

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE
ESTAÑO (SnS) EN UNA MATRIZ DE POLI(3-HEXILTIOFENO)(P3HT).”

Que para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta

Q.B.C JESUS LORENZO FUENTES RIOS

1942

Hermosillo, Sonora

Septiembre de 2017

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 **Maestro en Ciencia de Materiales**.

Dra. Mérida Sotelo Lerma
Presidenta

Dra. Teresa del Castillo Castro
Secretaria

Dra. Karen Lilina Ochoa Lara
Sinodal

Dra. Maria Elisa Martinez Barbosa
Sinodal suplente

Dra. Maria Elena Nicho Diaz
Sinodal externo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la **Universidad de Sonora** y **Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales** por haberme enriquecido con valores y conocimiento para poder superarme de manera personal.

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.

Agradezco también a los Doctores, **Dra. Karen Lilina Ochoa Lara, Dra Teresa del Castillo Castro, Dra. Maria Elisa Martinez Barbosa, Dra. Maria Elena Nicho Diaz, Dr Manuel Quevedo**, por sus observaciones y correcciones.

De igual 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 **M.C. Miguel Gil, M.C. Dagoberto Cabrera M.C. Diego Bouttier, Ing. Rudbel, Ing.Martin, Ing.Ruben** por el buen ambiente, compañerismo y por la ayuda en el Laboratorio.

A la **Dra Hailin Zhao Hu** del Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM) por el apoyo y los recursos proporcionados para la realización de las caracterizaciones del proyecto, así como la posibilidad de la estancia. También al **Dr. Omar Castelo** por recibirnos y apoyarnos durante todo el tiempo de la estancia. Así también a los compañeros a los **Dr. Asiel, Dr. Claudia, los M.I Jose Garcia, M.I Alejandro, M.I Paola, M.I Evelin, M.I Mateus, M.I Carlos, los Ing. Johar, Ing. Jaime y Ing. Alejandra**, por haber brindado su ayuda y amistad haciendo más amena la estancia en Instituto.

A la **M.C. María Luisa Ramón**, del IER-UNAM por la caracterización y análisis estructural de mi material de estudio por difracción de rayos X.

Al **Ing. Rogelio Morán Elvira** por las caracterizaciones de SEM de alta definición

Al **Ing. Roberto Mora Monroy** DIFUS, por la caracterización mediante espectroscopia foto electrónica (XPS)

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca que me fue otorgada.

Al CONACyT por financiamiento otorgado para el desarrollo de esta investigación, mediante el Proyecto SENER CeMIE_Sol 2013-02/N°27.

Al CONACyT por financiamiento otorgado para el desarrollo de esta investigación, mediante el Proyecto Problemas Nacionales 2015-01-1739.

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.

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

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. OBJETIVO.....	7
3. ANTECEDENTES	8
3.1 Semiconductores.....	8
3.1.1 Teoría de bandas	11
3.1.2 Sulfuro de estaño (II) (SnS)	13
3.1.3 Semiconductores orgánicos.	14
3.1.4 Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT).....	16
3.1.5 Celdas solares	18
3.2 Fundamentos de caracterización	20
3.2.1 Espectro electromagnético.....	20
3.2.2 Espectroscopia UV-Visible.....	23
3.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).	25
3.2.4 Difracción de Rayos X.	27
3.2.5 Microscopia Electrónica de Barrido.	30
3.2.6 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	31
3.2.7 Espectroscopia de Fotoluminiscencia	35
4. MATERIALES Y MÉTODOS	40
4.1 Materiales.....	40
4.2 Equipo.....	40
4.3 Método.....	40
4.3.1 Preparación de reactivos.....	40
4.3.2 Reacción Líquido-Gas	41
4.3.3 Síntesis de composito de P3HT/SnS.	42
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	46
5.1 P3HT/SnS Ex situ.....	46
5.1.1 Síntesis de nanopartículas.....	46
5.1.1.1 Espectroscopia Ultravioleta – Visible.....	47
5.1.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	48

5.1.1.3	Difracción de rayos-X	49
5.1.1.4	Caracterización de las partículas SnS por FTIR	51
5.1.1.5	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	54
5.1.2.-	Adición de P3HT a la solución de nanopartículas SnS/SnS ₂ en DCB	57
5.2	Caracterización de las propiedades del P3HT/SnS Ex situ y P3HT/SnS Insitu.	57
5.2.1	Espectros de Fotoluminiscencia de las muestras en solución.....	57
5.2.2	Espectroscopia Ultravioleta visible de muestras en películas.....	58
5.2.3	Fotorespuesta.....	62
5	CONCLUSIONES.....	66
6	PERSPECTIVAS	67
7	BIBLIOGRAFÍA	68
8	ANEXOS	71

Lista de Figuras

Figura 1.- a) absorción de un fotón y b) generación de un electrón libre y un hueco	10
Figura 2.- a) semiconductor tipo-n y b) semiconductor tipo-p.....	11
Figura 3.- a) orbitales $2s^1$ del Li, b) generación de los orbitales moleculares y c) representación de la generación de bandas.	12
Figura 4.- Diferencia de bandas de energía prohibidas en los materiales ¹⁹	12
Figura 5.- Transiciones de una molécula orgánica.....	14
Figura 6.- Diferencia entre las transiciones de un semiconductor orgánico e inorgánico.....	15
Figura 7.- Molécula tiofeno y sistema de electrones pi deslocalizados	16
Figura 8.- a) distribución de los carbonos de tiofeneo, b) sustitución de un grupo alquilo en el carbono 3 y c) configuraciones de polimerización.....	17
Figura 9.- Rutas de síntesis de P3HT RR; 1) McCullough y 2) Reike	18
Figura 10.- Movimiento ondulatorio ³³	21
Figura 11.- Espectro electromagnético ³³	22
Figura 12.- Proceso de absorción de un fotón.....	24
Figura 13.- Representación de los fenómenos de Reflexión, Absorción y Transmitancia.....	24
Figura 14.- Esquema de un electrón emitido con la energía cinética del fotón.	26
Figura 15.- Representación de la formación de un fotoelectrón y un electrón Auger. ³⁷	27

Figura 16.- Interacciones destructivas (a) y constructivas (b) entre rayos-X dependiendo de las estructuras del material.....	29
Figura 17- Difracción producida por un cristal	29
Figura 18.- Diversas señales producida por el rayo de electrones que inciden en el sólido. ³⁹	31
Figura 19.- Diferentes tipos de movimiento en la molécula. ³⁵	33
Figura 20.- La técnica de espectroscopia por reflexión interna. ³⁵	35
Figura 21.- Fenómenos de absorción y emisión.....	35
Figura 22.- Formación de estados singletes y tripletes	36
Figura 23.- Diagrama de Jablonski, representa los estados energéticos para fluorescencia y fosforescencia ⁴³	37
Figura 24.- Representación de las transiciones electrónicas de una molécula ⁴³ . 39	
Figura 25.- Esquema del sistema utilizado para la reacción Liquido-Gas.	41
Figura 26.- Método Ex situ para la generación de nanocomposito.....	44
Figura 27.- Método In situ para la generación de nanocomposito.....	45
Figura 28.- a) Espectro de absorbancia de la muestra RxA b) Espectro de absorbancia de la muestra RxB.	47
Figura 29 .- a y b) Imágenes de SEM a100k X y 300kX de las nanopartículas de la muestra RxA y c y d) imágenes de SEM a100k X y 300kX de las nanopartículas de la muestra RxB.....	49
Figura 30.-Difractograma de las nanopartículas de SnS de la muestra RxA depositadas en vidrio.	50
Figura 31.- Difractograma de las nanopartículas de SnS de la muestra RxB depositadas en vidrio.	51

Figura 32.- Esquematización de la interacción del grupo carboxilo con el Sn del SnS	52
Figura 33.- Espectro de FTIR por ATR de los polvos de RxB.	53
Figura 34.- Espectros de XPS C 1s, O 1s, Sn 3d $5/2$ y 3d $3/2$, y S 2 p $3/2$ y 2 p $1/2$	55
Figura 35.- Esquematización de la nanopartícula generada	56
Figura 36.- solución de P3HT/SnS por método Ex situ.	57
Figura 37.- Espectros de fotoluminiscencia del P3HT y los compositos generados por los métodos Ex situ e in situ.....	58
Figura 38.- a) Películas delgadas de P3HT y P3HT/SnS Ex situ depositadas por spin coating en forma dinámica y b) películas delgadas de P3HT/SnS <i>In situ</i> depositadas por diferentes métodos de spin coating.	59
Figura 39.- Espectro de reflectancia de las películas P3HT, P3HT/SnS <i>Ex situ</i> , P3HT/SnS <i>In situ</i> y vidrio.....	61
Figura 40.-Espectro de transmitancia de las películas P3HT, P3HT/SnS <i>Ex situ</i> , P3HT/SnS <i>In situ</i> y vidrio.....	61
Figura 41.- Esquema de las mediciones para la determinación de la resistencia.	63
Figura 42.- Comparación de la conductividad entre el P3HT, P3HT/SnS <i>In Situ</i> y P3HT/SnS <i>Ex Situ</i>	64
Figura 43.- Espectros de Fotorespuesta del P3HT, P3HT/SnS <i>In situ</i> y P3HT/SnS <i>Ex situ</i>	64

Lista de Tablas

Tabla 1.- Elementos utilizados como componentes en semiconductores compuestos. Los números en las columnas representan los números de electrones de valencia más comunes.....	9
Tabla 2.- Tipos de semiconductores compuestos más comunes.....	9
Tabla 3.- Parámetros establecidos para la síntesis de nano partículas de SnS....	46
Tabla 4.- Variación indirecta de la concentración de H ₂ S.....	47
Tabla 5.- Valores obtenidos de XPS	54
Tabla 6.- Parámetros de deposición de películas delgadas por métodos de spin coating.....	59
Tabla 7.- Espesores de las películas delgadas depositadas en vidrio	60
Tabla 8.- Conductividad en obscuridad, conductividad bajo iluminación, y fotorespuesta de P3HT, P3HT/SnS <i>In Situ</i> y P3HT/SnS <i>Ex situ</i>	63

RESUMEN

Este trabajo de tesis se enfocó en la síntesis de nanopartículas de sulfuro de estaño (SnS) sobre una matriz polimérica de poli (3-hexiltiofeno) (P3HT), para formar el composito P3HT/SnS, con el fin de utilizar este material como capa activa en una celda solar híbrida. La parte polimérica actúa como un material donador de electrones, mientras que el SnS mejora las propiedades ópticas del P3HT incrementando el rango de absorción, además de actuar como un material aceptor de electrones. Las propiedades del P3HT/SnS, dependen principalmente de la interacción y dispersión de las nanopartículas de SnS en la matriz polimérica. Es por esto que se decidió utilizar el método de reacción Líquido-Gas, debido a que se pueden obtener nanopartículas de sulfuros metálicos en solventes orgánicos, mediante la reacción de una solución con la sal precursora y el ácido sulfhídrico (H₂S) gaseoso. Para incrementar la interacción entre las nanopartículas de SnS y P3HT, se decidió realizar la síntesis en diclorobenceno, ya que este solvente es el que se utiliza mayormente para disolver el P3HT.

La obtención del P3HT/SnS se realizó por medio de dos rutas: en la primera se sintetizaron las nanopartículas de SnS y posteriormente se adicionó P3HT a la solución de nanopartículas SnS (*Ex situ*). Por otro lado, se sintetizaron las nanopartículas de SnS en presencia de P3HT (*In situ*). El estudio se enfocó en la generación del P3HT/SnS sintetizado por el método *Ex situ*. Sin embargo, se estudió el P3HT/SnS obtenido por *In situ*, aunque solamente sus propiedades ópticas y eléctricas.

Las nanopartículas de SnS obtenidas mediante *Ex situ* tienen la capacidad de mantenerse suspendidas en diclorobenceno (DCB). Se determinó la composición química mediante espectroscopia infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (XPS), estos mostraron la presencia de SnS/SnS₂. Se determinó la energía de banda prohibida por espectroscopia ultravioleta-visible, obteniendo un E_g de 1.3 eV. Mediante difracción de rayos-X (DRX) se determinó que las nanopartículas tienen una estructura

ortorrómbica. La morfología del SnS/SnS₂ fue observada mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) la cual mostró la formación de nanopartículas y nanobarras.

Además, se analizaron las propiedades ópticas y eléctricas de los P3HT/SnS generados tanto por el método *Ex situ* e *In situ*, mediante fotoluminiscencia, espectroscopia ultravioleta-visible y foto respuesta. El P3HT/SnS generado por *Ex situ* muestra en fotoluminiscencia, un efecto de apagamiento de señal (quenching), esto es indicativo de una interacción entre las nanopartículas SnS y el P3HT. Los espectros de absorbancia, transmitancia y reflectancia muestran la presencia del borde de absorción del SnS, además del P3HT. Mediante fotorespuesta se observa una disminución en la conductividad del composito, y en contraste, un número de portadores de cargas.

ABSTRACT

This work is centered in the synthesis of tin sulfide (SnS) nanoparticles on a polymeric matrix of Poly (3-Hexylthiophene) (P3HT), for the hybrid solar cell. The polymeric part acts as an electron donor material, while the SnS enhances the optical properties of the P3HT increasing the absorption range, as well as acting as an electron acceptor material.

The properties of the P3HT/SnS, mainly depend on the interaction and dispersion of the SnS nanoparticles in the polymeric matrix. This is the reason for using the Liquid-Gas reaction method because it has the advantage of obtaining metallic sulfide nanoparticles in organic solvents, through the reaction of a solution with the precursor salt and gaseous hydrogen sulfide (H₂S). In order to increase the interaction between the SnS and P3HT nanoparticles, it was decided to use dichlorobenzene as solvent to carry the synthesis, because this solvent has been mainly used for dissolving the P3HT.

The preparation of P3HT/SnS composite was performed by means of two routes: in the first one, SnS nanoparticles are synthesized and afterwards P3HT is added to the SnS nanoparticles solution (*Ex Situ*). On the other hand, SnS nanoparticles are synthesized in presence of P3HT (*In situ*). The study was centered in the generation of P3HT/SnS synthesized *Ex situ*. However, the P3HT/Sns obtained *by In situ* was also studied, but only its optical and electrical properties.

The SnS nanoparticles by *Ex Situ* have the ability of keeping themselves suspended in dichlorobenzene (DCB). The chemical composition was determined by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), these showed the presence of SnS/SnS₂. The band gap was determined by Ultraviolet-Visible spectroscopy, obtaining an E_g of 1.3 eV. Through X-ray diffraction (XRD) it was determined that the nanoparticles have an orthorhombic structure. The structure of the SnS/SnS₂ was observed by scanning electron microscopy in which the formation of nanoparticles and nanorods is observed.

The optical and electrical properties of the generated P3HT/SnS through the *Ex situ* as well as the *In situ* method were analyzed by means of photoluminescence, Ultraviolet-Visible spectroscopy and photoresponse. The P3HT/SnS generated by *Ex situ* shows a quenching effect in the photoluminescence, this indicates an interaction between the SnS nanoparticles and the P3HT. The absorbance, transmittance and reflectance spectra show the presence of the absorption edge of the SnS, as well as the P3HT. P3HT/SnS *Ex situ* shows a better photo response than P3HT/SnS *In situ*.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, uno de los problemas más grandes a nivel mundial es el aumento en el exceso de consumo eléctrico, el cual deriva en problemas ambientales. Debido a esto, se ha incrementado la investigación de fuentes alternativas de energías renovables que permitan un desarrollo sustentable ^{1,2}. La energía solar es la fuente de energía renovable más prometedora, estimando un promedio de intensidad de 900 W/m^2 sobre la superficie terrestre²⁻⁴.

