formulación de TEA (con las condiciones óptimas) pasará a ser denominada como formulación **FD1B**. Las películas generadas con estas condiciones todavía tenían problemas de calidad, mayormente de adherencia, es por esto que se decidió utilizar un segundo baño con el fin de observar un mejoramiento en la calidad de las películas.

Tabla 6.- Formulación FD1B.

Volumen	Concentración	Reactivo
10 mL	0.05 M	[Fe(SO ₄) ₂ NH ₄ •12 H ₂ O]
3 mL	50% vol/vol	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N
2 mL	0.5 M	NaOH
5 mL	1.0 M	NH ₄ OH
10 mL	1.0 M	CH ₄ N ₂ S
70 mL	-----	Agua destilada
Condiciones de deposición		
Tiempo de deposición: 120 minutos Temperatura de deposición: 70°C pH inicial : 9		

Segundo Baño.

Se decidió utilizar las películas que se generaron por el primer baño como sustratos en otra solución reacción con la misma formulación (FD1B), esto fue con el fin de observar alguna mejora en la calidad en las películas. Las películas que se generaron por este segundo baño presentaron una cierta mejora en el grosor, pero estas aún tenían problemas de calidad (Figura 25b).

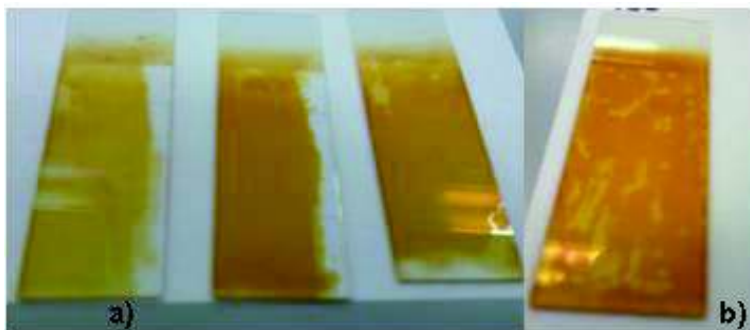


Figura 25. Películas de óxido de hierro con un baño (a) y con dos baños (b).

Al observar que el doble baño pudo generar un cambio, se decidió investigar una segunda formulación con el objetivo de ser utilizada en el segundo baño, se encontró la formulación propuesta por Pejova [28] y colaboradores (Tabla 7), en la cual solo utiliza dos reactivos, los cuales son depositados a una temperatura de 90°C por 120 minutos. De igual manera por la disponibilidad del reactivo se utilizó el $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ donde del mismo modo se presentó el problema de la solubilidad, es por esto, que antes de utilizar esta formulación para el segundo baño se tuvieron que hacer las modificaciones necesarias para obtener las condiciones óptimas para la formación de películas.

Tabla 7.- Formulación propuesta por Pejova y colaboradores

Volumen	Concentración	Reactivo
50 mL	Saturada	FeCl_2
50 mL	1.0 M	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$
Condiciones de deposición		
Tiempo de deposición: 120 minutos		
Temperatura deposición. 90°C		

Desde ahora en adelante denominaremos **FD2B**, a la formulación modificada de Pejova.

Primera modificación de la formulación FD2B para el segundo baño. Una vez que se tomó la decisión de utilizar la formulación de Pejova y colaboradores en el segundo baño, se ajustó la concentración de los reactivos, donde se utilizó 0.05M $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ y 0.1M de urea, con el fin de mantener una proporción.

Segunda modificación de la formulación FD2B para el segundo baño. Debido a los cambios previos en la formulación de Pejova (FD2B) se decidió observar el comportamiento de las películas a diferentes tiempos de deposición, desde los 15 hasta los 120 minutos (Figura 26), las películas presentaron mejor adherencia pero no fueron homogéneas. Para identificar el tiempo de reacción se realizó una caracterización óptica mediante espectroscopia Ultravioleta-Visible (Figura 27), donde se pudo observar que la película depositada a los 60 minutos

presenta el mayor índice de absorción, mientras que la película generada a los 90 minutos presentaba mayor homogeneidad, es por eso que se optó utilizar un tiempo arbitrario el cual fue de 75 minutos.

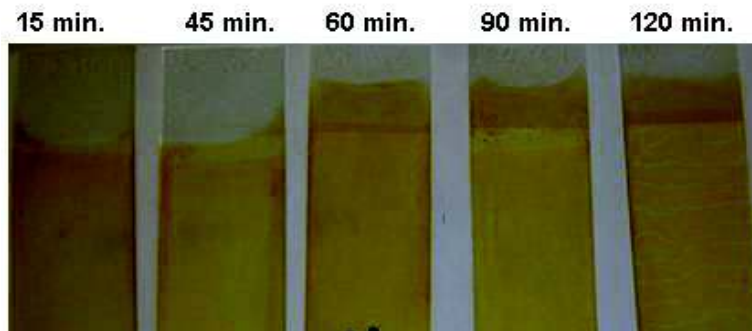


Figura 26. Películas generadas con la formulación FD2B a diferentes tiempos.

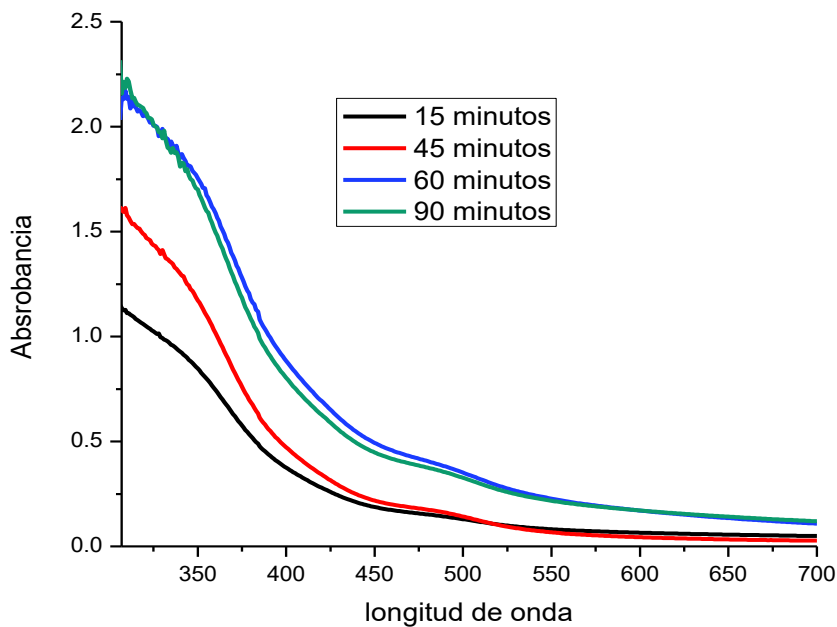


Figura 27 Espectros UV-Visible de las películas por FD2B generadas a diferentes tiempos.

Tercera modificación de la formulación F2DB para el segundo baño. Por último se decidió utilizar la temperatura del primer baño para poder observar si era posible el crecimiento de la película, y con esto tener las condiciones más cercanas a la primera formulación. La

formulación final de FD2B que se utilizó para el segundo baño se observa en la Tabla 8, esta se depositó a una temperatura de 70°C por un tiempo de 75 minutos.

Tabla 8.- Formulación FD2B.

Volumen	Concentración	Reactivo
50 mL	0.05M	Fe(SO ₄) ₂ NH ₄ •12 H ₂ O
50 mL	0.1 M	CH ₄ N ₂ O
Condiciones de deposición		
Tiempo de deposición: 75 minutos		
Temperatura de deposición: 70°C		
pH inicial: 3		

Por último se investigó en la literatura el uso de la urea, encontrando que esta favorece la formación de óxidos metálicos, mediante la formación de iones carbonato y iones hidroxilo [2], es por esto que se decidió cambiar la tiourea por urea de la formula FD1B, con el fin de aumentar el crecimiento de las películas de óxido de hierro. Una vez que se cambió la tiourea por urea, se depositaron algunas películas manteniendo todo las demás condiciones, se observó la formación de una película con mayor adherencia y homogeneidad pero de menor grosor (Figura 28), con esto se demostró la viabilidad de la urea en vez de tiourea y así evitar el crecimiento de sulfuro de hierro y en consecuencia, la deposición de una película de óxido de hierro.

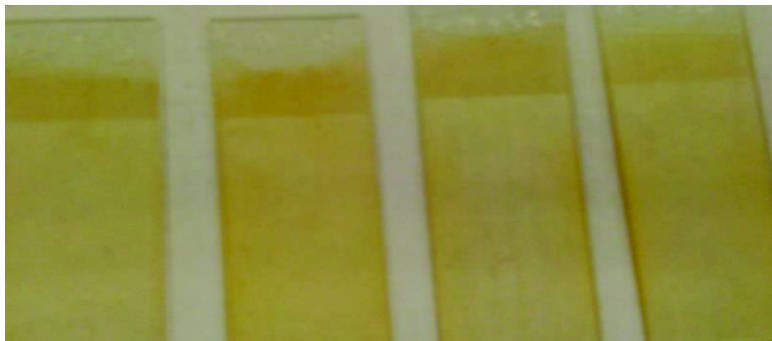


Figura 28.- Películas depositadas con la formulacion FD1B con urea.