Es por esto que en la actualidad hay un gran interés por parte de la comunidad científica en el estudio y fabricación de dispositivos capaces de convertir la energía solar en eléctrica, como son los dispositivos fotovoltaicos. Sin embargo, los materiales y procesos de obtención hacen que el costo de la fabricación de estos dispositivos sea elevado, debido a la utilización de materiales poco abundantes como sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de indio, (In_2S_3), tóxicos como el sulfuro de plomo (PbS), etc. Así como la utilización de procesos de fabricación que requieren alto consumo energético. Esto se traduce en alto costos en la fabricación, como el caso del silicio cristalino.

Por esta razón la comunidad científica se ha centrado en la búsqueda de materiales que presentan las propiedades necesarias para su uso en estos dispositivos fotovoltaicos, los cuales sean abundantes y más eco-amigables, obteniendo así materiales semiconductores como el sulfuro de hierro (FeS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), sulfuros de estaños (SnS_x ; $x=1,2$), los cuales son abundantes y ecoamigables. El monosulfuro de estaño (SnS), se destaca por tener propiedades óptimas para su uso en dispositivos como celdas tanto inorgánicas como híbridas, detectores de infrarrojo y otros dispositivos, y con ello remplazar materiales como PbS, CdTe, CdSe⁵⁻⁸. Otra de las ventajas que se tiene al trabajar con SnS es que pueden generar diferentes morfologías y estructuras cristalinas de SnS mediante métodos sencillos ⁹.

De igual manera hoy existen compuestos orgánicos, que presentan propiedades semiconductoras capaces de ser utilizadas en celdas solares, donde se destacan los polímeros conjugados, los cuales presentan un alto coeficiente de absorción con la ventaja de modular sus propiedades eléctricas y ópticas mediante cambios químicos estructurales, a través de química orgánica avanzada, además de la capacidad de fabricar dispositivos eléctricos flexibles¹⁰. El poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) es un polímero conductor, donde su monómero está compuesto por un anillo heterocíclico de cuatro carbonos y un azufre, este presenta un grupo hexil en el carbono 3, el cual tiene el papel de aumentar la solubilidad en solventes orgánicos, es conocido que el P3HT es ampliamente utilizado en dispositivos fotovoltaicos, tanto celdas solares orgánicas como híbridas ¹¹.

En el presente trabajo se preparó un material compuesto de P3HT/SnS, donde la parte polimérica actúa como un material donador de electrones, mientras que el SnS se comporta como material aceptor de electrones. Las propiedades del P3HT/SnS, dependen principalmente de la interacción entre las nanopartículas de SnS y el P3HT, es por esto que es necesaria una buena dispersión de las nanopartículas de SnS por toda la matriz del P3HT. Con el fin de incrementar la interacción entre las nanopartículas de SnS y P3HT, se decidió sintetizar las nanopartículas en diclorobenceno (DCB), ya que el DCB es el solvente más utilizado para disolver el P3HT.

La mayoría de las fuentes del ión azufre comúnmente utilizadas no son capaces de ser disueltas, por esta razón se decidió utilizar el método de reacción Líquido-Gas utilizado por Cota et al ¹², el cual consiste en una reacción entre la sal precursora del metal (disuelta en un solvente orgánico), y el gas del ácido sulfhídrico (H₂S), donde el H₂S gaseoso es generado por una reacción.

2. OBJETIVO

General

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de SnS mediante una técnica de Líquido-Gas en una matriz de P3HT.

Particulares

1. Establecer los parámetros de reacción necesarios para la generación del P3HT/SnS.
2. Sintetizar mediante una reacción Líquido-Gas el material P3HT/SnS *Ex situ* e *In situ*.
3. Determinar la composición química mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), e Infrarrojo.
4. Realizar caracterizaciones ópticas mediante UV-Vis y Fluorescencia.
5. Observar la Morfología del material mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
6. Observar las propiedades eléctricas mediante Fotorespuesta.
7. Realizar caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X (XRD).

3. ANTECEDENTES

3.1 Semiconductores

Los materiales sólidos pueden clasificarse en tres grupos, dependiendo del grado de resistividad eléctrica en aislantes, semiconductores y conductores (metálicos). A temperatura ambiente los aislantes presentan una mayor resistividad (entre los 10^{14} - 10^{22} $\Omega\cdot\text{cm}$), los conductores por lo contrario presentan una resistividad muy baja (10^{-6} - 10^{-4} $\Omega\cdot\text{cm}$), entre estos dos grupos se hallan los semiconductores cuya resistividad se encuentra entre los 10^{-2} - 10^9 $\Omega\cdot\text{cm}$ ¹³. Un semiconductor puede definirse como un material que en presencia de un factor externo (absorción de luz, presión, temperatura, etc.), éste puede aumentar o disminuir su conductividad eléctrica, haciendo que tenga un comportamiento como aislante o conductor ^{14, 15}. Las primeras investigaciones y aplicaciones de los semiconductores surgieron al final del siglo XIX, no fue 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 ¹⁶.

Los semiconductores al ser materiales sólidos pueden presentar un arreglo espacial en sus átomos, cuando este arreglo presenta una periodicidad durante todo el material en las tres direcciones espaciales se le denomina semiconductor cristalino, mientras que al semiconductor que no presenta tal periodicidad se le denomina amorfo. La cristalinidad de un semiconductor es muy importante, ya que gran parte de sus propiedades, tanto ópticas como eléctricas depende de ella ^{14, 17}.

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. Aún así, existen compuestos sólidos que pueden presentar propiedades semiconductoras, estos compuestos pueden estar formados de dos o más

elementos de diferentes grupos de la tabla periódica (Tabla 1). En la Tabla 2 se pueden observar los semiconductores compuestos más utilizados.

Tabla 1.- Elementos utilizados como componentes en semiconductores compuestos. Los números en las columnas representan los números de electrones de valencia más comunes¹⁶.

I	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
	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	

Tabla 2.- Tipos de semiconductores más comunes¹⁶.

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	$Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_{1-x}P_x$, $Hg_{1-x}Cd_xTe$, $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$

Un **Semiconductor intrínseco** es aquel que presenta un alto grado de pureza, puede ser tanto cristalino como amorfo, donde a temperaturas cercanas al cero absoluto no conduce la electricidad. Ejemplo de ello es el silicio cristalino, en esta forma el silicio (Si) se encuentra unido perfectamente con otros cuatro átomos de Si por enlaces covalentes. Si el material absorbe la energía suficiente se liberará un electrón del enlace Si-Si, este electrón se moverá a través de 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 éste obtiene una carga contraria a la del electrón (Figura 1)^{14, 16, 17}.

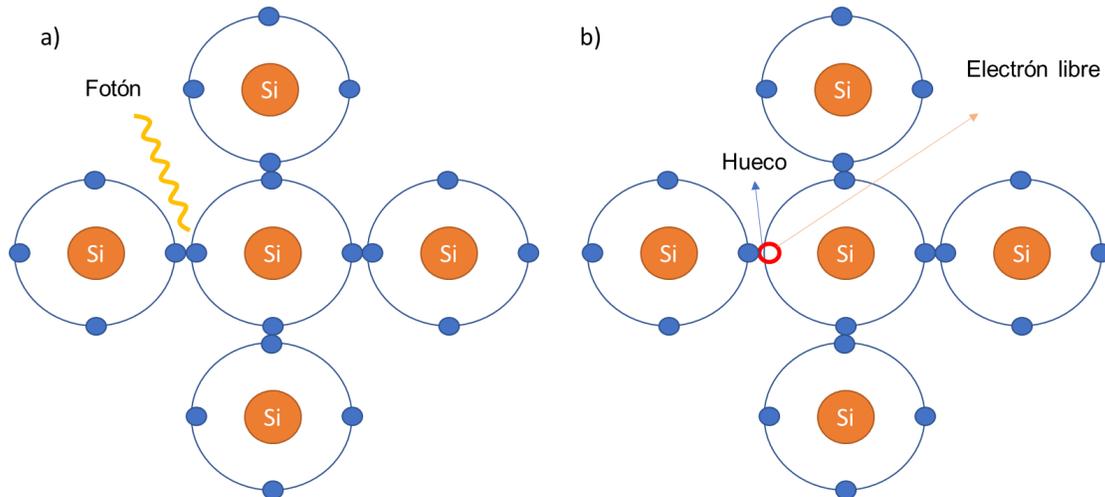


Figura 1.- a) absorción de un fotón y b) generación de un electrón libre y un hueco

Es muy común que a los semiconductores se les agreguen impurezas para poder mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas, estas impurezas por lo general no exceden el 5% en comparación del componente principal, a estos semiconductores se les denomina **semiconductores extrínsecos**. Al agregar impurezas de elementos pentavalentes, se genera un exceso de electrones, dando por resultado una impureza donadora. Los semiconductores que contienen esas impurezas donadoras son denominados **semiconductores tipo-n** (negativo por la carga del electrón “extra”) (Figura 2a). Mientras que al agregar elementos trivalentes se generan excesos de huecos en el material, este tipo de impurezas son llamadas aceptoras, y reciben el nombre de **semiconductores tipo-p** (positivos debido a la deficiencia de electrones en comparación del componente principal, lo cual genera “huecos”) (Figura 2b)^{16, 18}.

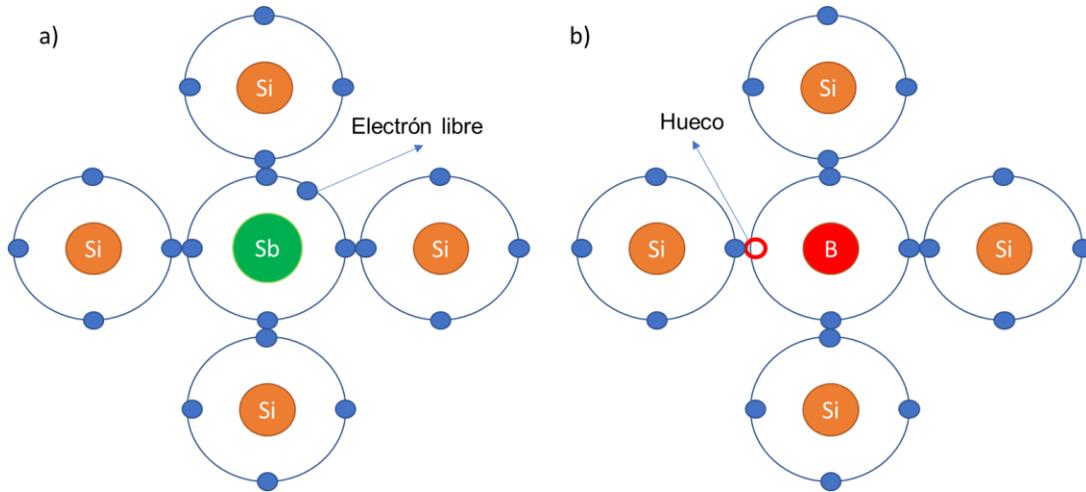


Figura 2.- a) semiconductor tipo-*n* y b) semiconductor tipo-*p*¹⁸

3.1.1 Teoría de bandas

Los materiales sólidos presentan una mejor distribución espacial de sus átomos, debido a que sus enlaces los mantienen fijos y ocupando un menor volumen, en comparación de los materiales gaseosos y líquidos. Debido a esto, en los materiales sólidos hay una mayor interacción entre los átomos del mismo material. Si tomamos el elemento litio (Li) como ejemplo, podemos observar que el electrón de valencia del Li se encuentra en el orbital $2s^1$ (Figura 3a), cuando éste interacciona con otros átomos de Li se generan orbitales moleculares, tanto enlazantes σ así como anti enlazantes σ^* (Figura 3b). Las interacciones de N átomos Li en un cristal, generan N estados electrónicos (tanto enlazantes como anti enlazantes), los cuales son muy próximos entre sí, al grado que pueden ser considerados como una sola banda (Figura 3c) ^{19, 20}.

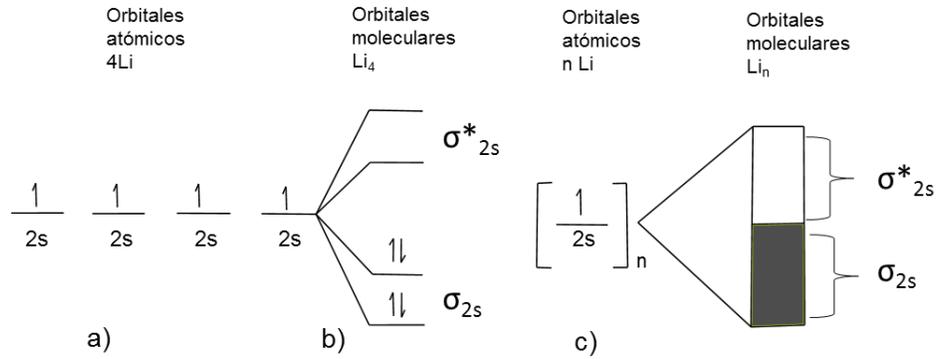


Figura 3.- a) orbitales $2s^1$ del Li, b) generación de los orbitales moleculares y c) representación de la generación de bandas²⁰.

La banda que contienen los electrones de valencia es denominada Banda de Valencia (BV), mientras que la banda vacía inmediatamente superior en energía a la BV se denomina Banda de Conducción (BC). Entre ambas bandas existe una zona energética donde las transiciones electrónicas no son posibles y ésta es denominada Banda prohibida, la cual tiene una energía resultante de la diferencia entre la BC y la BV (Energía prohibida). Los materiales semiconductores tienen una energía de banda prohibida entre los 0.3 eV- 3 eV (Figura 4).

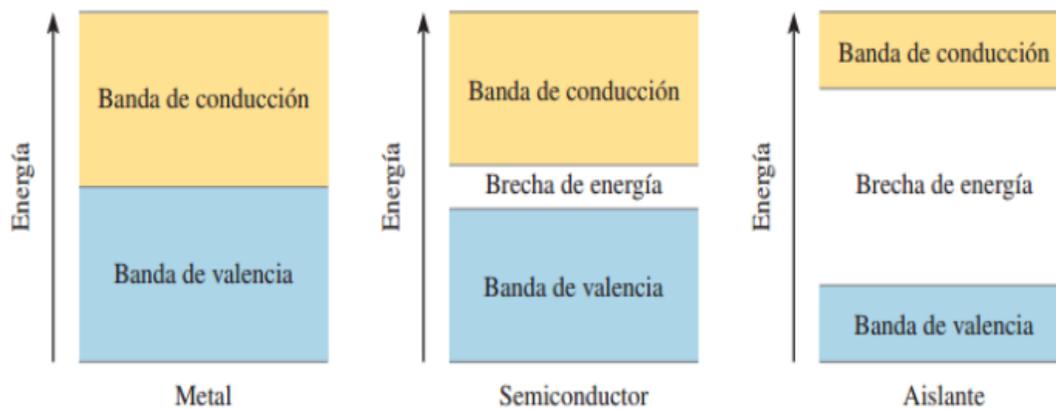


Figura 4.- Diferencia de bandas de energía prohibidas en los materiales¹⁹.