Tratamiento Térmico. Una vez que se determinaron las formulaciones para el primer y segundo baño, se prosiguió a la deposición de películas con doble baño. En la bibliografía se hace referencia al uso de tratamientos térmicos con altas temperaturas aproximadamente entre los 200 a 300°C [26, 28, 46] para mejorar las propiedades de los óxidos de hierro. Es por eso que se optó por el uso de un tratamiento térmico, utilizando una temperatura de 150°C por 120 minutos. Con lo que la formulación final terminó como se observa en la Tabla 9.

Tabla 9.- Formulación establecida para la generación de películas de óxido de hierro

Primer baño			Segundo baño		
Formulación FD1B			Formulación FD2B		
10 mL.	0.05 M	Fe(SO ₄) ₂ NH ₄ •12 H ₂ O	50 mL.	0.05 M	Fe(SO ₄) ₂ NH ₄ •12 H ₂ O
3 mL	50% vol./vol.	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	50 mL	0.10 M	CH ₄ N ₂ O
2 mL	0.5 M	NaOH			
5 mL.	1.0 M	NH ₄ OH			
10 mL.	1.0 M	CH ₄ N ₂ O			
70 mL	----	Agua destilada			
Tiempo de deposición: 120 minutos Temperatura de deposición 70°C pH inicial de 9			Tiempo de deposición: 75 minutos Temperatura de deposición 70°C pH inicial de 2		
Tratamiento Térmico: 150°C por 120 minutos					

Caracterización

Caracterización óptica por UV-Visible. Se determinaron las propiedades ópticas del material mediante absorbancia en el intervalo de la longitud de onda correspondiente al UV-Visible con la ayuda del equipo de Espectrofotómetro UV-Visible Perkin Lambda 20.

Caracterización de la conductividad eléctrica del material. Para determinar la conductividad del material se utilizó el método termoeléctrico con el cual se empleó un multímetro marca Radioshack digital multimeter.

Caracterización estructural del material por Difracción de rayos X (XDR). Se determinaron las características estructurales de la película mediante el método de difracción de rayos X con la ayuda el difractómetro Rigaku, modelo DMAX 2200, mediante un barrido desde los 5° hasta los $70^\circ 2\theta$.

Caracterización química por XPS. Se hizo un análisis químico de la superficie del material mediante la técnica XPS donde se utilizó Perkin-Elmer, modelo PHI5100 con fuente dual estándar de Al/Mg, 15Kv, 300W.

Caracterización morfológica por SEM-EDX. Se observó la morfología de la película por medio del microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV. Se realizó un análisis químico elemental con la ayuda de un detector de EDX acoplado al microscopio.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se generaron películas delgadas de óxido de hierro mediante el uso de la nueva formulación establecida (Tabla 9), las cuales presentaron muy buena adherencia, homogeneidad, grosor y un color amarillo-naranja (Figura 29a). Al aplicar tratamiento térmico a una película generada por el doble baño se observó un cambio de color de amarillo-naranja hacia un anaranjado-rojizo (Figura 20b).

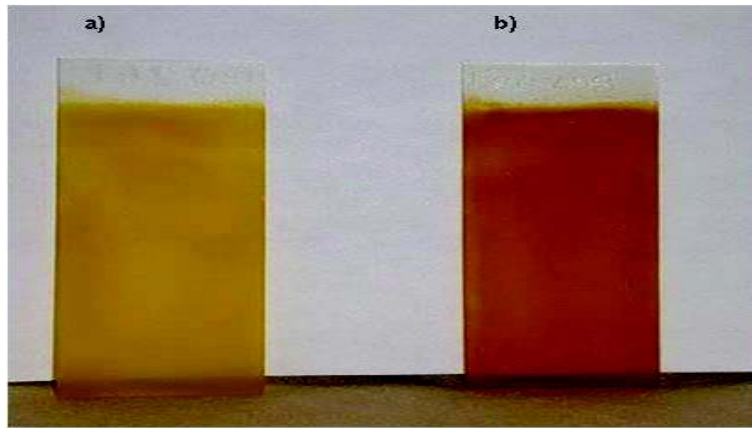


Figura 29.- Comparación de una película generada por doble baño sin tratamiento térmico (a) y con tratamiento térmico (b).

De las películas generadas por la formulación se tomaron muestras representativas para la caracterización de las mismas. Para facilitar la interpretación de la caracterización se etiquetaron las películas de la siguiente manera:

La película delgada de óxido de hierro sin tratamiento térmico, se llamará: FexOy AN , donde x y y es un número entero ≥ 1 .

La película delgada de óxido de hierro con tratamiento térmico, se llamará: FexOy BTT , donde x y y es un número entero ≥ 1 .

Caracterización de las Películas Delgadas

Se realizó la caracterización morfológica, química, estructural, de conductividad eléctrica y de propiedades ópticas a las películas FexOy AN y FexOy BTT.

Caracterización Morfológica

Se hicieron estudios a las películas FexOy AN y FexOy BTT por medio de SEM. Las imágenes generadas de las películas se pueden observar en la figuras 30, 31 y 32, las cuales se pueden apreciar a diferentes ampliaciones (200x, 5000x y 10,000x, respectivamente).

Las imágenes obtenidas por SEM mostraron que la superficie de ambas películas está recubierta por agregados. En la película FexOy AN se observa la generación de agregados de dos tamaños diferentes de 140 y 270nm, además de mostrar una topografía irregular; mientras que en la película FexOy BTT se pueden apreciar zonas de color negro las cuales se desconoce si son imperfecciones en la película o huecos, también la generación de agregados de tamaño de 340nm y de una topografía más lisa en comparación a la película FexOy AN. Se observa además, la presencia de grietas muy finas, las cuales son ocasionadas por el tratamiento térmico, esto es indicativo que es necesario aplicar un tratamiento térmico en forma gradual.

La diferencia en la topografía en las películas se debe a la formación de una bicapa en el sustrato, la cual es generada por el mismo proceso de síntesis que al darle tratamiento térmico ocasiona la formación de una sola capa en la película FexOy BTT (Figura 32e y f).

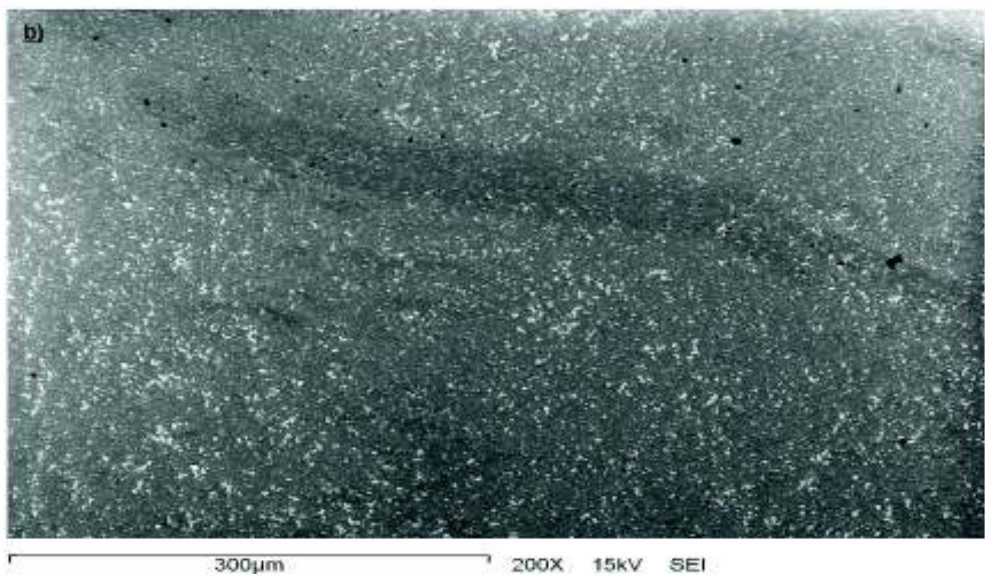
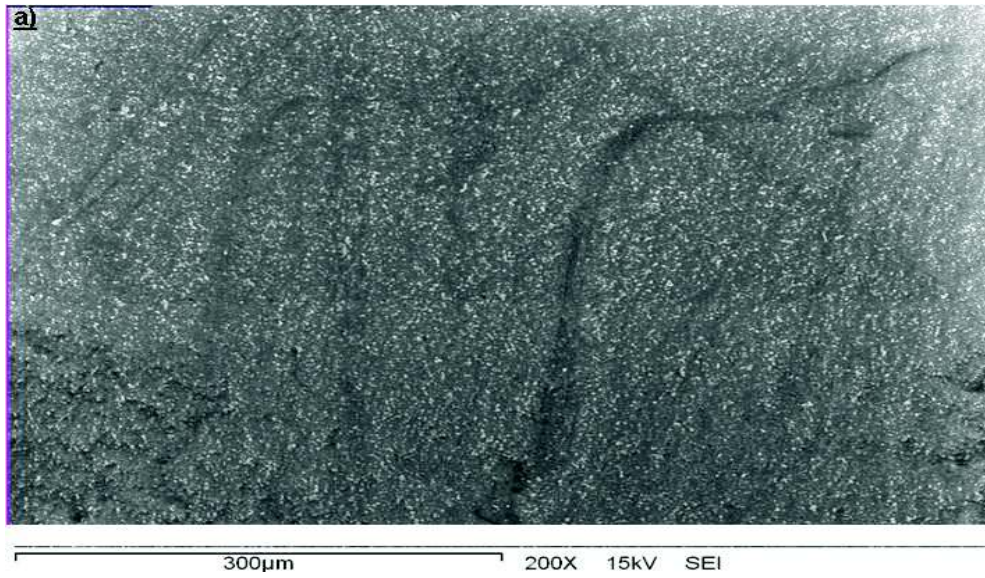


Figura 30.- Imágenes con una ampliación de 200x, (a) FexOx AN y (b) FexOx BTT.