3.1.2 Sulfuro de estaño (II) (SnS)

El sulfuro de estaño (II) es un semiconductor binario IV-VI, el cual está compuesto por elementos abundantes en la corteza terrestre, es un material con baja toxicidad y es amigable con el medio ambiente ^{5, 8}. Diversos estudios realizados al SnS nos indican que éste material tiene el potencial de ser utilizado como una capa absorbidora en una celda solar, donde se estima una eficiencia calculada de hasta el 24%, pudiendo reemplazar a materiales como el PbS, CdSe, CdTe, CIGS, entre otros, además de poder ser utilizado como precursor para materiales como la kesterita (CZTS,Se)²¹.

El SnS presenta un alto coeficiente de absorción mayor a 10^{-4} cm^{-1} , una energía de banda prohibida directa entre 1.2-1.5 eV y una energía de banda prohibida indirecta de 1.1 eV. La fase más estable del sulfuro de estaño es la α -SnS, ésta presenta una estructura cristalina ortorrómbica similar a una estructura distorsionada de NaCl. Esta distorsión es debida a los pares solitarios de electrones del $5s^2$ en átomo de estaño, el cual se repelen entre sí, causando que el material obtenga una estructura en capas, además de otorgarle un comportamiento anisotrópico.

El tipo de conductividad del SnS va a estar dada por la formación de las vacancias de estaño (V_{Sn}) o de azufre (V_{S}), también hay que recordar que el estaño puede presentar dos estados de oxidación: el estaño II (Sn^{2+}) y estaño IV (Sn^{4+}). Originalmente el SnS es semiconductor nativo tipo- p , esto es debido al defecto provocado por las V_{Sn} las cuales son superiores a las de V_{S} . Lo produce que el SnS obtenga un estado aceptor y consecuentemente una conductividad nativa tipo- p . Aún así, una deficiencia de azufre hace que los excesos de los átomos de Sn encuentren nuevas localizaciones en la red como en los límites del grano, sitios intersticiales (Sn_i) o antisitio sulfuro (Sn_s). Estos tipos de movimiento pueden generar que el Sn se relaje y pase a un estado similar al Sn (IV) ocasionando un exceso de electrones y con ello un estado donador convirtiéndolo en un material tipo n^{22} .

Existen diferentes formas de sintetizar SnS: depósito en baño químico, hidrotermal, evaporación, depósitos electroquímicos, depósito químico por vapor, rocío pirolítico, entre otros. Gracias a que puede ser sintetizado por varios métodos el SnS se puede obtener en forma de película, así como en nano partículas, además de una gran gama de morfologías que van desde nanovarillas, nanoesferas, hasta la estructura más reportada las nanohojuelas.

3.1.3 Semiconductores orgánicos.

Existen moléculas orgánicas que pueden presentar propiedades semiconductoras, éstas pueden ser clasificadas en dos grupos: en moléculas de bajo peso molecular y polímeros. Ambos materiales tienen en común un sistema de electrones π ^{23,24}. Los estados de transiciones más bajas en las moléculas orgánicas son las transiciones π - π^* (Figura 5), las cuales tienen una energía de banda prohibida típica entre los 1.5 eV -3 eV, dando lugar a absorción y emisiones en el rango del espectro visible. Las propiedades eléctricas del material dependerán de factores como la longitud de la conjugación, la presencia de donantes de electrones o grupos funcionales¹⁰.

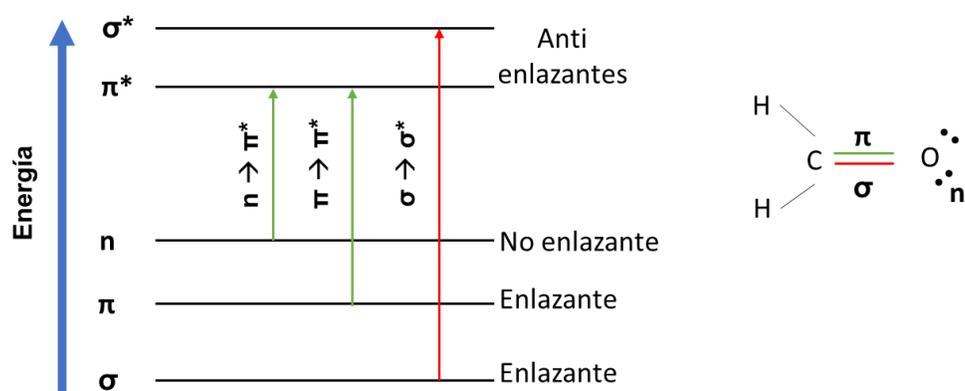


Figura 5.- Transiciones de una molécula orgánica²⁵.

En el caso de los semiconductores inorgánicos, la energía necesaria para liberar un electrón de la banda de valencia al vacío está denotado como el potencial

de ionización. Mientras que la afinidad del electrón es denotada como la energía ganada cuando un electrón es transferido del nivel de vacío, hasta el borde de la banda de conducción.

En los semiconductores orgánicos, el electrón es liberado desde el orbital molecular de más alta energía ocupado (HOMO), hacia el vacío donde la energía involucrada puede ser estimada con base en los potenciales electroquímicos de oxidación de las moléculas, utilizando la relación:

$$E_{\text{HOMO}} \approx E_{\text{NHE}} - V_{\text{OX}} \text{ cuando } E_{\text{NHE}} \quad \text{Ec. 1.0}$$

E_{NHE} energía del electrodo hidrógeno normal es -4.5 V vs Vacío.

De manera similar, la afinidad electrónica puede ser estimada mediante el potencial de reducción de las moléculas utilizando

$$E_{\text{LUMO}} \approx E_{\text{NHE}} - V_{\text{Red}}, \quad \text{Ec 1.1}$$

donde la diferencia de energía corresponde a la banda prohibida óptica del material (Figura 6) ²⁵.

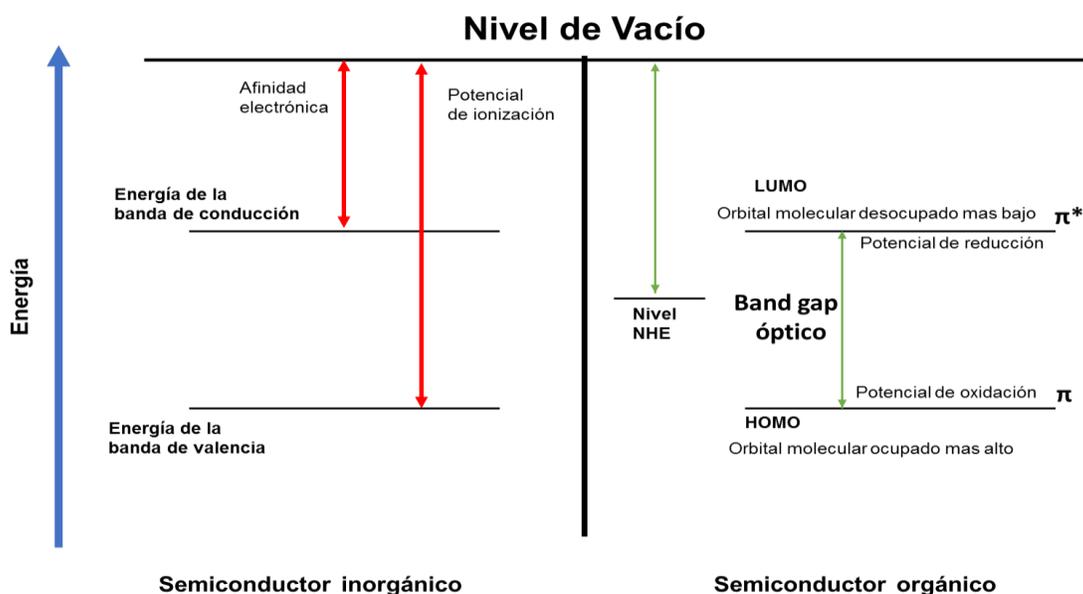


Figura 6.- Diferencia entre las transiciones de un semiconductor orgánico e inorgánico.

3.1.4 Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT)

Los tiofenos son estructuras heterocíclicas, las cuales están compuestas de cuatro átomos de carbonos y un átomo de azufre. Éstos generan un sistema de electrones pi deslocalizados gracias a los electrones libres del azufre (Figura 7). Es debido a ello que el tiofeno es estable gracias a la energía de resonancia^{11, 25}. La formación de polímeros basado en tiofenos (poli tiofenos; PT) ha sido estudiada gracias a sus propiedades ópticas y eléctricas, además de su gran estabilidad. Sin embargo, su insolubilidad en la gran mayoría de los solventes hace que el uso de los PT sea limitado.

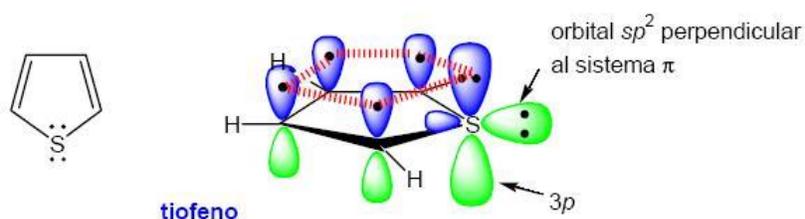


Figura 7.- Molécula tiofeno y sistema de electrones pi deslocalizados²⁶.

Al adicionar un grupo alquilo u otras cadenas laterales al esqueleto del polímero, se genera un polialquiltiofenos (PAT), esta adición aumenta la solubilidad del polímero en solventes orgánicos, además de ayudar en un crecimiento preferencial, el cual ocasiona un mejor ordenamiento del polímero²⁶. Generalmente los sustituyentes son adicionados en el carbono 3 del anillo (Poli 3-alquiltiofeno; P3AT)(Figura 8b). Esta adición hace que en la polimerización se generen tres diferentes configuraciones entre los tiofenos, los cuales son cabeza-cola (HT), cola-cola (TT) y cabeza-cabeza (HH) (Figura 8c)²⁷.

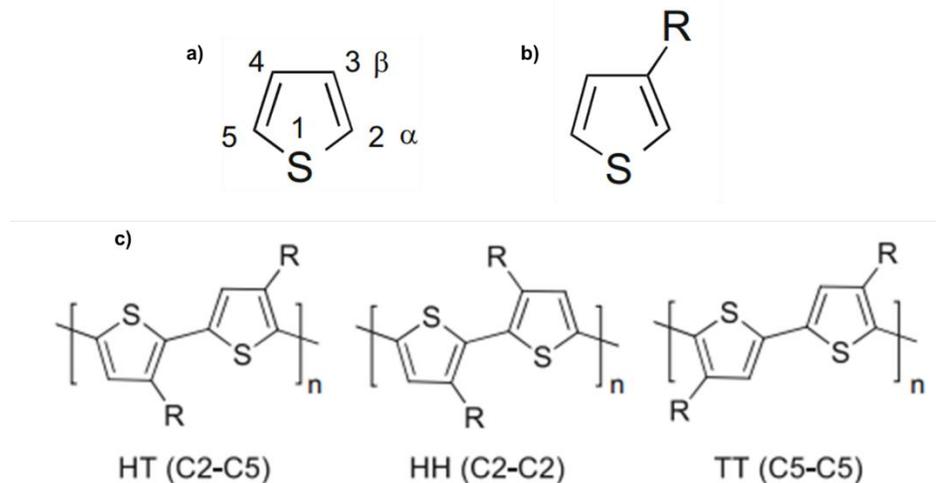


Figura 8.- a) distribución de los carbonos de tiofeno, b) sustitución de un grupo alquilo en el carbono 3 y c) configuraciones de polimerización.

Dentro de los P3AT conocidos, el Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) es el mayormente estudiado, debido a que presenta un mejor desempeño cuando es utilizado en las celdas solares. La adición del grupo hexil genera un mejor reordenamiento ocasionando un mejor empaquetamiento, mientras que la adición de un grupo alquilo de cadena más larga ocasionaría un impedimento estérico. Cuando la polimerización del P3HT es dada mediante una configuración HT-HT, se presencia la generación de una regioregularidad (RR) en el polímero, por el contrario, un acoplamiento TT-TT o HH genera un polímero regioaleatorio (RA). La configuración (RR o RA) en la cual el polímero se sintetice es muy importante, ya que según cálculos la RA en el P3HT impacta en la conjugación, debido a que los acoplamientos de cabeza a cabeza destruyen su conjugación e inhiben movilidad de la carga dentro de la cadena, lo cual no permiten un traslape de los orbitales p¹¹.

Por otro lado, la regioregularidad del P3HT genera una estructura de apilamiento de láminas que está separadas por las cadenas laterales, ésta estructura es la que confiere las características del polímero, como son: conductividad, movilidad del portador de carga y transporte. El P3HT altamente regioregular no se reportó hasta la década de 1990 por McCullough²⁸ y Reike²⁹ (Figura 9), donde se reportaron porcentaje de síntesis con una RR de 99% y 98,5%

HT-HT, respectivamente. La conductividad de estos P3HT altamente regioregulares eran de 1000 s/cm, en comparación con sólo 1-0.1 s/cm obtenidos para P3HT con un regioregularidad baja (58- 70% HT)²⁶.

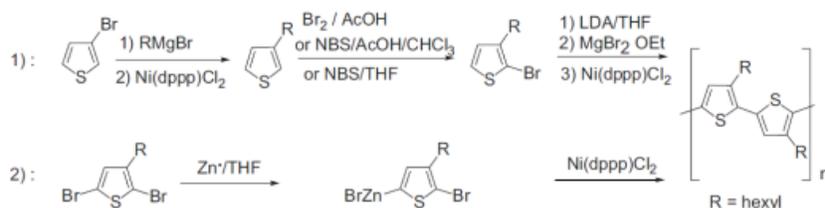


Figura 9.- Rutas de síntesis de P3HT RR; 1) McCullough y 2) Reike ¹¹.

3.1.5 Celdas solares

La energía solar es una de las alternativas más prometedoras para satisfacer el consumo energético que en la actualidad se presenta en la sociedad, esto es debido a que además de ser una fuente de energía eco-amigable que podría reducir la producción de CO₂, es casi ilimitada. En la actualidad el uso de las celdas solares está limitado para un gran sector industrial y social privado, gran parte de esto debido a sus grandes costos ocasionados por su fabricación¹⁸.

A pesar de que, su estudio y fabricación empezaron en el siglo XIX por Edmund Becquerel, no fue hasta los 1950 y 1960 donde durante la carrera aeroespacial la fabricación e investigación de las celdas solares aumentó, ya que fueron utilizadas en módulos espaciales y satélites. Durante ese tiempo se diseñaron un gran número de celdas solares basadas en compuesto de películas inorgánicas delgadas como GaAs y InP, Si-amorfo, CdTe, y CuInGaSe₂ (CIGS)^{18, 30, 31}. Más adelante, a principio de los 1990, con el uso de compuesto orgánicos semiconductores se presentaron los primeros modelos de celdas solares orgánicas e híbridas, generando así la promesa de celdas solares más baratas y flexibles.

Una celda solar es un dispositivo capaz de convertir la energía lumínica procedente del sol en energía eléctrica. Como se mencionó anteriormente, dependiendo de los componentes de la celda ésta puede ser clasificada como una

celda inorgánica u orgánica. Ambas celdas solares tienen dos cosas en común, la primera es la capacidad de poder absorber fotones (proveniente de la luz solar) y con ello poder generar un efecto fotovoltaico, y la otra es la unión de un material semiconductor tipo-*n* y tipo-*p* denominado unión n-p, donde se lleva la conversión de la energía¹⁸.

El proceso de conversión puede ser definido por los siguientes pasos, (1) la foto excitación, el cual es la absorción de fotones; (2) la generación de los transportadores de cargas (excitón); (3) la separación del excitón antes del proceso de recombinación y (4) La recolección y transporte de las cargas alrededor de un circuito.

La gran diferencia entre las celdas solares orgánicas y las inorgánicas está relacionada con el mecanismo de la generación de los portadores de cargas. En las Inorgánicas, la absorción de la luz resulta en la formación directa de los portadores de cargas, eso significa que las cargas son creadas a través del bulto del semiconductor. En los materiales orgánicos, la absorción de la luz resulta en la producción de un estado excitado móvil, más que en la generación de cargas libres, esto es debido a dos razones³²:

1.- La constante dieléctrica de los materiales orgánicos es usualmente más baja comparada a los semiconductores inorgánicos, esto crea un pozo potencial de atracción Coulómbica alrededor de las cargas.

2.- En los materiales moleculares las interacciones no covalentes electrónicas entre las moléculas son débiles, en comparación con las fuertes interacciones electrónicas interatómicas de los enlaces covalentes de los semiconductores inorgánicos como el silicio.

Por estas dos razones, la función de onda del electrón está espacialmente restringida por un pozo de potencial inducido por su contra parte positivo.

La principal ventaja de los materiales orgánicos es la capacidad de producir dispositivos fotovoltaicos utilizando técnicas en fase de solución, tales como

impresión por chorro de tinta o varias técnicas de rollo a rollo, que podría conducir costos de fabricación muy bajos y de alto rendimiento

En las celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas, se combinan polímeros orgánicos y nanopartículas inorgánicas, con la intención de incorporar las ventajas asociadas con ambos grupos de materiales. El material aceptor de electrones inorgánico puede proporcionar ventajas adicionales para el sistema, manteniendo un proceso de bajo costo. Ya que los materiales aceptores inorgánicos son más estables con el medio ambiente que los materiales orgánicos, y la foto generación de portadores de carga se puede lograr por excitones absorbidos en el material inorgánico³².

3.2 Fundamentos de caracterización

3.2.1 Espectro electromagnético

Todas las energías del espectro electromagnético pueden ser consideradas como ondas que se mueven a la velocidad de la luz. Al ser consideradas como ondas, estas presentan amplitud A (es la medida de la variación del máximo según el desplazamiento con el tiempo), frecuencia ν (número de oscilaciones por unidad de tiempo) y longitud de onda λ (la distancia entre dos sucesivas máximas o mínimas) (Figura 10). La longitud de onda de la radiación es inversamente proporcional a la frecuencia y proporcional a la velocidad de la onda (Figura 10)^{19, 33}.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ec. 2.0}$$

ν , es la frecuencia (s^{-1}), c velocidad de la luz (3×10^{10} cm/s) y λ es la longitud de onda (nanómetros). Por lo tanto, las radiaciones que tienen mayor frecuencia tendrán menor longitud de onda. La radiación electromagnética también puede caracterizarse por el número de ondas por unidad longitud, conocido como número de onda (cm^{-1})³⁴.

De acuerdo con la ley de Planck, la energía es directamente proporcional a la frecuencia. Con ello se puede establecer una relación entre la longitud de onda y energía, por ejemplo, una radiación de alta energía tiene una longitud de onda muy corta, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. 2.1}$$

E es igual a la energía del fotón (eV), h es la constante de Planck (6.2606×10^{-34} J·s; $4.135\,667 \times 10^{-15}$ eV·s), c es la velocidad de la luz (3×10^{10} cm/s) y λ es la longitud de onda (nm).

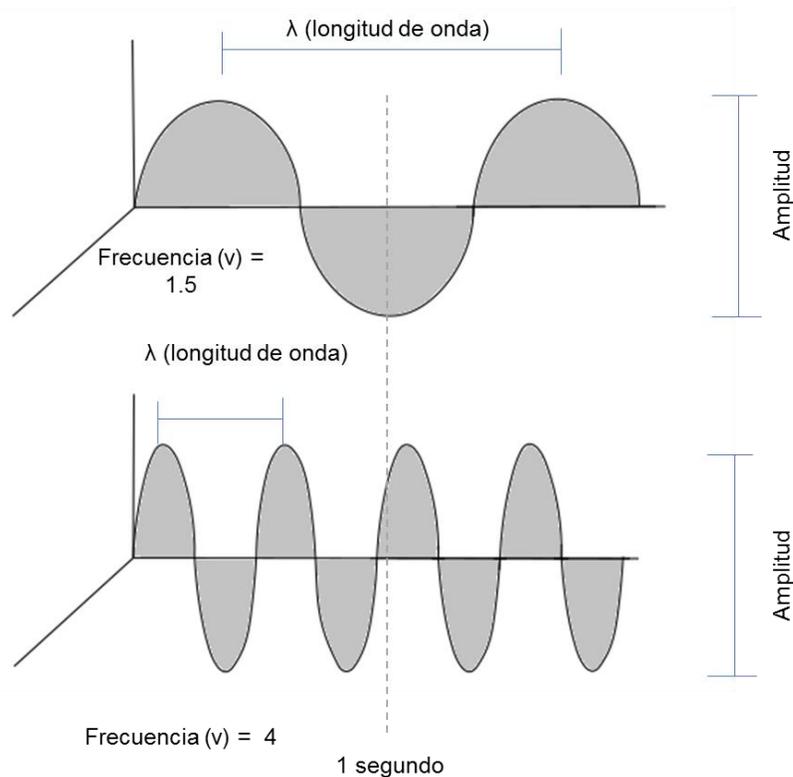


Figura 10.- Movimiento ondulatorio³³.

Los átomos de un elemento presentan estados o niveles de energía específicos, los cuales se encuentran ocupados por electrones. Cuando una radiación electromagnética con una energía determinada $h\nu$ interacciona con la materia, ésta puede ser absorbida o emitida por la materia si la energía de la radiación $h\nu$ es igual a la diferencia entre los niveles de energía del átomo.

Cada elemento presenta estados de energía únicos correspondiente a su estructura atómica, es decir, que solamente longitudes de onda con energía específicas pueden interaccionar con el átomo de cada elemento. Es por esto, que la radiación electromagnética puede ser dividida en varias regiones que corresponden a un grupo de radiación con energías específicas (Figura 11), donde al interaccionar con la materia presentan generalmente los mismos tipos de efectos (tanto químicos como físico) en la materia, por ejemplo, la radiación de radiofrecuencias de baja energía solamente reorienta los núcleos, en cambio radiaciones electromagnética con mayores energías, como las longitudes entre los rango ultravioleta-visible (UV-Vis), alteran las energías de los electrones que se encuentran en los niveles externos del átomo, liberándolos del átomo y/o molécula³³.

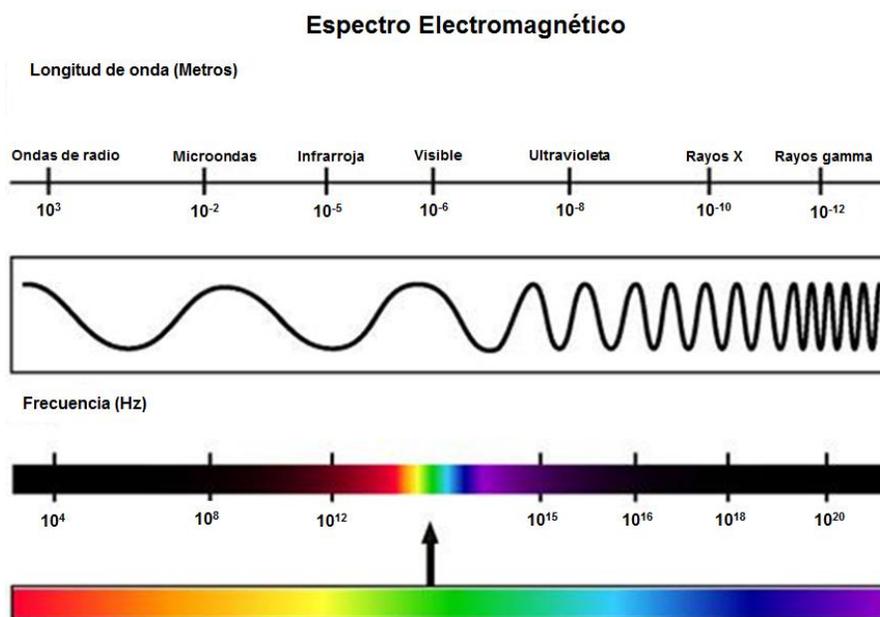


Figura 11.- Espectro electromagnético³³.

Todas las transiciones o movimientos moleculares ya sea electrónico, traslacional, rotacional, y/o vibracional, tienen una región correspondiente de longitud de onda³⁵.

- En la transición electrónica, los electrones cambian de niveles de energía o dirección del spin.
- Para la transición traslacional, toda la molécula rota alrededor de su centro de masa.
- Movimiento vibracional, se requiere una energía para hacer que un átomo individual de una molécula cambie su posición relativa con otro sin mover o rotar la molécula.

3.2.2 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 (Figura 12)³³.

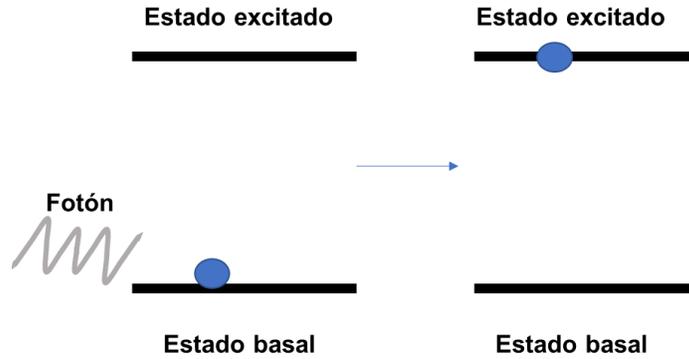


Figura 12.- Proceso de absorción de un fotón.

El fenómeno de transmitancia (T) (Figura 13), 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.

$$T = \frac{I_0}{I} \quad \text{Ec. 3.0}$$

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.

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = - \log T \quad \text{Ec. 3.1}$$

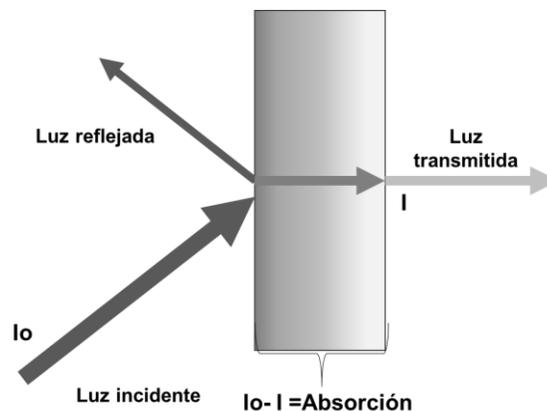


Figura 13.- Representación de los fenómenos de Reflexión, Absorción y Transmitancia³³.

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 (6.63×10^{-34} J.s) y ν es la frecuencia de onda de la luz, tomando esto en cuenta se hace de la siguiente manera:

$$E = h\nu \quad \text{Ec. 3.2}$$

$$\nu = c/\lambda \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda, sustituyendo la Ec. 3.2 en la Ec.3.3 la energía queda de la siguiente manera

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Para la determinación aproximada de la energía de banda prohibida, mediante el trazo en la parte recta de la curva hasta que tocara el eje X, logrando así obtener la longitud de onda donde el material empieza a absorber, una vez obtenida la longitud de onda se estimó la energía mediante la relación de $E = hc/\lambda$.

3.2.3 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 el 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 14, ocasionando que el material adquiera una carga positiva. La energía de un electrón fotoemitido desde el núcleo está en función de la 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^{33, 36, 37}.



Donde A es un átomo o una molécula y A^{+*} es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva³⁷.

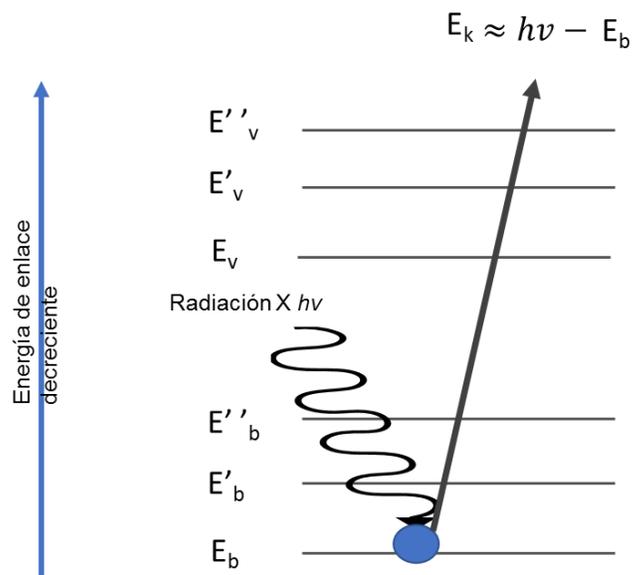


Figura 14.- Esquema de un electrón emitido con la energía cinética del fotón³⁷.

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 15)³⁷. 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.

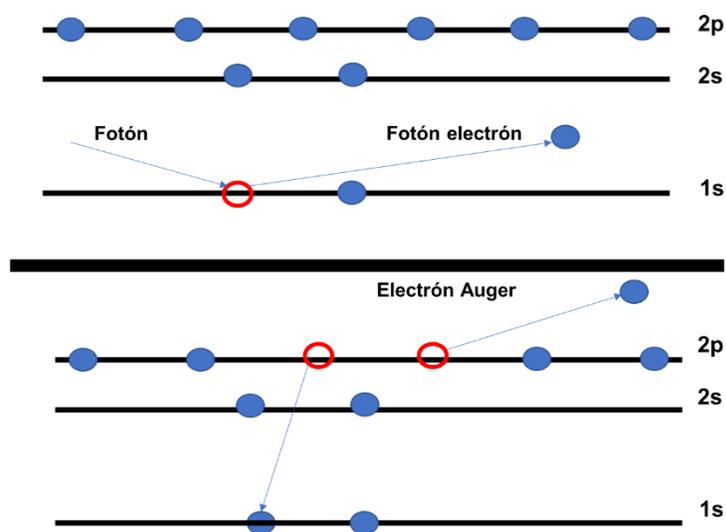


Figura 15.- Representación de la formación de un fotoelectrón y un electrón Auger.³⁷

3.2.4 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, el 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 (destruccion) de la amplitud total de la onda (Figura 16). 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 ^{33, 36}.

Ley de Bragg. Cuando un haz de rayos-X choca con 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, el efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción^{33, 38}. W.L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se muestra en la Figura 17, donde el haz de rayos-X choca con 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 sólo 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 16)^{33, 36, 38}.