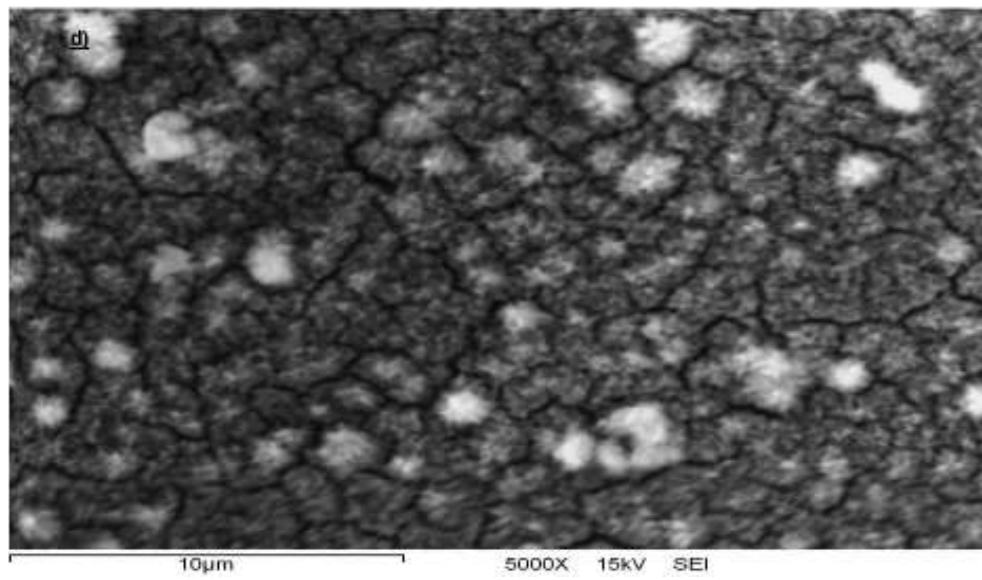
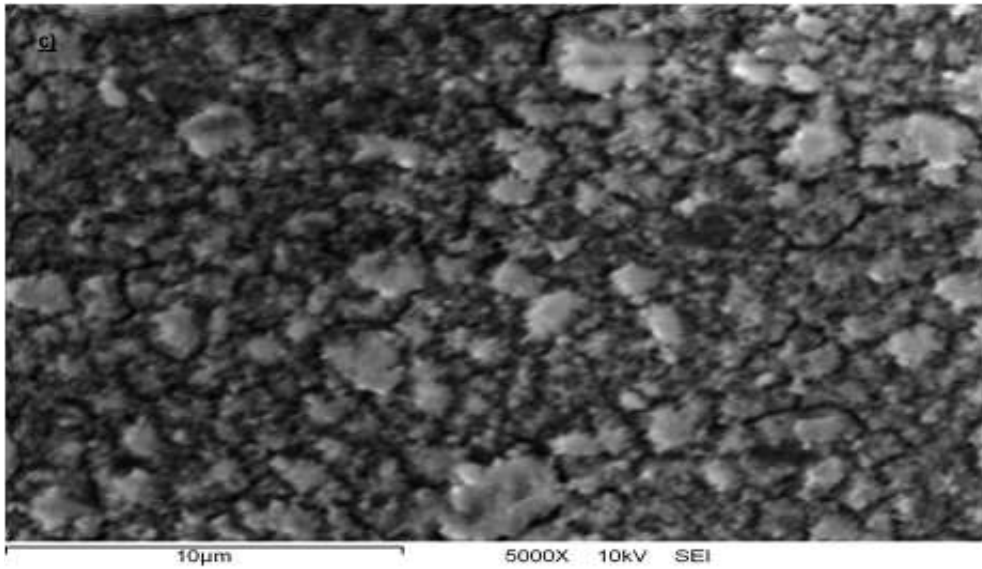


Figura 31.- Imágenes con una ampliación de 5,000x, (c) FexOx AN y (d) FexOx BTT

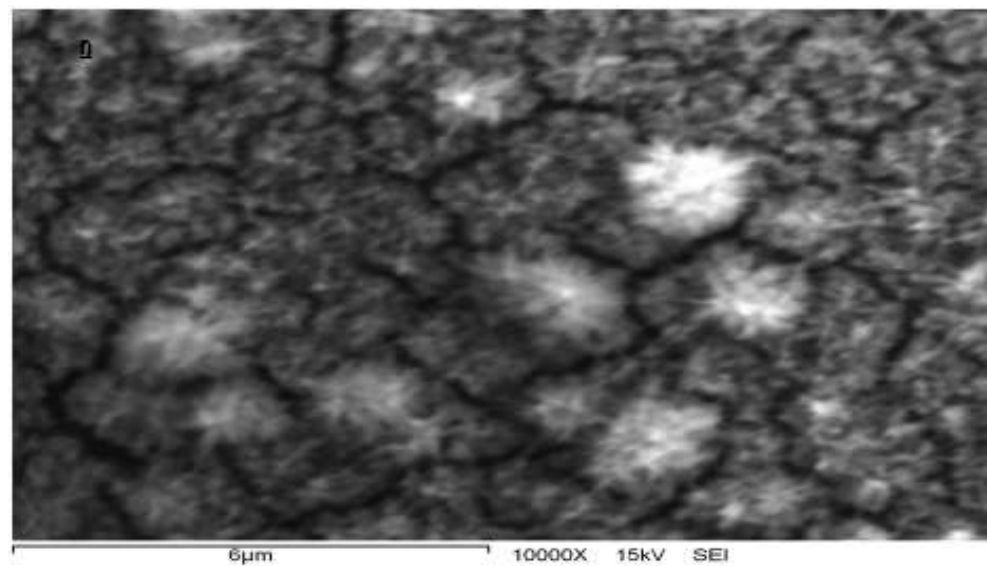
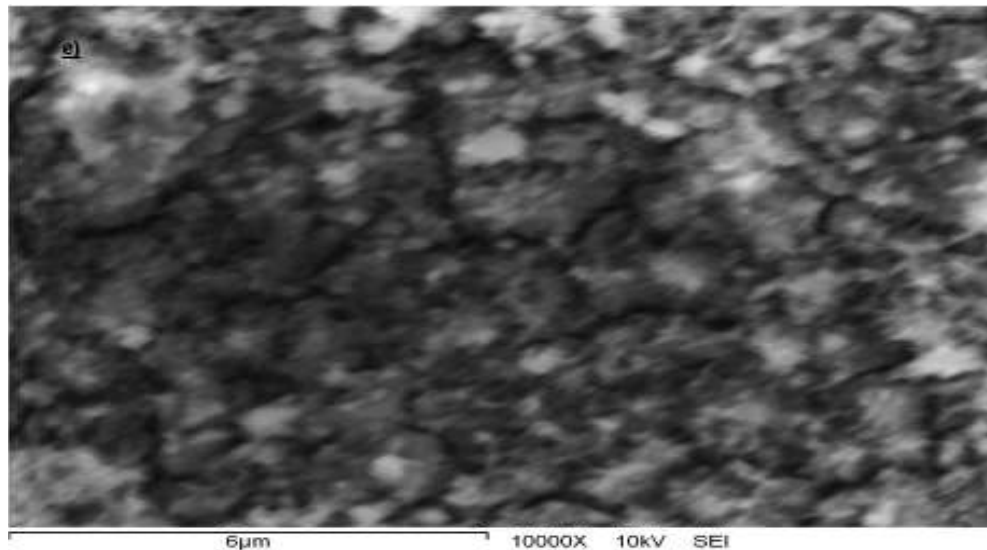


Figura 32.- Imágenes con una ampliación de 10,000x, (e) FexOx AN y (f) FexOx BTT

Caracterización estructural

Se hicieron estudios sobre la estructura del material depositado en las películas (FexOy AN y FexOy BTT) por medio de difracción de rayos X. En la Figura 33 se muestran los difractogramas obtenidos para la película FexOy AN y FexOy BTT las cuales fueron comparados con las cartas cristalográficas de diferentes fases de óxidos de hierro. El pico de mayor intensidad se encuentra a los $35^\circ 2\theta$. Además de esto la muestra FexOy BTT exhibe un pico de intensidad aproximadamente a los $63^\circ 2\theta$, el cual es más definido que en la muestra FexOy AN. Los picos coincidieron con las cartas cristalográficas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [JCPDS: 25-1402] y wustita (FeO) [JCPDS: 46-1312].