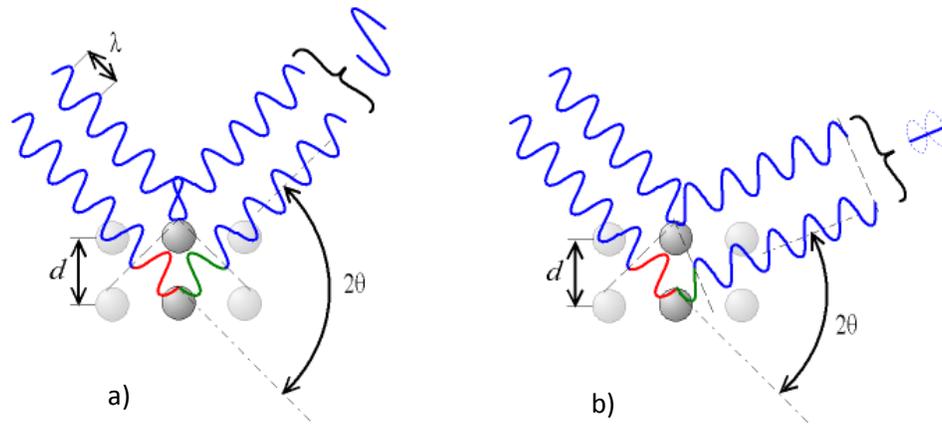


Figura 16.- Interacciones destructivas (a) y constructivas (b) entre rayos-X dependiendo de las estructuras del material³³.

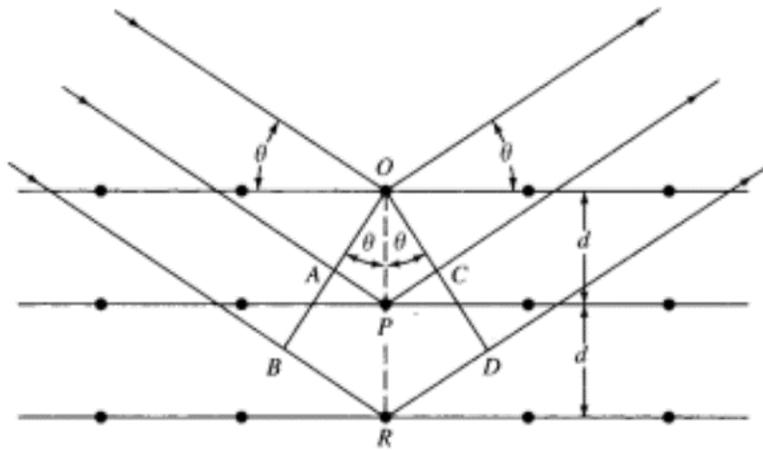


Figura 17- Difracción producida por un cristal ³³.

3.2.5 Microscopia Electrónica de Barrido.

La microscopia 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 microscopia 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)³³. Desde el descubrimiento de que los electrones pueden ser deflactados (rebotados) a través de un campo magnético en numerosos experimentos, estos han sido utilizados como el reemplazo de la fuente de luz visible.

Para realizar 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 18)³⁹, 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 la 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 individual 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^{33, 36, 39}.

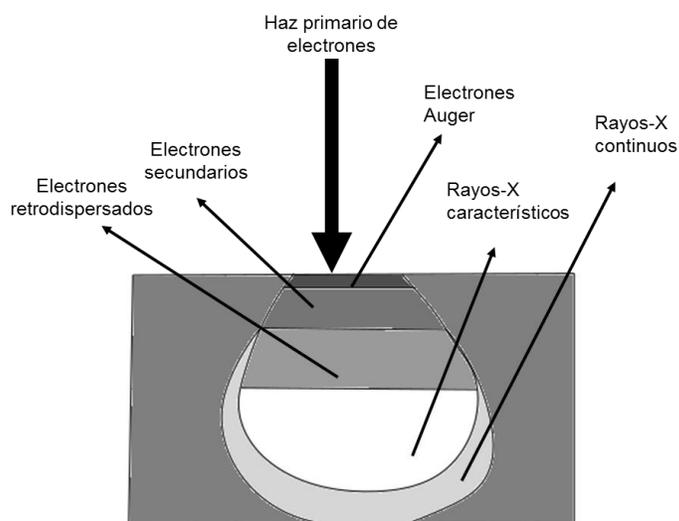


Figura 18.- Diversas señales producida por el rayo de electrones que inciden en el sólido.³⁹

3.2.6 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La radiación Infrarroja (IR) presenta una energía de es tan baja como afectar a los electrones de un átomo, sin embargo, la radiación IR corresponde a la energía de transiciones como la traslación, rotación y vibración de una molécula. Debido a que el movimiento de una molécula es único a su estructura, la medición de estas transiciones hace al IR una buena herramienta para la caracterización de los componentes^{35, 40}.

La primera transición en la región del IR es vibracional. Las transiciones rotacionales y traslacional son muy débiles y comúnmente difíciles de medir en la región del IR sin la ayuda de un instrumento de alta resolución, ya que las transiciones vibracionales aparecen como una absorción sobrepuestas en las transiciones rotacionales. Los átomos de una molécula están restringidos por los enlaces moleculares, esto hace que la molécula tenga un cierto grado de libertad a la hora de moverse, los grados de libertad de una molécula están designados por el número total de grados de libertad de cada átomo individual, es decir, un átomo puede moverse en torno a un plano cartesiano de tres dimensiones (x,y,z), por lo tanto cada átomo de una molécula tendrá tres grados de libertad, esto es, que una molécula con N átomos tendrá un total de 3N grados de libertad, por ejemplo una molécula con 3 átomos pose 9 grados de libertad. Los 3N grados de libertad pueden ser asignados a los movimientos ^{35, 41}: (Figura 19)

- Traslacionales: El centro de masa de la molécula puede moverse en alguna de las 3 direcciones (x,y,z), todas las moléculas tiene 3 grados de traslación de libertad
- Rotacional: La capacidad de la molécula en girar en cada uno de los ejes (x,y,z), si la molécula no es lineal, ésta tiene 3 grados rotacionales, mientras para moléculas lineales ésta tiene 2 grado rotacionales.
- Vibracional: las vibraciones más comunes son:
 - Una vibración estiramiento incrementa o decrece la distancia entre los enlaces del átomo.
 - Una vibración torsional o esquelética implica la torsión de la columna vertebral de la molécula.
 - Las vibraciones de flexión pueden clasificarse además como tijera, balanceo, meneo y torsión. (asimismo, puede ser caracterizado por su simetría).

En una molécula el total de grados de libertad traslacional y rotacional es 6 (5 para moléculas lineares), mientras que los vibracionales son $3N-6$ para las

moléculas no lineales y $3N-5$ para las moléculas lineales, estos también son llamado modos normales de vibración.

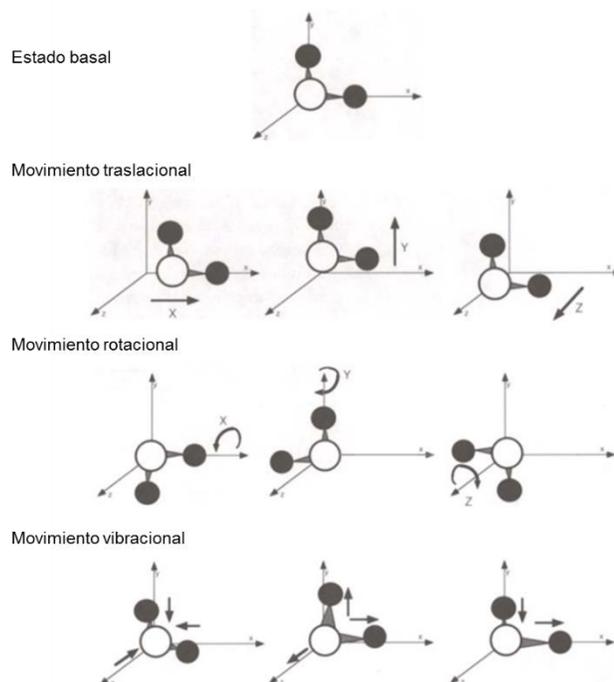


Figura 19.- Diferentes tipos de movimiento en la molécula.³⁵

Los grados de libertad especifican el máximo número de vibraciones fundamentales de una molécula (también llamadas vibraciones de primer orden), las cuales corresponden al cambio de estado fundamental de energía hacia el primer nivel de energía, las que producen las absorciones de energía más fuertes. Para que se produzca un proceso de absorción en el Infrarrojo, tiene que haber un cambio en el momento dipolar de la molécula, es por eso por lo que, en una molécula heteronuclear, las vibraciones no simétricas cambian la distancias entre los dos núcleos y por los tanto su momento dipolar, donde se crea un campo eléctrico dipolar que a su vez absorbe una unidad discreta de energía única para esa transición. En cambio, las vibraciones en una molécula diatómica mononuclear o vibraciones simétricas en una molécula heteronuclear no cambian el momento dipolar. Otros factores que pueden afectar la absorción son la degeneración, donde

dos modos vibracionales pueden generarse a frecuencia similares, absorciones super puestas o débiles, y modos vibratorios fuera del rango IR^{33, 35}.

Cuando una molécula cuenta con un grupo funcional, estos presentaran una banda de absorción en una frecuencia determinada, la cual es independiente del resto de la molécula, la posición de esta banda dependerá de la masa de los átomos que conforman al grupo funcional, junto con la fuerza y los ángulos de enlaces, es por eso por lo que, las frecuencias vibratorias para cualquier grupo funcional particular son características de ese grupo.

El espectro infrarrojo se extiende desde el final del rojo en lo visible hasta la región de microondas y este a su vez es dividido en Infrarrojo cercano (NIR por sus siglas en inglés) Infrarrojo medio (mid-IR) e infrarrojo lejano (FIR). Gran parte de los estudios de espectroscopia IR se genera en el Infrarrojo medio (4000 a 500 cm^{-1}), ya que ahí se encuentran la región de los grupos funcionales y la región denominada huella digital³³.

- NH-OH (4000-3000 cm^{-1})
- Región del estiramiento C-H (3000 - 2800 cm^{-1})
- Región ventana (2800 -1800 cm^{-1})
- Región carbonilo (1800 -1500 cm^{-1})

La técnica de espectroscopia por reflexión interna (IRS) o también llamada reflexión total atenuada (ATR por sus siglas en ingles), es utilizada mayormente en espectroscopia IR ya que sirve para la caracterización de la gran mayoría de materiales, puesto que se pueden caracterizar tanto materiales, sólidos, líquidos, polvos, entre otros. En el método de ATR, un haz es dirigido con un cierto ángulo hacia un cristal de alta densidad óptica con un alto índice de reflexión, de tal manera que dentro del cristal se genera una reflexión interna total, esta reflexión interna genera una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hasta la muestra. El contacto de la onda evanescente con la muestra puede atenuar o alterar la energía (Figura 20). La distorsión de la onda evanescente por la muestra se mide mediante una transformada de Fourier en el rango del infrarrojo, generando así el espectro de infrarrojo ^{33, 35}.

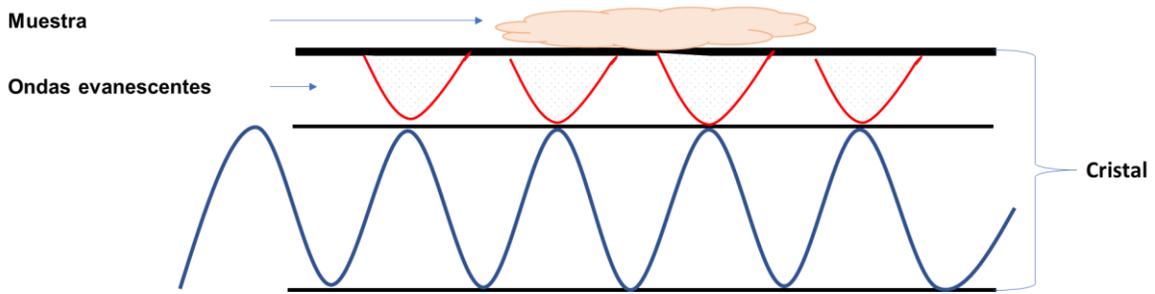


Figura 20. La técnica de espectroscopia por reflexión interna.³⁵

3.2.7 Espectroscopia de Fotoluminiscencia

La luminiscencia es el fenómeno en la cual un material luminiscente denominado fósforo es capaz de absorber energía, ya sea física (energía lumínica, energía eléctrica, energía mecánica, etc.) y/o química (energía de reacciones químicas), a excepción del calor. Esta absorción de energía genera un estado de excitación en los electrones, ocasionando que éstos pasen de un nivel de energía basal, hacia un nivel con mayor energía, después de un tiempo determinado los electrones se relajan y bajan al nivel basal liberando la energía en forma de luz. La fotoluminiscencia es la generación del proceso de la luminiscencia a través de la excitación de la molécula, mediante la absorción de la energía lumínica (fotones) dentro del rango ultravioleta-visible (Figura 21) ^{33, 42}.

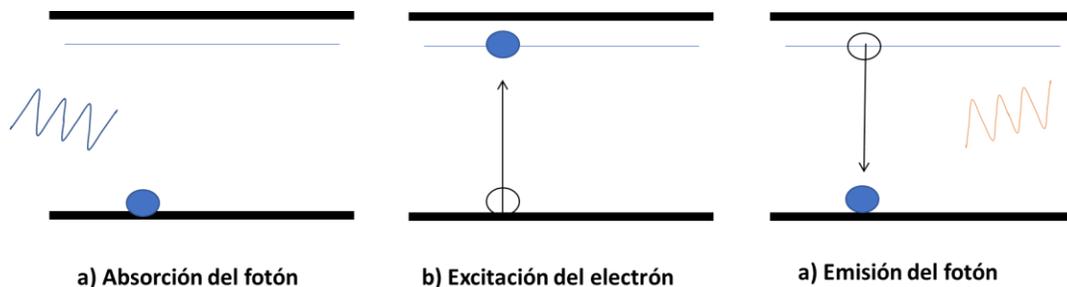


Figura 21.- Fenómenos de absorción y emisión.

Todo material presenta un estado mínimo electrónico en donde se encuentra un par de electrones apareados (spin magnético opuesto), a este estado se le denomina singlete fundamental (S_0), cuando un fotón es absorbido, la energía de éste hace que uno de los electrones pase a un estado singlete excitado (S_1), aunque también si el fotón contiene mucha energía, esta podría pasar a un segundo estado de singlete excitado (S_2), en algunas ocasiones cuando el electrón es fotoexcitado y pasa del estado basal al excitado, se genera un cambio en el espín magnético del electrón ocasionando la generación de un estado triplete excitado (T_1). La emisión de un fotón que se genera cuando el electrón se relaja y pasa de un S_1 al S_0 , se le denomina fluorescencia y este es un proceso rápido con una escala de tiempo en nanosegundos, el cual decae si la fuente de excitación es removida. Por otro lado, la emisión generada cuando el electrón desapareado se relaja y pasa del T_1 al S_0 es denominada fosforescencia. Éste, en comparación de la fluorescencia es un proceso que tiene un tiempo promedio desde segundos hasta horas, además que el decaimiento del proceso es menor y este puede durar un tiempo aún después de haber removido la fuente de luz (Figura 22)⁴³.