Estos resultados concuerdan con lo publicado con otros autores [47-49], mayormente para la fase de maghemita, por lo tanto es posible obtener películas delgadas de óxido de hierro por DBQ y solo es necesario dar tratamiento térmico para aumentar la cristalinidad.

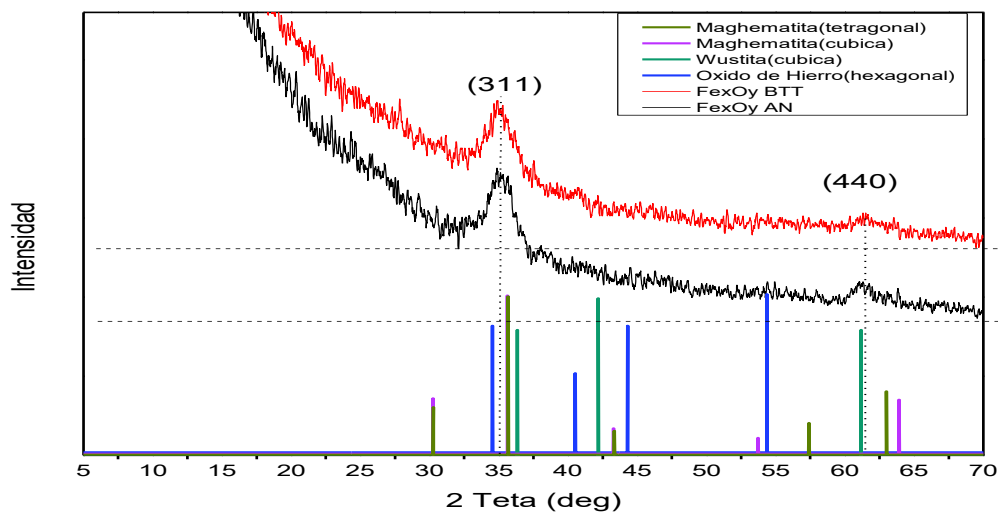


Figura 33.- Difractograma de rayos x de las muestras FexOy BTT y la muestra FexOy An, y algunas cartas cristalográficas de los materiales de óxido de hierro.

Caracterización de Propiedades Ópticas.

Espectroscopia de Absorción UV-Visible. En la Figura 34 se puede observar los espectros de absorción Uv-Visble de las películas FexOy AN y FexOy BTT, En el espectro relacionado con FexOy AN se observó que la película empieza a absorber en las longitudes desde 450-500 nm, llegando a su máximo de absorción a los 360nm, de igual manera se observa un borde de absorción entre los 450 y los 530 nm, el cual se puede atribuir a la formación de diferentes fases de óxidos de hierro durante el proceso de fabricación. En cambio, en la película FexOy BTT a la cual se le aplicó un tratamiento térmico, se puede observar que el material empieza a absorber entre los 500 y 550 nm, llegando a un máximo de absorción a los 380nm, sin la presencia del borde de absorción a los 450 nm, ésto puede ser indicativo de la formación preferencial de un óxido de hierro.

De igual manera se determinó la energía de la banda prohibida mediante la generación de una gráfica de $(D.O \cdot E)^n$ contra E (Figura 35), los resultados se muestran en la tabla 10.

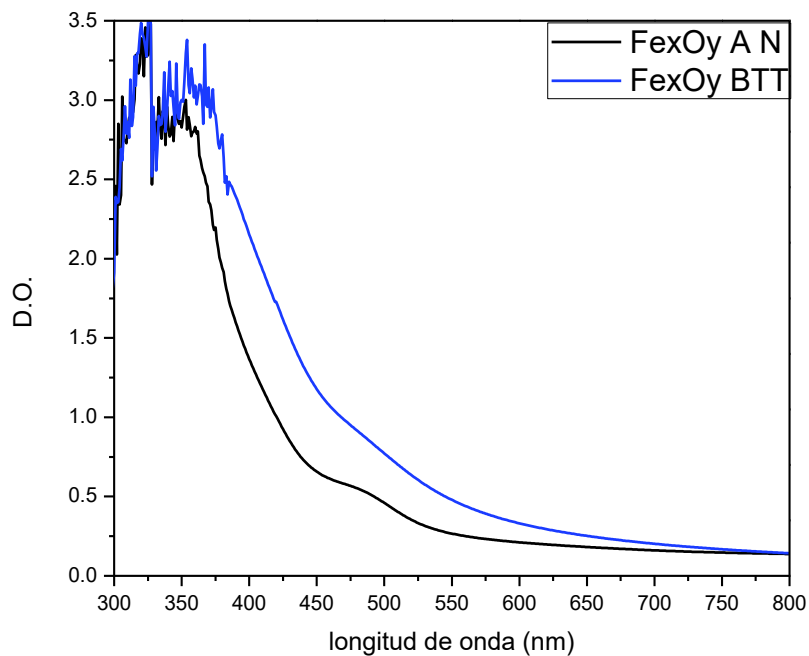


Figura 34.-Espectro de absorción de las películas FexOy AN y FexOy BTT.

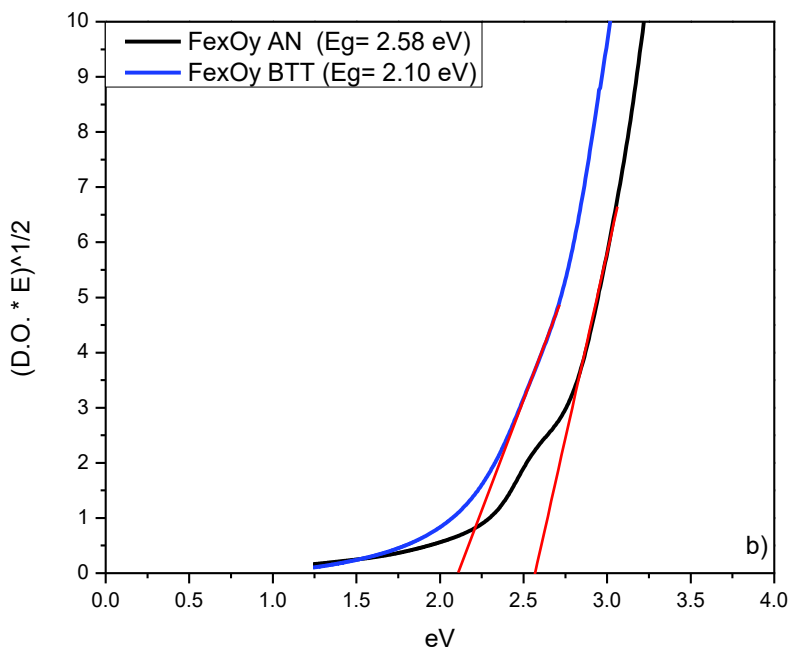
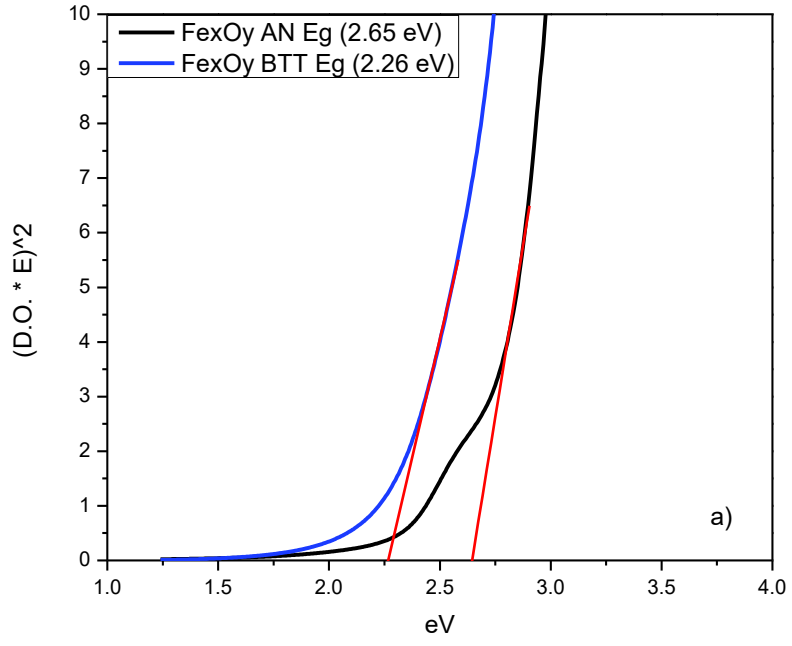


Figura 35.- Determinación E_g directo (a) y E_g indirecto (b).

Tabla 10.- Valores de energía de las película.

Valores de Energía prohibida (Eg)		
Muestras	Eg directo (eV)	Eg indirecto (eV)
FexOy AN	2.65	2.58
FexOy BTT	2.26	2.10

Caracterización química.

Análisis químico elemental por EDX. El análisis químico elemental hecho por EDX, determinó que los elementos que conforman ambas películas son principalmente hierro (Fe), azufre (S) y oxígeno (O), los cuales se pueden observar en los espectros de las películas FexOy AN (Figuras 36) y FexOy BTT (Figura 37). La presencia del azufre en las películas, puede ser debido a que parte del reactivo utilizado como fuente de iones hierro ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) no reaccionó.

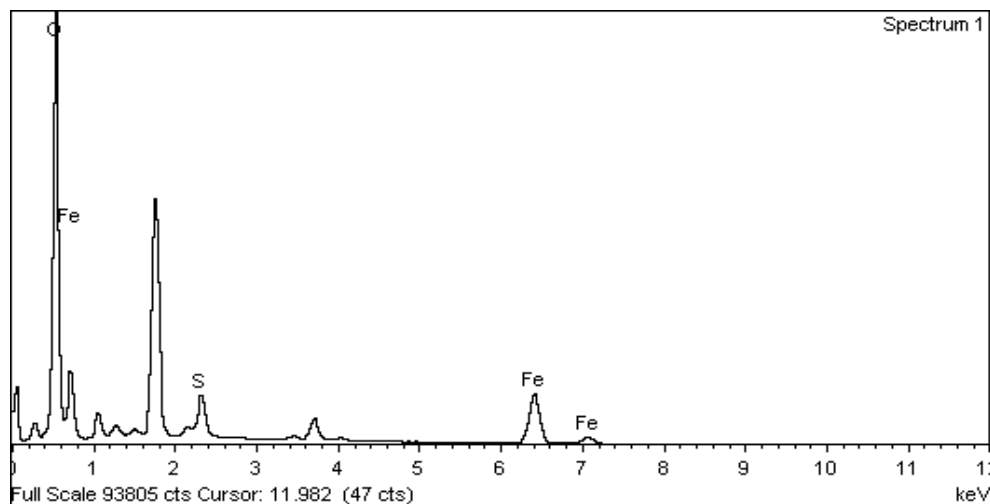


Figura 36.- Espectro de EDX de las películas FexOy AN.

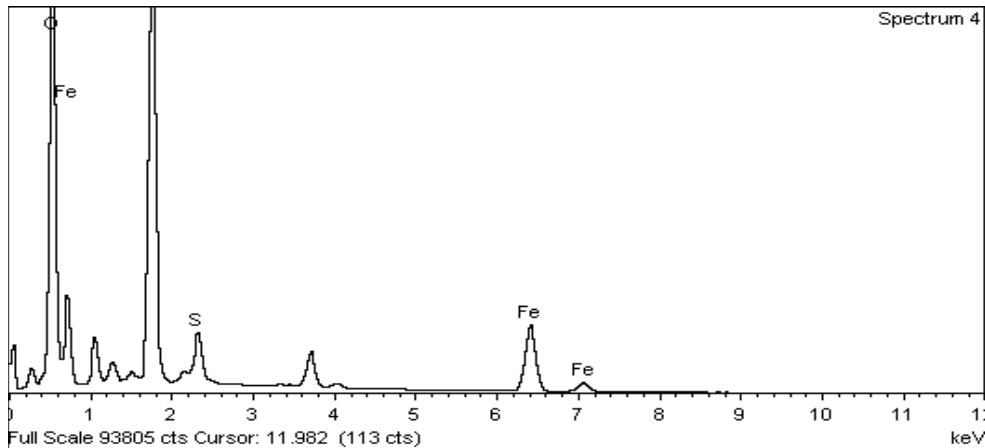


Figura 37.- Espectro de EDX de la película FexOy BTT.

En la tabla 11 y 12 se pueden observar los porcentajes de los elementos que conforman las dos películas. En el caso de la muestra FexOy AN se observa que los porcentajes de hierro y oxígeno son de 33.10% y 58.45% donde la proporción es 0.56, la cual se aproxima al Fe:O 2:3 (0.66), y esta proporción es muy cercana a la reportada por Darezereshk y colaboradores en su investigación sobre la maghemita [50], por otro lado en el caso de la película de FexOy BTT se presenta un porcentaje de 35.96% para el hierro y 57.02% para el oxígeno, el cual nos da una proporción de 0.64, teniendo una proporción cercana a la de Fe:O 2:3 (0.66), indicando la existencia de óxido de hierro (III) en la película, es decir que el tratamiento térmico genera una fase más definida de óxido de hierro (III).

La diferencia de los porcentajes de los elementos entre las dos películas, puede estar relacionada a la disminución del porcentaje de azufre, esto es debido a que el azufre reacciona con el oxígeno ambiental ocasionando la formación de dióxido de azufre y éste es liberado en forma de gas, lo que provoca que los porcentajes sean ajustados para los demás elementos [51].

Tabla 11.- Tabla de porcentajes generados por el método EDX de los componentes de la muestra FexOy AN.¹¹

Elementos	% Peso	% Atómico	Fórmula
S k	8.87	8.45	SO ₃
Fe K	60.52	33.10	FeO
O	30.61	58.45	
Total	100.00		

Tabla 12.- Tabla de porcentajes de los componentes de la muestra FexOy BTT.

Elementos	% Peso	% Atómico	Fórmula
S k	7.15	7.02	SO ₃
Fe K	63.84	35.96	FeO
O	29.00	57.02	
Total	100.00		

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). El análisis para la identificación de la presencia de óxido de hierro (III) fue realizado por medio de XPS, donde se determinó las interacciones de los componentes de la superficie de las películas FexOy AN y FexOy BTT. El análisis realizado se llevó a cabo para los elementos S2p(1/2 y 3/2), O1s y Fe2p(3/2), los cuales fueron ajustados al carbón de referencia C1s a 285.0 eV, debido al desplazamiento del espectro causado por la muestra al estar cargada. [52]

En la tabla 13 se muestran los valores obtenidos de los espectros correspondientes para ambas muestras y en la tabla 14 se encuentran los valores de referencia que se utilizaron para la determinación de los compuestos. Para ambas películas se puede observar la presencia del compuesto oxihidróxido de hierro (FeOOH), en los espectro de hierro y oxígeno tanto en la película FexOy AN (Figura 39d y Figura 39c) así como en la película FexOy BTT (Figura 41d y Figura 41c). En las misma gráficas de hierro y oxígeno se puede apreciar la presencia del óxido de hierro (III) (Fe₂O₃) para la película FexOy AN y maghemita (γ -Fe₂O₃) para FexOy BTT, estos resultados indican que el tratamiento térmico favorece la formación de una fase de maghemita.

De igual manera se identificó la presencia de FeSO_4 en los espectro de azufre en ambas películas (Figura 38b y 40b), confirmando así, que cierto porcentaje del reactivo utilizado como fuente de iones de hierro ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) no reaccionó.

Tabla 13.- Tabla de valores de referencia para XPS.

Tabla de valores de Referencia			
Estado \ Enlace	S 2p (3/2)(eV)	Fe 2p (3/2) (eV)	O 1S (eV)
SO_4	168.8 -171.3 [35]		532.4[35]
FeSO_4	168.8[35]	713.6[53]	532.4[35]
FeO		709.5[54]	530.2[54]
Fe_2O_3		711.0[52]	530.0[52]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		710.9[35, 54]	529.8[35, 54]
FeOOH		711.5[54]	531.7[54]

Tabla 14.- Tabla de valores obtenidos por XPS.