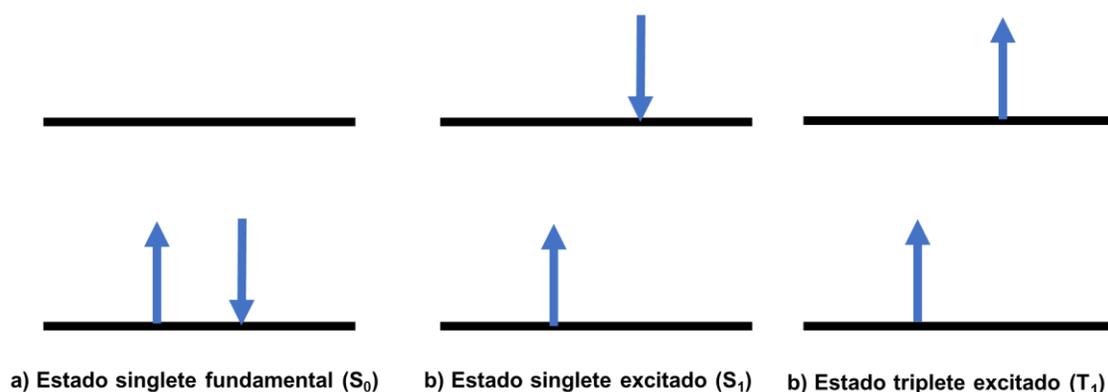


Figura 22.- Formación de estados singletes y tripletes

Existen otros métodos en los cuales el electrón se puede relajarse y bajar al estado fundamental basal sin la necesidad de emitir un fotón, a este proceso se le denomina desactivación no-radiativa. Dentro de esta se encuentran procesos como **la relajación vibracional** (Figura 23), esta se basa en que el electrón se relaja y baja por niveles vibracionales que se encuentran entre los estados electrónicos,

haciendo que este pierda energía continuamente. Este proceso tiene una vida media de alrededor de 10^{-12} segundos y es por esto por lo que es más eficiente. Además, que las bandas de emisión siempre se observan desplazadas hacia longitudes de ondas más largas respecto a las bandas de absorción, este fenómeno es conocido como desplazamiento de Stoke. **La conversión interna** (Figura 23) ocurre cuando los electrones se encuentran en un S_2 y se relaja y pierde energía cuando baja a un S_1 , sin la necesidad de emitir un fotón. **Las conversiones externas**, se basan en que el exceso de la energía es disipado en los componentes externos al material por ejemplo solventes, soportes (en caso de ser sólidos), etc. Por último, **El cruzamiento entre sistemas** es un proceso en el cual se invierte el espín de un electrón excitado y por tanto ocurre la transformación de un estado singlete a un triplete o viceversa, esto ocurre cuando los estados vibracionales singletes que contiene el electrón, se solapan con estado vibración de un triplete ocasionando que el spin magnético sea cambiado (Figura 23)^{33, 43}.

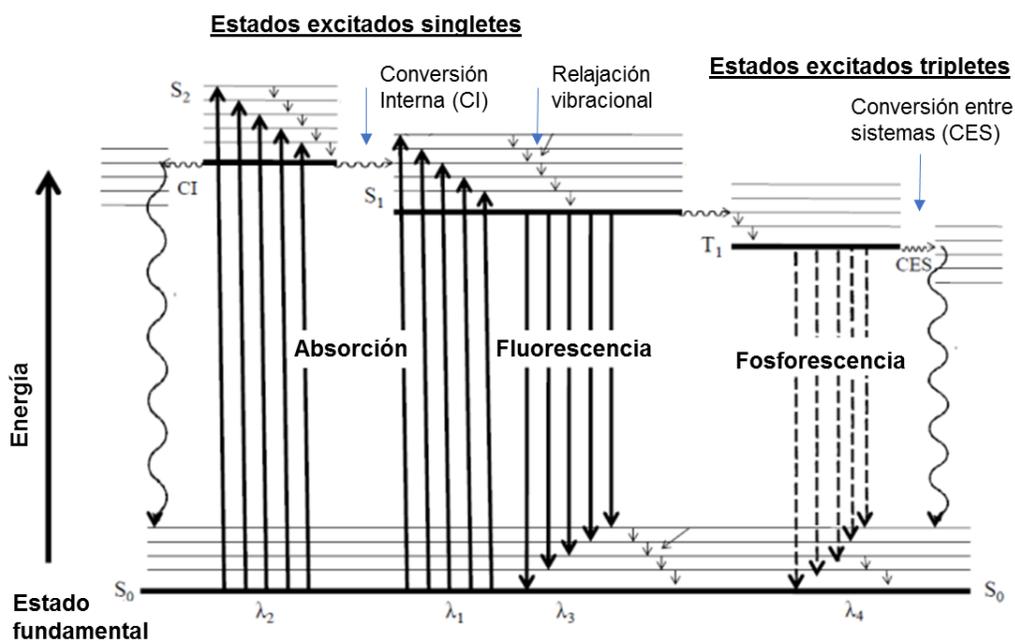


Figura 23.- Diagrama de Jablonski, representa los estados energéticos para fluorescencia y fosforescencia⁴³

Para los materiales inorgánicos la absorción de la energía puede tomar lugar tanto en la red cristalina, así como también en las impurezas que éste pueda tener. La emisión de los compuestos inorgánicos en la mayoría de los casos toma lugar

en los iones de impureza (centro óptico), además las adiciones de las impurezas en la red cristalina pueden modular y generar emisiones deseadas. Es por ello por lo que son denominados activadores iónicos. La adicción de impurezas en el semiconductor inorgánico genera una distorsión en su red cristalina donde de igual manera son afectados los niveles de energía. En el caso de un exceso de electrones libres (impureza donadora), generan interacciones coulombicas entre los núcleos y electrones de la red, esta interacción hace que el radio orbital del electrón sea más grande y éste es más afectado por el potencial periódico del cristal, ocasionando que el electrón sea liberado del enlace por una pequeña energía, es decir, que el nivel del donador se encuentra muy cerca del borde mínimo de la banda de conducción. El nivel de la impureza aceptora (excesos de huecos) se localizará muy cerca del máximo de la banda de valencia. Dependiendo de la impureza la fotoluminiscencia puede tomar lugar a través de los niveles de las impurezas y la banda de conducción o valencia⁴⁴.

En el caso de los materiales orgánicos, la fotoluminiscencia está basada principalmente en los sistemas de electrones- π localizados. Las transiciones en los compuestos orgánicos son descritas a través de los electrones en las órbitas σ y los electrones en las órbitas π , cada órbita acepta un par de electrones con spines apareados según el principio de exclusión de Pauli. Los electrones- σ se encuentran en un nivel más profundo que los electrones- π los cuales se encuentran en el orbital molecular más alto ocupado (HOMO por sus siglas en inglés). Para producir un estado electrónico excitado, la molécula debe absorber una energía similar o mayor a la energía prohibida (E_g), la cual es la diferencia de energía entre el HOMO y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO por sus siglas en inglés). La fluorescencia rara vez es consecuencia de la absorción ultravioleta de onda menor a 250 nm, porque tal radiación genera una disociación de los estados excitados, debido al rompimiento de los enlaces de las moléculas. Es por esto por lo que rara vez una fotoluminiscencia generada por transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ son vistas. Debido a esto sólo se pueden observar transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de baja energía y transiciones $n \rightarrow \pi^*$ (Figura 24)^{43, 44}.

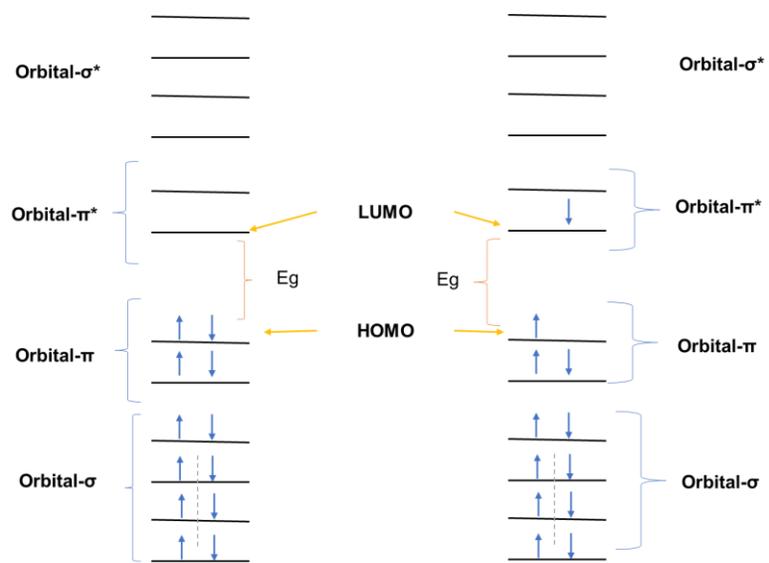


Figura 24.- Representación de las transiciones electrónicas de una molécula⁴³.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Materiales

- 1,2 – Diclorobenceno; [C₆H₄Cl₂]Sigma Aldrich 99%
- Acetato de estaño (II); [Sn(CH₃COO)₂] Sigma Aldrich 99%
- Ácido clorhídrico; [HCl] Fermont 37.1%
- Alcohol Etílico Absoluto; [C₂H₆O] J.T.Baker 99.9%
- Hidróxido de sodio; [NaOH]; J.T. Baker
- Poli (3-hexiltiofeno-2,5-diil); [C₁₀H₁₆S] 99.99%
- Sulfuro de Sodio; [Na₂S] Fermont 101.2%

4.2 Equipo

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

4.3 Método

4.3.1 Preparación de reactivos

Se preparó una solución Na₂S con una concentración de 0.45M, la cual se utilizó como la fuente de iones de S⁻; de igual manera se preparó una solución de HCl al 4.5 M, con el fin de ser utilizada para producir el H₂S (gas) al hacerlo reaccionar con Na₂S; también se preparó una solución de NaOH al 2.5 M con el

objetivo de neutralizar la reacción de Na_2S y HCl y el gas remanente del H_2S ; por último, se disolvieron mg de $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en 60 mL de DCB obteniendo así una solución precursora con iones (Sn^{2+}).

4.3.2 Reacción Líquido-Gas

El proceso utilizado para la preparación de las nanopartículas de SnS se llevó a cabo mediante la reacción Líquido-Gas¹², ya que con este método se pueden sintetizar nanopartículas de sulfuros metálicos semiconductores en solventes orgánicos.

4.3.2.1 Diseño del sistema utilizado para reacción Líquido-Gas

El sistema utilizado para la reacción Líquido-Gas es similar al propuesto por Cota et al ¹², con una pequeña modificación, en vez de utilizar 3 cámaras de reacción se utilizan solamente 2 cámaras. En la cámara 1 se realiza la reacción para la generación del ácido sulfhídrico (H_2S), mientras en la cámara 2 se tiene una solución de la sal precursora del metal disuelta en DCB (Figura 25). La síntesis de las nanopartículas se realiza cuando el gas de H_2S generado en la cámara 1 emigra a la cámara 2 y éste reacciona con la sal precursora, generando así las nanopartículas.

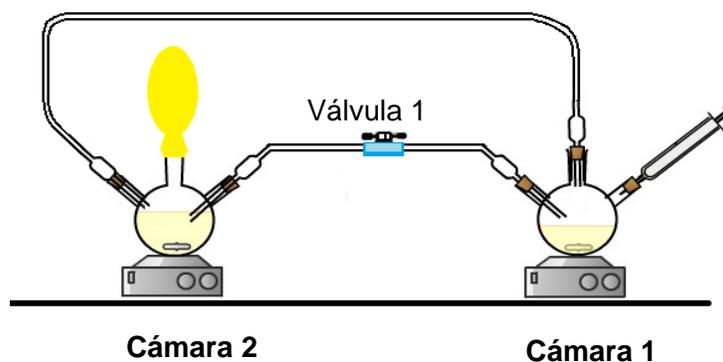


Figura 25.- Esquema del sistema utilizado para la reacción Líquido-Gas.

4.3.3 Síntesis de compuesto de P3HT/SnS.

La síntesis del P3HT/SnS se llevó a cabo por medio de dos rutas:

- Se realizó la síntesis de las nanopartículas de SnS en ausencia del P3HT en la reacción Líquido-Gas, y posteriormente se adicionó P3HT a una solución nanopartículas dispersas en DCB (*Ex situ*).
- Se realizó la síntesis de las nanopartículas de SnS con presencia de P3HT (*In situ*).

4.3.3.1 Síntesis de compuesto de P3HT/SnS por Ex situ

4.3.3.1.1 Síntesis de nanopartículas de SnS.

La generación de las nanopartículas de SnS, se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. En un vial se puso a agitar 60 mg de $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en 10 mL de diclorobenceno (DCB) en una placa de agitación magnética, por 20 minutos.
2. Posterior a esto la solución de $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ se vertió en la cámara 2 la cual fue cerrada herméticamente, y se estableció una temperatura de 60°C , además de agitación.
3. En la cámara 1 se introducen 50 mL de Na_2S 0.45 M, posterior a esto se cierra herméticamente la cámara 1 y se mantiene agitándose.
4. Una vez cerrada herméticamente se introduce el 10mL HCl 4.5 M a la cámara 1 con la ayuda de una jeringa.
5. Se mantiene reaccionado el H_2S gaseoso con la solución precursora de Sn^{2+} en la cámara 2 por 15 minutos.
6. Una vez pasado el tiempo de reacción se cierra la válvula 1 y se procede a introducir 20 mL de NaOH con la ayuda de una jeringa a la

cámara 1, y se deja neutralizando el H₂S gaseoso remanente y la reacción de Na₂S y HCl.

7. Una vez neutralizado se procedió a lavar las nanopartículas con etanol varias veces.

4.3.3.1.2 Adición del P3HT a las nanopartículas de SnS

Para la generación del compositos por el método *Ex situ* se siguieron los siguientes pasos

1. Una vez lavadas las nanopartículas de SnS con etanol se centrifugan y se ponen a secar.
2. Las nanopartículas son añadidas a una solución de en 1 mL de DCB.
3. Posteriormente se agregan 10 mg de P3HT y se pone en agitación durante 2 horas.



Figura 26.- Método *Ex situ* para la generación de nanocomposito.

4.3.3.2 Síntesis de composito de P3HT/SnS por *In situ*

Para la generación del composito por el método *in situ* se siguieron los siguientes pasos

1. Se prepara una solución precursora donde se tiene 10 mL de DCB, 60 mg de $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y 10 mg de P3HT, donde se pone a agitar durante 2 horas.
2. Posteriormente se pone en la cámara 2 para, a continuación realizar la reacción en el sistema Líquido-Gas.
3. Una vez terminada la reacción el producto es centrifugado. Al sobrenadante obtenido se le agrega una solución Metanol/Etanol relación 2:3 con el fin de precipitar el composito P3HT/SnS.
4. Una vez precipitado el composito, éste es lavado con etanol varias veces y por último es resuspendido en 1 mL de DCB.