Valores obtenidos por XPS						
Estados \ Enlace	FexOy AN			FexOy BTT		
	S 2p (3/2)(eV)	Fe 2p (3/2) (eV)	O 1S (eV)	S 2p (3/2)(eV)	Fe 2p (3/2) (eV)	O 1S (eV)
SO_4	168.86			168.65		
FeSO_4	168.86	713.59	532.57	168.75	713.37	532.39
FeO					709.64	529.72
Fe_2O_3		710.86	530.07			
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$					710.82	530.20
FeOOH		711.54	531.52		711.62	531.44

Espectro XPS de las películas FexOy AN

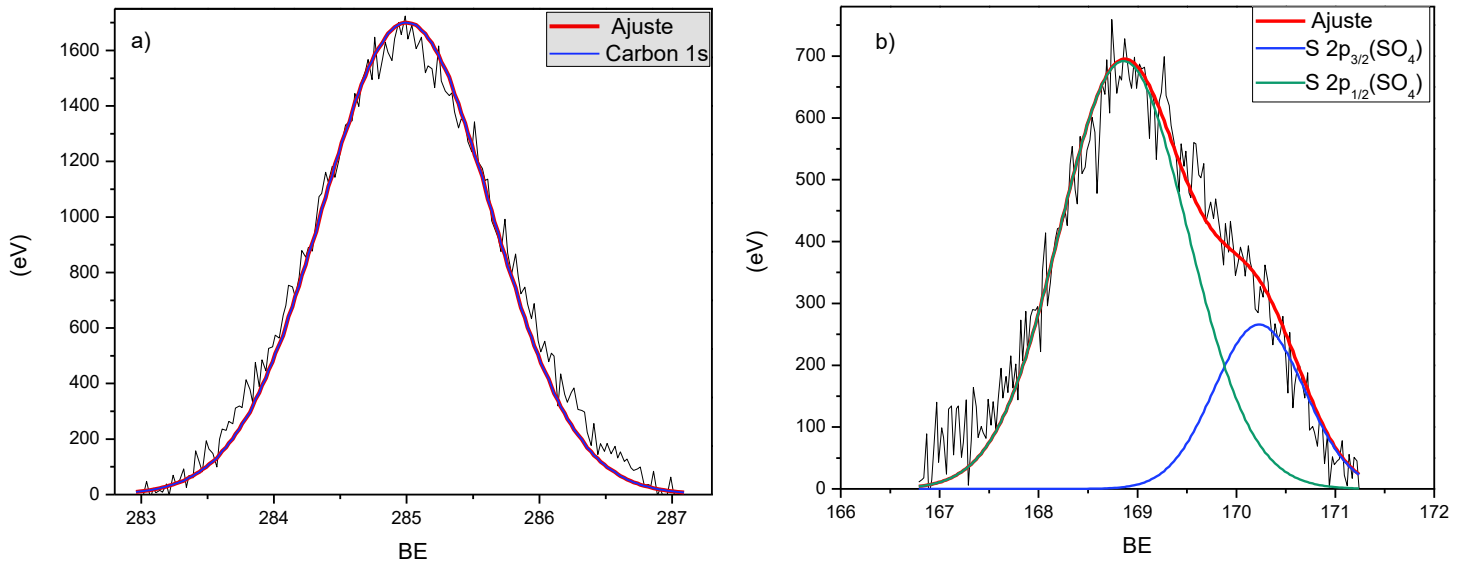


Figura 38.- Espectros XPS de los picos Carbono 1S (a) y Azufre 2p 1/2 y 2/3 (b) de la muestra FexOy AN.38

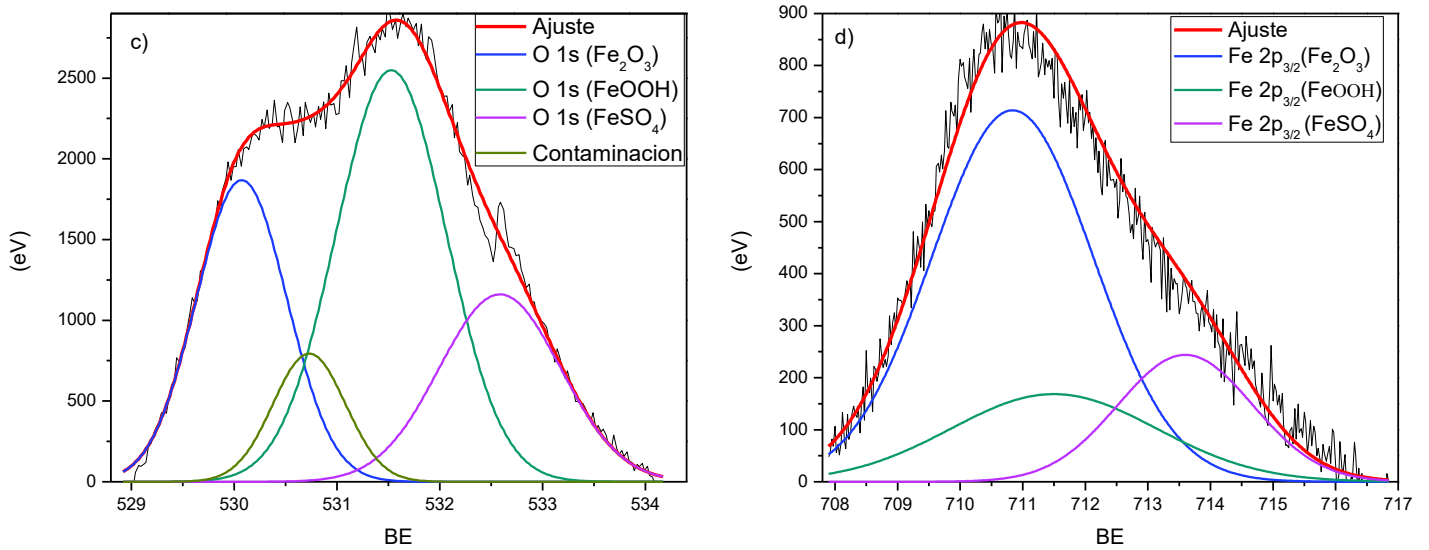


Figura 39.- Espectros XPS de los picos Oxigeno 1S (c) y Hierro 2/3 (d) de la muestra FexOy AN

Espectros XPS de la película FexOy BTT.

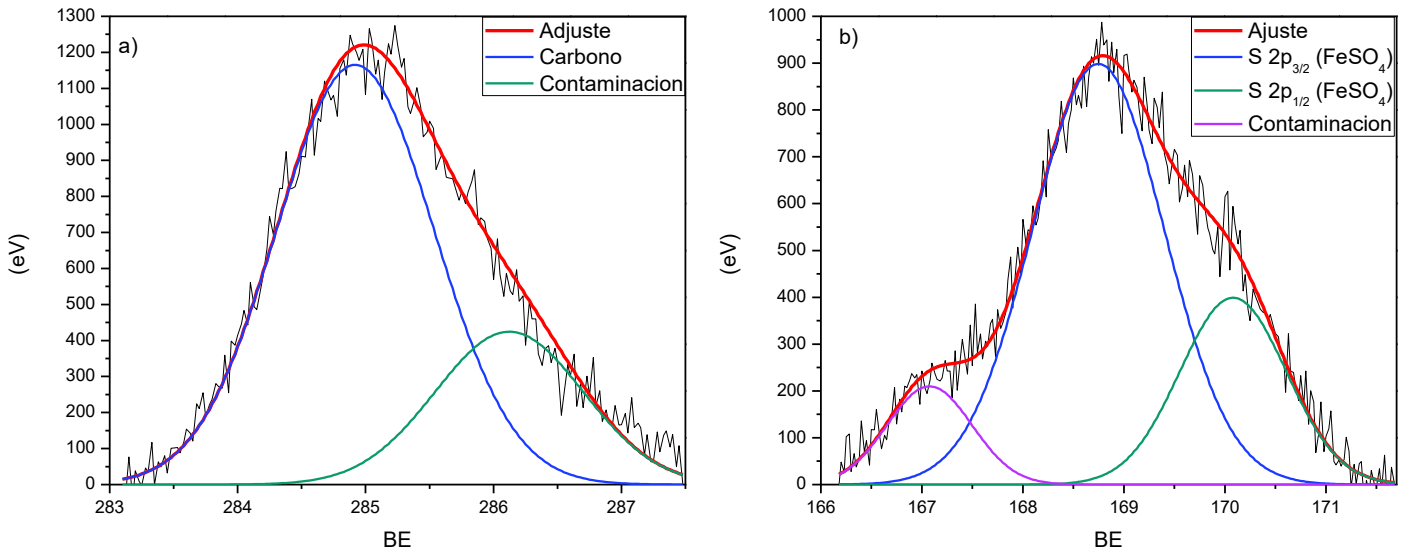


Figura 40.- Espectros XPS de los picos Carbono 1S (a) y Azufre 1/2 y 3/2 (b) FexOy BTT.