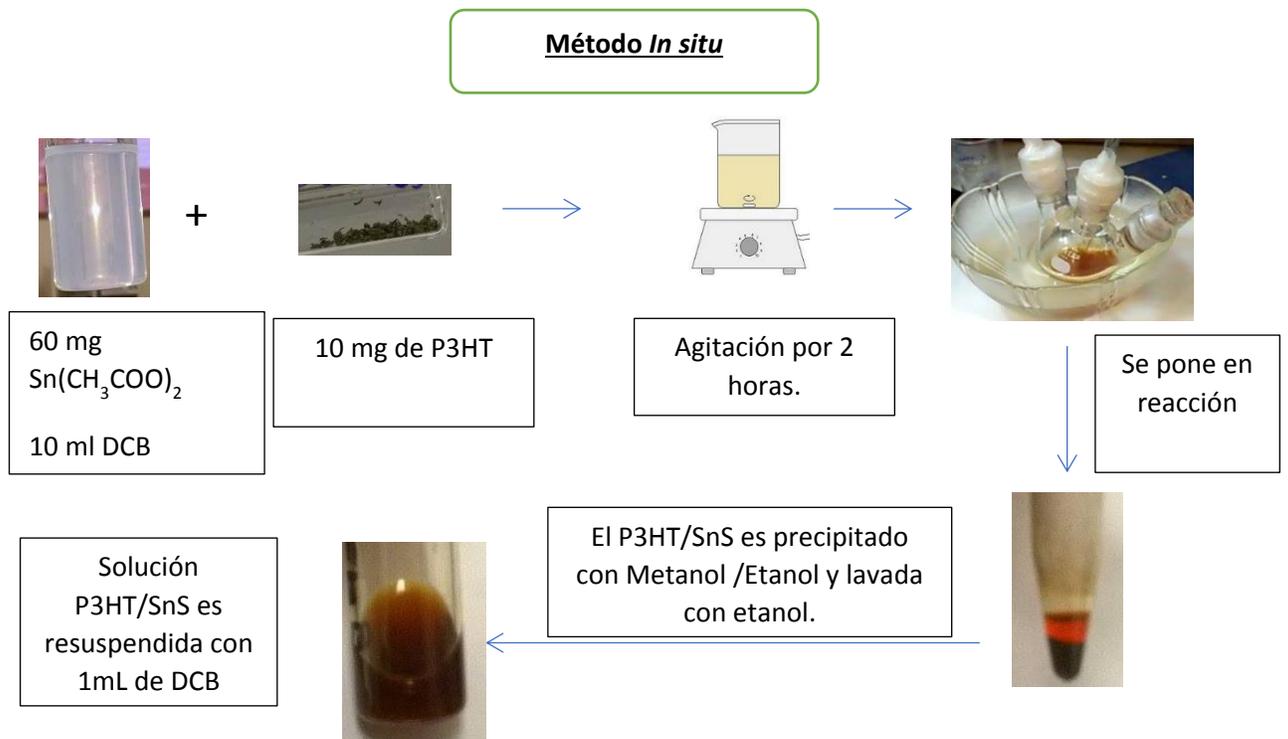


Figura 27.- Método *In situ* para la generación de nanocomposito

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 P3HT/SnS *Ex situ*

5.1.1 Síntesis de nanopartículas

Se sintetizaron nanopartículas de SnS por el método Líquido-Gas, utilizando el método descrito en el apartado 4.3.3. Los parámetros establecidos para la generación de las nanopartículas se pueden observar en la Tabla 3.

Tabla 3.- Parámetros establecidos para la síntesis de nanopartículas de SnS.

Reactivos	Concentraciones
Cámara 2	
Sn(CH ₃ COO) ₂	60 mg
Diclorobenceno	10 mL
Cámara 1	
Na ₂ S	0.45 M
HCl	4.50 M
NaOH	2.50 M
Tiempo	15 minutos
Temperatura	60° C

De acuerdo la literatura, la presencia de azufre en el SnS es muy importante, ya que una alta deficiencia de azufre en la estructura cristalina provoca una difusión del Sn²⁺ en los sitios intersticiales y/o vacancias, provocando que éste obtenga un comportamiento de Sn⁴⁺, ocasionando la generación de múltiples fases como SnS₂, Sn₃S₄, además del SnS.

Debido a que no se puede medir y controlar el flujo de H₂S gaseoso, se decidió variar la concentración de los reactivos para la generación de H₂S en la cámara 1, con el fin de obtener diferentes concentraciones de H₂S, estas variaciones se observan en la tabla 4. Dejando los parámetros de tiempos de reacción y temperatura iguales de 15 minutos y 60 °C respectivamente.

Tabla 4.- Variación indirecta de la concentración de H₂S

Reacción	Cámara 2		Cámara 1		
	Sn(CH ₃ COO) ₂ (mg)	DCB (mL)	HCl (M)	Na ₂ S (M)	NaOH (M)
RxA	60	10	0.45	4.5	2.5
RxB	60	10	0.225	4.5	1.25

5.1.1.1 Espectroscopia Ultravioleta – Visible.

Se realizaron mediciones por espectroscopia UV-Visible a las nanopartículas de SnS las cuales estaban suspendidas en Etanol con un factor de dilución 1:100. Los espectros se observan en la Figura 28

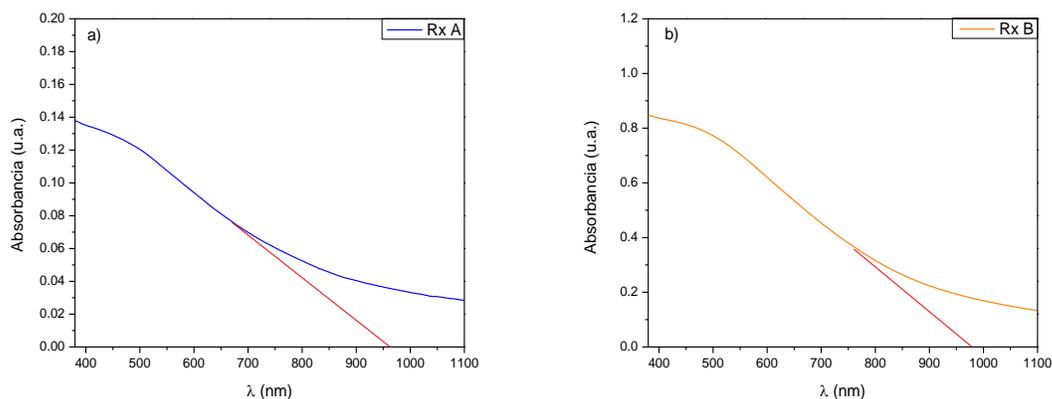


Figura 28.- a) Espectro de absorbancia de la muestra RxA b) Espectro de absorbancia de la muestra RxB.

Se estimó la energía de banda prohibida, mediante el trazo en la parte recta de la curva hasta que tocara el eje X, logrando así obtener la longitud de onda donde el material empieza a absorber. Una vez obtenida la longitud de onda, se estimó la energía mediante la relación de $E = \frac{hc}{\lambda}$ donde, en una aproximación, la energía sería igual a 1240 (ya que h y c son constantes) entre la longitud de onda de

absorción. Para el caso de la RxA el E_g es de 1.29 eV y para la RxB el E_g es de 1.28 eV.

5.1.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se obtuvieron imágenes mediante microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), de las partículas sintetizadas con el método Líquido-Gas, en donde se observó el impacto que tenía la variación del H₂S.

Para el caso de las partículas sintetizadas en la muestra RxA (Figura 29 a y b), se observan aglomerados de tamaño aproximado de 250 nm los cuales están formado mayormente de estructuras en forma de nano hojuelas, mientras que en el RxB (Figura 29 c y d) se obsevar agregados de tamaño aproximado de 250-300 nm, tambien estructura en forma de nanobarras de tamaño 300 nm de largo y 25 nm de ancho.

La presencia de nanobarras puede estar relacionado a que la reaccion entre el H₂S y el Sn(CH₃COO)₂ ocurre de manera lenta y gradual, ocasionando que el crecimiento del material sea preferencial en una sola direccion. Por último de igual manera persisten la formacion de nano hojuelas.

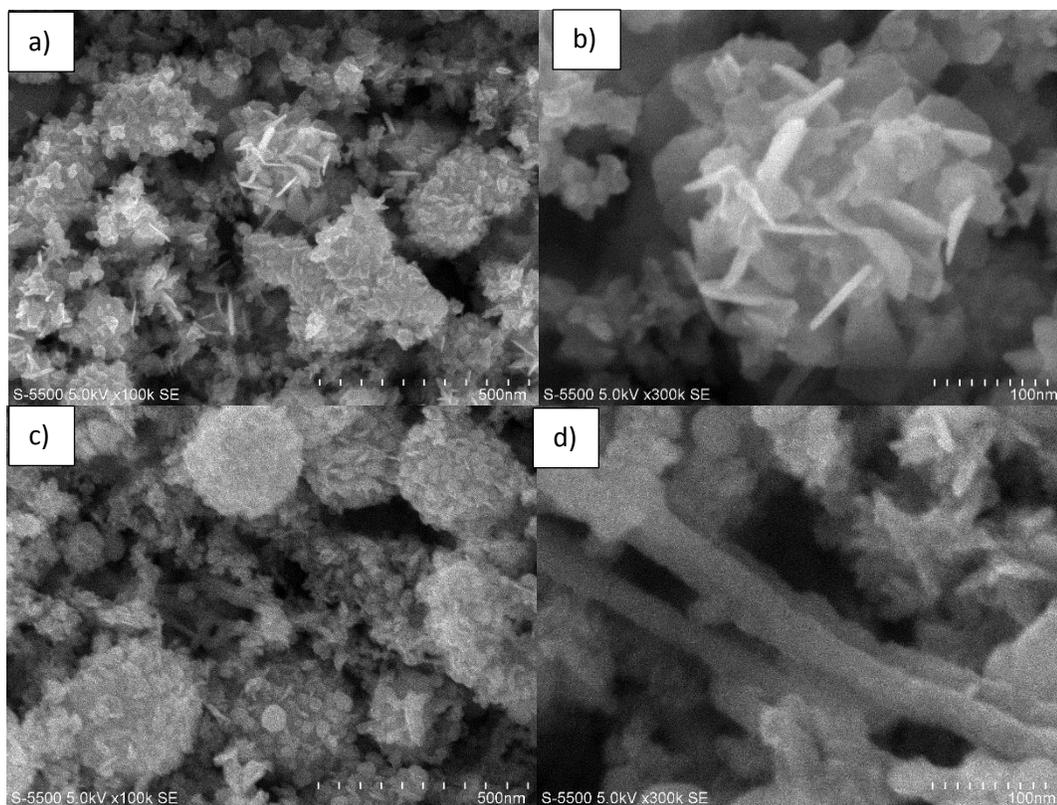


Figura 29 .- a y b) Imágenes de SEM a100k X y 300kX de las nanopartículas de la muestra RxA y c y d) imágenes de SEM a100k X y 300kX de las nanopartículas de la muestra RxB.

5.1.1.3 Difracción de rayos-X

Las partículas lavadas de las muestras RxA y RxB son suspendidas en etanol y posteriormente depositadas en un sustrato de vidrio de 2.5x2.5 cm por drop casting. A las nanopartículas suspendidas en los sustratos obtenidos se les hizo un estudio estructural mediante DRX. Los difractogramas se pueden observar en las Figuras 30 y 31, donde en la Figura 30 es la muestra RxA, en la cual se puede observar que la muestra es amorfa, destacándose una sola señal alrededor de los $32^\circ\theta$, la cual se acopla a la carta cristalográfica de Sn_3S_4 (PDF 27-0900).

Mientras que en la Figura 31 se muestra el difractograma de la muestra RxB, en el que se observan 2 señales con mayor intensidad, además de una mejora en la

crystalinity en comparación a la muestra RxA. Estas dos señales concuerdan con la carta cristalográfica del SnS Herzenbergite (PDF-39-0354), donde la primera es antes de los $32^\circ\theta$ con planos (111) y la segunda señal es alrededor de los $45^\circ\theta$ correspondientes con el plano (002) con una estructura cristalina ortorrómbica.

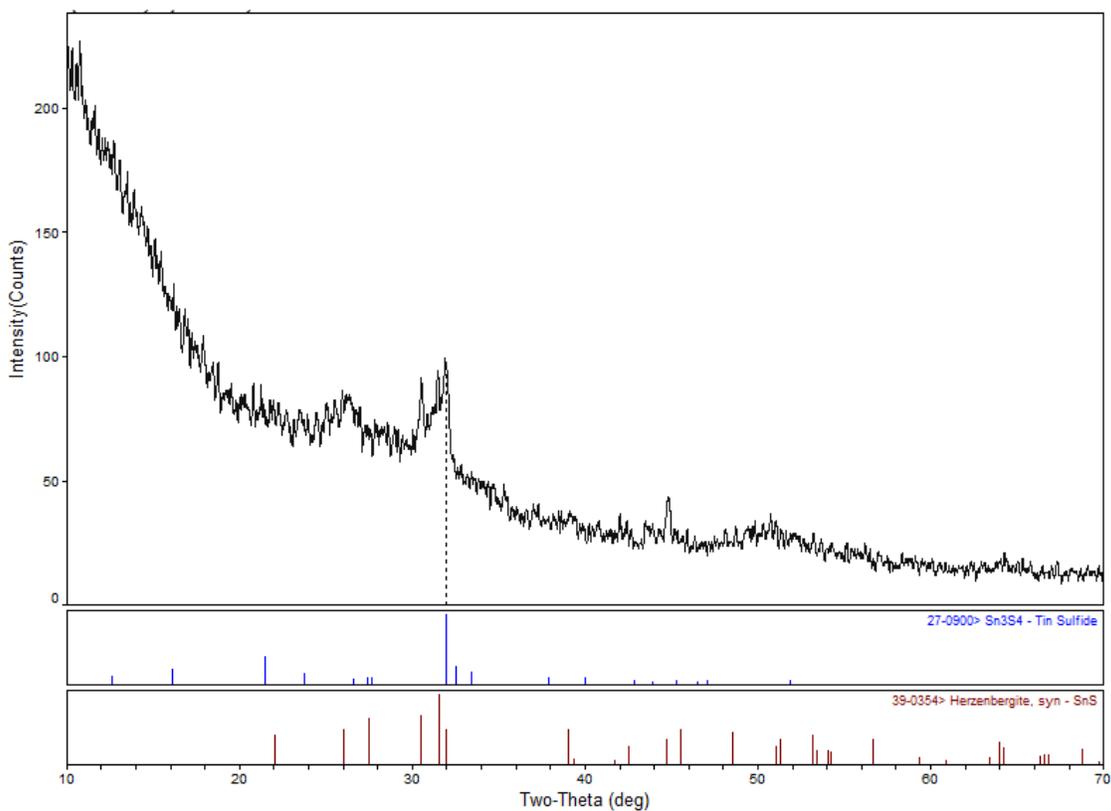


Figura 30.-Difractograma de las nanopartículas de SnS de la muestra RxA depositadas en vidrio.