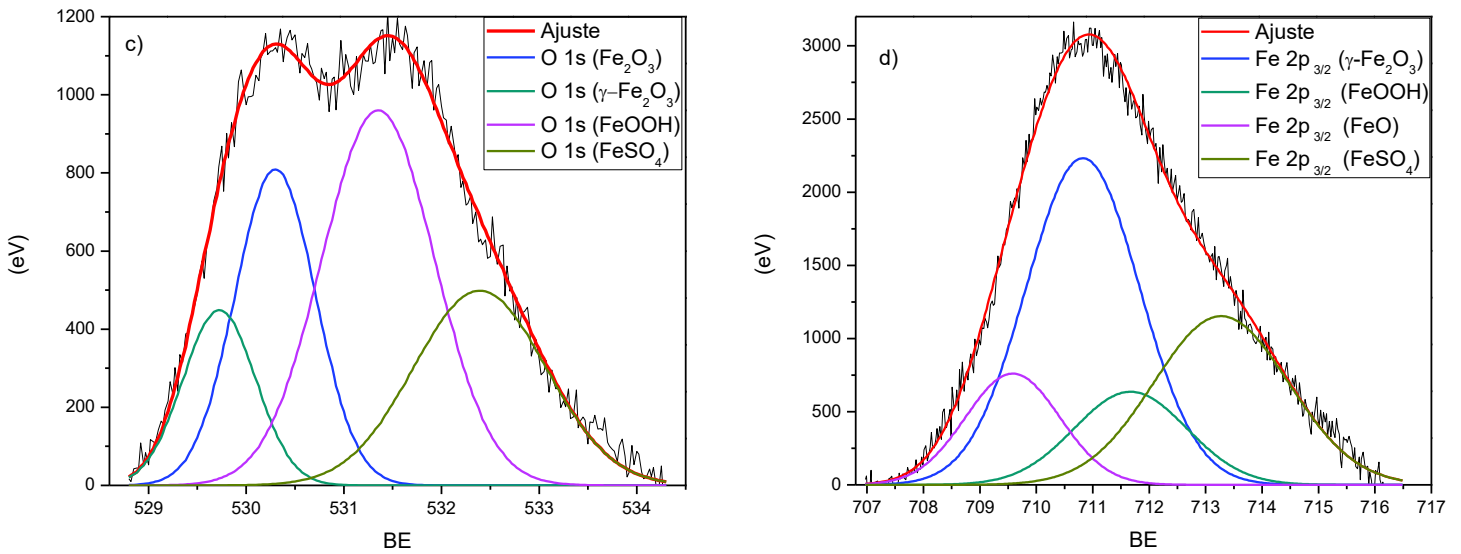


Figura 41.- Espectros XPS de los picos Oxigeno 1S (c) y Hierro 3/2 (d) de la muestra FexOy BTT.

Conductividad Eléctrica.

Se determinó la conductividad eléctrica del material por medio del método termoeléctrico denominado “punta caliente” el cual consistió en calentar un electrodo y observar el voltaje producido por el efecto Seebeck [23, 39], en este caso el voltaje fue negativo correspondiente a una conductividad de material tipo-n, y el cual coincide con lo reportado en la literatura[55].

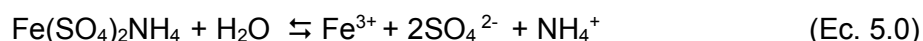
Mecanismo propuesta para la formación de las películas de óxido de hierro.

Con los resultados obtenidos se propuso el siguiente mecanismo para la formación de películas delgadas de óxido de hierro mediante la formulación establecida.

Incubación

En esta etapa las especies químicas se ponen en contacto por primera vez y éstas se encuentra en equilibrio químico dentro la solución acuosa la cual es debido a la

- Disociación de las sales en el medio acuoso.

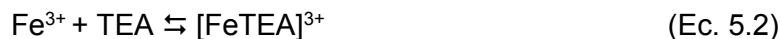


Disociación de la fuente de hierro.



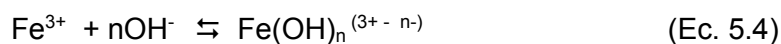
Disociación del hidróxido de sodio.

- Formación de un ion complejo de los iones hierro con la trietanolamina (TEA) y su continua hidrólisis que ocasiona una liberación lenta y gradual del ion.



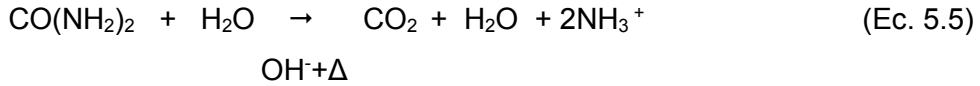
Formación e hidrólisis del complejo hierro- TEA.

- Formación de especies hidroxiladas de hierro.



Formación de las especies hidroxiladas.

- Hidrólisis de la urea en un medio alcalino.



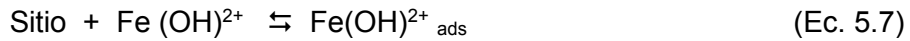
Hidrolisis de la urea en un medio alcalino y con la aplicación de temperatura.



Formación de iones hidroxilo y amonio.

Nucleación.

Las especies hidrolizadas de hierro son adsorbidas por los sitios de nucleación generados en el sustrato por el tratamiento de sensibilización.



Adsorción de las especies hidroxiladas por los sitios de nucleación del sustrato

Crecimiento.

El crecimiento de las películas de óxido de hierro se basa en el mecanismo de precipitación de oxohidróxido de hierro propuesto por Dousma y de Bryun [56, 57]. En el cual, las especies hidroxiladas de hierro forman complejos iónicos que se van hidrolizando hasta la formación del óxido de hierro Figura 42.

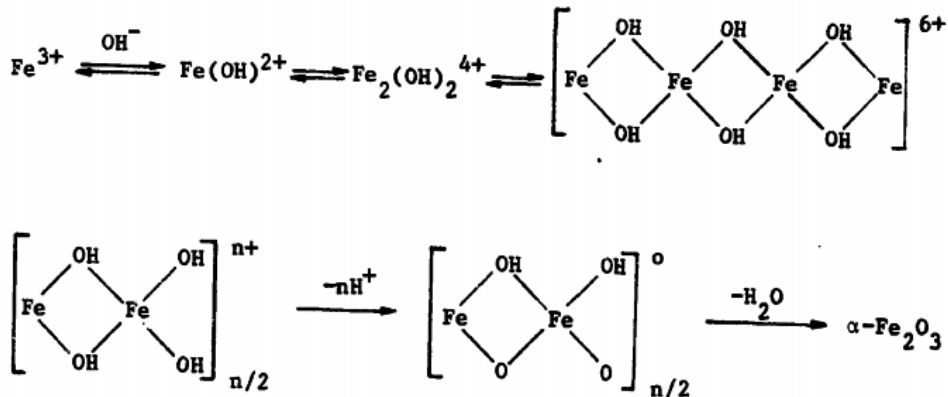


Figura 42.- Mecanismo de reacción propuesto para la formación de películas delgadas de óxido de hierro por DBQ [56,57].

CONCLUSIONES

- Se estableció una metodología para la generación de películas de óxidos de hierro mediante el DBQ, dando como resultado la generación de películas con buena calidad. Además se observó la presencia de oxihidróxido de hierro y óxido de hierro (III) en las mismas.
- Se demostró que aplicando un tratamiento térmico se mejoran las propiedades ópticas y estructurales de las películas.
- Las películas de óxidos de hierro generadas por esta metodología presentan las propiedades adecuadas para ser utilizadas como capa ventana en una celda solar.

PERSPECTIVAS

- Utilizar las películas generadas con la nueva formulación, en una celda solar de películas delgadas semiconductoras en forma de capa ventana.
- Utilizar tratamiento térmico, con temperaturas mayores a los 150 ° C de manera gradual, para observar si a mayor temperatura se puedan dar una fase con mayor cristalinidad.
- Observar el comportamiento del crecimiento de las películas utilizando otras fuentes de iones hierro, como podrían ser el cloruro de hierro (II) o el cloruro de hierro (III).
- Hacer estudios más profundos sobre la formación de la película y velocidad de la formación de la película.

BIBLIOGRAFIA

1. Fromer, N. y M. Diallo, *Nanotechnology and clean energy: sustainable utilization and supply of critical materials*. Journal of Nanoparticle Research, 2013. **15**(11): p. 1-15.
2. Hodes, G., *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*. 2002: Taylor & Francis. Capitulo del 1 al 3 pag. 12- 146
3. Scragg, J.J., *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics: Synthesis and Characterisation by Electrochemical Methods*. Springer theses. 2011: Springer. pag viii 10
4. Petti, C.J., M.M. Hilali, y G. Prabhu, *10 - Thin Films in Photovoltaics*, in *Handbook of Thin Film Deposition (Third Edition)*, K. Seshan, Editor. 2012, William Andrew Publishing: Oxford. p. 313-359.
5. Romero Tous, M., *Energía solar fotovoltaica*. 2010, [Barcelona: Ceac.2009]
6. Parag, S.V. and P.D. Tara, *Thin Film Solar Cells Using Earth-Abundant Materials*. 2013.
7. Viñas, L.P. and J.C. Cardona, *Dispositivos electrónicos y fotónicos. Fundamentos*. e-politext. 2005: Universitat Politecnica de Catalunya. Iniciativa Digital Politecnica.
8. Fromer, N.A. y M.S. Diallo, *Nanotechnology and clean energy: sustainable utilization and supply of critical materials*. J Nanopart Res Journal of Nanoparticle Research : An Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology, 2013. **15**(11): p. 1-15.
9. Miller, E.L., et al., *Low-temperature reactively sputtered iron oxide for thin film devices*. Thin Solid Films, 2004. **466**(1-2): p. 307-313.
10. Ekwealor, A.B.C. y F.I. Ezema, *EFFECTS OF PRECURSOR CONCENTRATION ON THE OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF Fe₂O₃ THIN FILMS SYNTHESIZED IN A POLYMER MATRIX BY CHEMICAL BATH DEPOSITION*. Journal of Ovonic Research, 2013. **9**(2): p. 35-43.
11. Lin, Y.-F. and C.-Y. Chang, *Design of composite maghemite/hematite/carbon aerogel nanostructures with high performance for organic dye removal*. Separation and Purification Technology, 2015. **149**: p. 74-81.
12. Zhang, Z., M.F. Hossain, y T. Takahashi, *Self-assembled hematite (α -Fe₂O₃) nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of azo dye under simulated solar light irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **95**(3-4): p. 423-429.
13. Pal, B. and M. Sharon, *Preparation of iron oxide thin film by metal organic deposition from Fe(III)-acetylacetonate: a study of photocatalytic properties*. Thin Solid Films, 2000. **379**(1-2): p. 83-88.
14. Bemski, G. y P. Regional Scientific and Technological Development, *Semiconductores*. 1970, Washington, D.C.: Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Departamento de Asuntos Científicos, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos.
15. Pierret, R.F., *Semiconductor device fundamentals*. 1996, Reading, Mass.: Addison-Wesley. capitulo 1 pag 3- 34
16. Kasap, S.O., *Principles of electronic materials and devices*. 2006, Boston: McGraw-Hill. capitulo 5, pag 374-392
17. Chang, R., et al., *Química*. 2010, México: McGraw-Hill. capitulo 20 pag. 894- 896
18. Barrera, M.F., *Energía Solar: Electricidad Fotovoltaica*. Editorial Liber Factory. Capitulo 1 pag 3-20
19. Rayner-Canham, G., *Descriptive inorganic chemistry*. 1999, New York: W.H. Freeman. Capitulo 4 pag 64-69
20. Hamaguchi, C., *Basic semiconductor physics*. 2010.

21. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (Version 45)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2015. **23**(1): p. 1-9.
22. Fraas, L.M. y L.D. Partain, *Solar Cells and Their Applications*. Wiley Series in Microwave and Optical Engineering. 2010: Wiley. capítulo 1-3 pag 3-43.
23. Tarín, F.V., *Síntesis de Películas Delgadas de Sulfuro de Estaño (SnS) por Depósito Químico para su Aplicación en Celdas Solares.*, in *Ciencias Químico-Biológicas*. 2010, Universidad de Sonora: Hermosillo, Sonora. p. 81.
24. Guire, M.D., et al., *Chemical Bath Deposition*, in *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, T. Schneller, et al., Editors. 2013, Springer Vienna. p. 319-339.
25. Mane, R.S. y C.D. Lokhande, *Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films*. Materials Chemistry and Physics, 2000. **65**(1): p. 1-31.
26. Lie, M., H. Fjellvåg, and A. Kjekshus, *Growth of Fe₂O₃ thin films by atomic layer deposition*. Thin Solid Films, 2005. **488**(1-2): p. 74-81.
27. Schneller, T., *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*. 2013.
28. Pejova, B., et al., *Chemical solution method for fabrication of nanocrystalline iron(III) oxide thin films*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2000. **11**(5): p. 405-409.
29. Schimanke, G. and M. Martin, *In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite (γ -Fe₂O₃) to hematite (α -Fe₂O₃)*. Solid State Ionics, 2000. **136-137**: p. 1235-1240.
30. Lindgren, T., et al., *Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002. **71**(2): p. 231-243.
31. Skoog, D.A.A., et al., *Principios de análisis instrumental 5a Ed.* 2001: McGraw-Hill Interamericana de España S.L. capítulo 12- 14 paginas 291-347.
32. Atkins Peter William, J.L., *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. Tercera edición ed. 2006. capítulo 2 y 5 pag 52-86, 168-198
33. Armando, C.G.O., *Estudio del proceso de formación de películas delgadas de In₂S₃ por deposición química sobre polietilennaftalato usando espectroscopía de infrarrojo*, en *Departamento de Ciencias Químico-Biológicas*. 2007, Universidad de Sonora: Hermosillo, Sonora. p. 126.
34. Rubinson, K.A., et al., *Análisis instrumental*. 2001, Madrid: Prentice Hall. capítulo 8 y 9 pag 300-303, 399-436.
35. Briggs, D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp.* Surface and Interface Analysis, 1981. **3**(4): p. v-v.
36. Alan, C.L.M., "Crecimiento *in situ* de nanopartículas de In₂S₃ en una matriz de poli(3-hexiltiofeno)", en *Departamento de Investigación en Polímeros y materiales*. 2015, Universidad de Sonora: Hermosillo, Sonora. p. 88.
37. Wormald, J., *Métodos de difracción*. 1978: Reverté. capítulo 1-3 pag 1-23.
38. Zhou, W. and Z.L. Wang, *Scanning microscopy for nanotechnology techniques and applications*. 2007. capítulo 1 pag 1-9
39. Irwin, J.D., *The Industrial Electronics Handbook*. A CRC handbook. 1997: Taylor & Francis. capítulo 1 pag 5- 8
40. Pollock, D.D., *The Theory and Properties of Thermocouple Elements*. ASTM STP 492. 1971: American Society for Testing and Materials. capítulo 1 pag 15-17
41. M., L., *Studies on Chemical Bath Deposited Semiconducting Copper Selenide AND Iron Sulfide Thin Films Useful For Photovoltaic Applications*, en *Physics*. 2001 Cochin University of Science and Technology: Cochin India. p. 225

42. Feng, W. y D. Nansheng, *Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview*. Chemosphere Chemosphere, 2000. **41**(8): p. 1137-1147.
43. Matzapetakis, M., et al., *Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of the First Mononuclear, Water Soluble Iron–Citrate Complex, (NH₄)₅Fe(C₆H₄O₇)₂·2H₂O*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(50): p. 13266-13267.
44. Krishnamurti, G.S.R. y P.M. Huang, *Influence of citrate on the kinetics of Fe (II) oxidation and the formation of iron oxyhydroxides*. Clays Clay Miner, 1991. **39**: p. 28-34.
45. Kariper, A., et al., *Effect of pH on the physical properties of CdS thin films deposited by CBD*. Chalcogenide Lett. Chalcogenide Letters, 2012. **9**(1): p. 27-40.
46. Gupta, R.K., et al., *A novel method to synthesis magnetic thin film of iron oxide*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(27): p. 7529-7531.
47. Rodríguez-López, A., et al., *Electrochemical synthesis of magnetite and maghemite nanoparticles using dissymmetric potential pulses*. Journal of Nanoparticle Research, 2012. **14**(8): p. 1-9.
48. Ali, K., et al., *Preparation of superparamagnetic maghemite (γ-Fe₂O₃) nanoparticles by wet chemical route and investigation of their magnetic and dielectric properties*. Current Applied Physics, 2015. **15**(8): p. 925-929.
49. Babay, S., T. Mhiri, y M. Toumi, *Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite γ-Fe₂O₃ prepared by one-step coprecipitation route*. Journal of Molecular Structure, 2015. **1085**: p. 286-293.
50. Darezereshki, E., M. Ranjbar, y F. Bakhtiari, *One-step synthesis of maghemite (γ-Fe₂O₃) nano-particles by wet chemical method*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **502**(1): p. 257-260.
51. Jacobson, W.J., *Programa de formación continua en educación ambiental para profesores*. Programa Internacional de Educación Ambiental Unesco-Pnuma Series. 1996: Los Libros de la Catarata.
52. Yamashita, T. y P. Hayes, *Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials*. Applied Surface Science Applied Surface Science, 2008. **254**(8): p. 2441-2449.
53. Alexander V. Naumkin, A.K.-V., Stephen W. Gaarenstroom, y Cedric J. Powell, **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database**, en *September 15, 2012*. 2000, the Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) Material Measurement Laboratory (MML). United States of America.
54. McIntyre, N.S. y D.G. Zetaruk, *X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides*. Anal. Chem. Analytical Chemistry, 1977. **49**(11): p. 1521-1529.
55. Ingler, R., J.P. Baltrus, y S.U.M. Khan, *Photoresponse of p-Type Zinc-Doped Iron(III) Oxide Thin Films*. J. Am. Chem. Soc. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(33): p. 10238-10239.
56. Dousma, J. and P.L. de Bruyn, *Hydrolysis—precipitation studies of iron solutions: III. Application of growth models to the formation of colloidal αFeOOH from acid solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1979. **72**(2): p. 314-320.
57. Ernesto, R.A., *Formación de magnetita (Fe₃O₄) en medios acuosos y propiedades de la interfaz magnetita /solución*. 1984, Comisión Nacional de Energía Atómica, Dependiente de la presidencia de la Nación; Dirección de Investigación y desarrollo gerencia de investigaciones; Departamento Química de Reactores.: Buenos Aires, Argentina. p. 373.