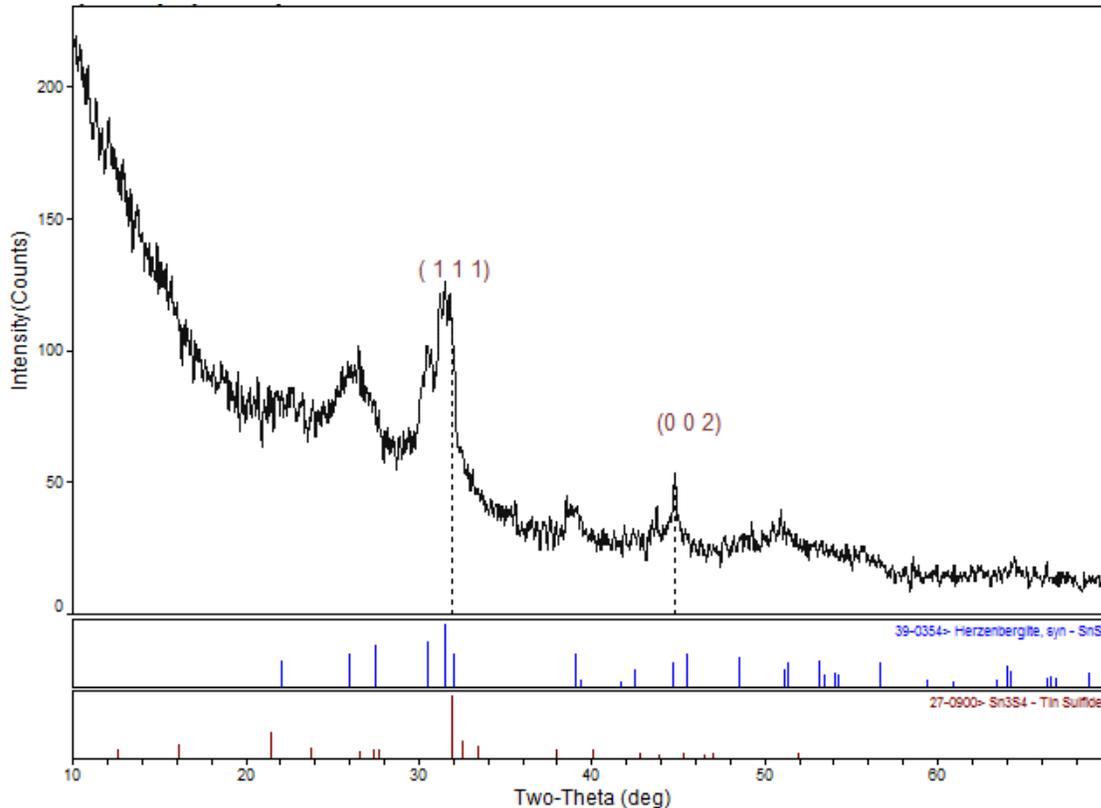


Figura 31.- Difractograma de las nanopartículas de SnS de la muestra RxB depositadas en vidrio.

Las partículas obtenidas de la muestra RxB presentan una mayor cristalinidad en comparación a las obtenidas en RxA, una mejor dispersión en el sustrato. De igual manera las partículas obtenidas de la muestra RxB presentan la formación de estructuras en forma de barras las cuales podrían ayudar en el transporte de las cargas, es por eso que se decidió utilizar los parámetros de la formulación RxB para la generación tanto de nanopartículas para su estudio de composición química, así como la generación de P3HT/SnS por *In situ*.

5.1.1.4 Caracterización de las partículas SnS por FTIR

Se realizó un análisis químico a los polvos RxB, por medio de FT-IR con la técnica de ATR, el espectro correspondiente se muestra en la Figura 33. En este espectro se pueden observar las señales características del acetato (CH_3COO^-) las cuales son 1382 cm^{-1} y 2981 cm^{-1} , correspondiente al grupo metilo ($-\text{CH}_3$). La señal 1614

cm^{-1} , corresponde a un grupo sustituyente unido al carbono del grupo carbonilo (R-C=O). De igual manera se observa la señal de la interacción del oxígeno hidrógeno (O-H) alrededor del 3246 cm^{-1} , el cual se le adjudica a la presencia de humedad. Por último, se observan las señales características del SnS las cuales son alrededor de 615 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} , aun así, se esperaría una señal alrededor de los 2350 , la cual, según la literatura, es muy intensa y representativo a del SnS. Asimismo, se esperaría un pico alrededor del 1725 cm^{-1} , el cual es característico para la interacción del carbono con el oxígeno doble ligadura en el grupo carbonilo (C=O). Según en la literatura, la usencia de estas señales puede atribuirse a que los átomos del Sn del SnS hacen una interacción quelante bidentada con el grupo COO^- del ion CH_3COO^- , generando que desaparezca la señal de C=O de los 1725 cm^{-1} y que la señal de SnS alrededor de los 2350 cm^{-1} se desplace al rojo y sea de muy menor intensidad (Figura 32) ⁴⁵.

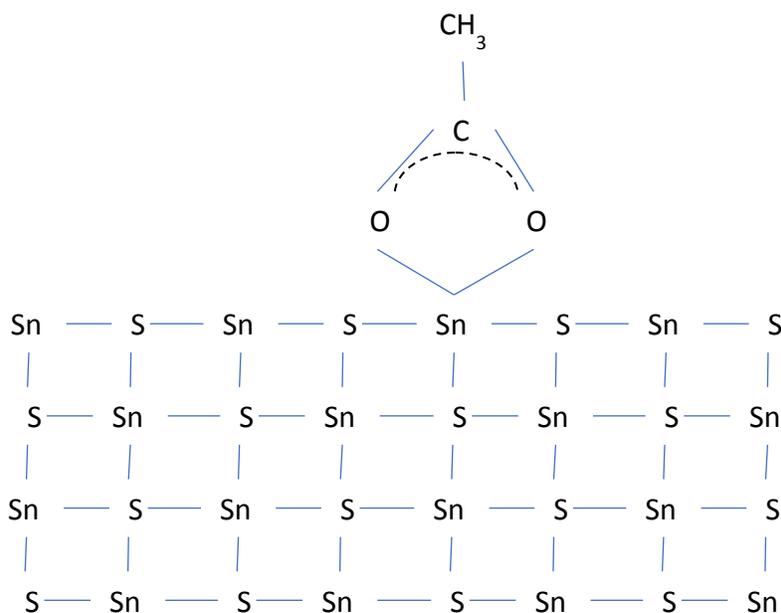


Figura 32- Esquematzación de la interacción del grupo carboxilo con el Sn del SnS

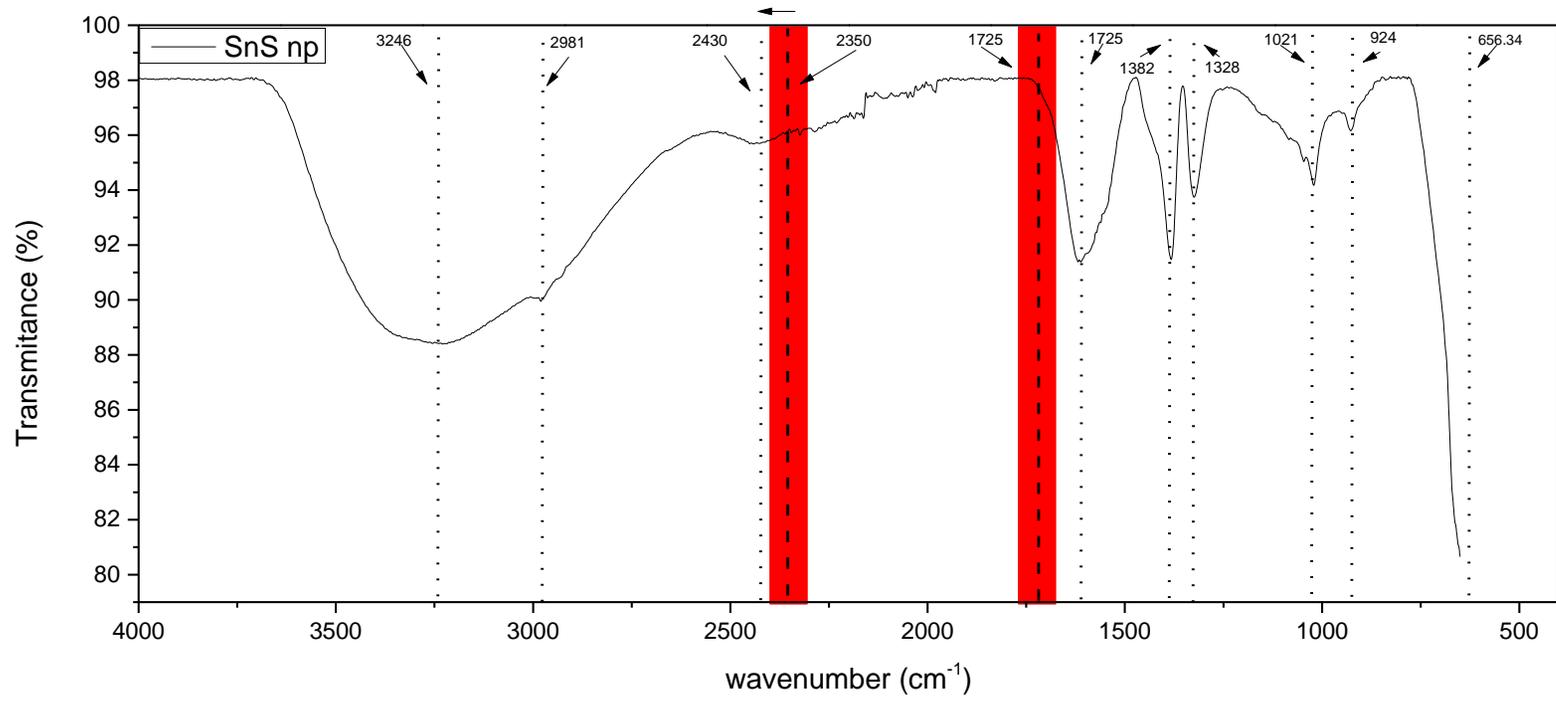


Figura 33 .- Espectro de FTIR por ATR de los polvos de RxB.

5.1.1.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Los espectros de XPS muestra la presencia del compuesto acetato mediante la identificación de la energía de enlaces del grupo carboxilo (C=O) alrededor de los 287.93 eV. Se observa también un corrimiento a mayores energías en los demás espectros de XPS, aproximadamente alrededor de los 2.54 eV. Se propone que este corrimiento es debido a la interacción del grupo carboxilo del acetato con el Sn del SnS, propuesto y observado en el FTIR. Se detecta la presencia de SnO₂, el cual puede ser descrito con la interacción del Sn con los oxígenos del grupo carboxilo. Por otra parte, se observa la presencia de Sn²⁺ y Sn⁴⁺, mediante la presencia de mono sulfuro de estaño (SnS) y disulfuro de estaño (SnS₂) (Tabla 5).

Tabla 5.- Valores obtenidos de XPS

Carbono (C)		
	1S (eV)	Referencia
C-C	284.8	37
C-C=O	287.933	46-48
Contaminación	291.92	

Obtenido		Corregido		Referencia	
Azufre (S)					
	S 2p 5/2 (eV)	S 2p 3/2 (eV)	2p 5/2 (eV)	2p 3/2 (eV)	
SnS	164.46	165.51	SnS 161.92	162.97	49-51
SnS ₂	165.38	166.54	SnS ₂ 162.84	164	49, 50
Estaño (Sn)					
	Sn 3d 5/2 (eV)	Sn 3d 3/2 (eV)	Sn 3d 5/2 (eV)	Sn 3d 3/2 (eV)	
SnS	487.86	496.26	SnS 485.32	493.72	49-51
SnS ₂	489.33	497.75	SnS ₂ 486.79	495.21	49, 50
SnO ₂	490.06	498.55	SnO ₂ 487.52	496.01	50
Oxígeno (O)					
		O 1s (eV)	O 1s (eV)		
	SnO ₂	533.46	SnO ₂ 530.92		50
	C-C=O	534.96	C-C=O 532.42		48, 52

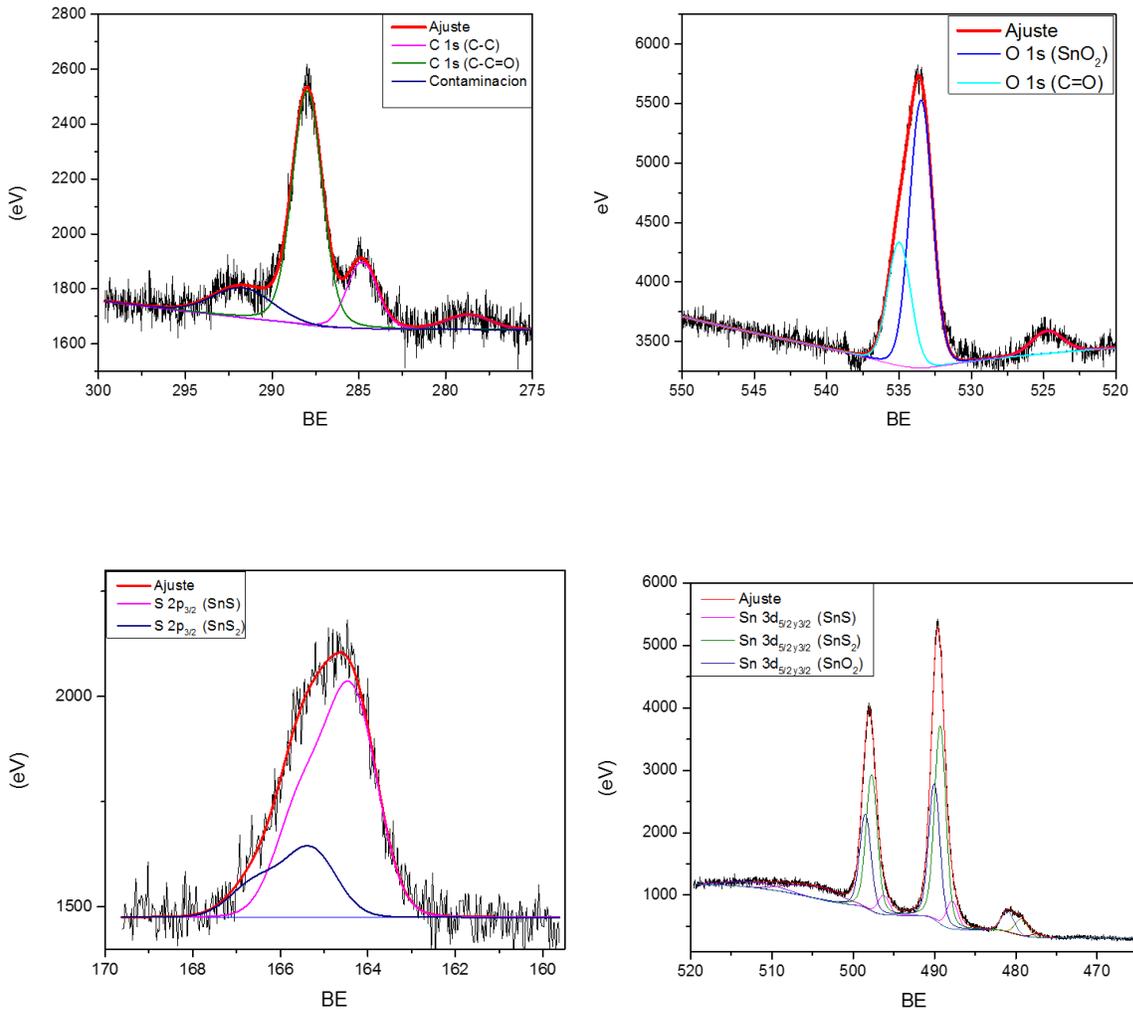
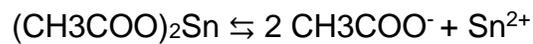


Figura 34.- Espectros de XPS C 1s, O 1s, Sn 3d_{5/2} y 3d_{3/2}, y S 2p_{3/2} y 2p_{1/2}.

Mecanismo propuesto para la síntesis de las nanopartículas.

Se disocia el acetato de estaño en iones libres de estaño y acetato, en el medio.



Ec. 5.0

Los iones libres Sn^{2+} reaccionan con el ácido sulfhídrico (H_2S), para generar el sulfuro de estaño (SnS),



Con el paso del tiempo el gas de H_2S ya no es suficiente como para la generación del SnS y empieza a generarse un SnS_2 , debido al gran número de vacancia de azufres.

Los iones libres CH_3COO^- coordinados con Sn^{2+} de la superficie de las nanopartículas de SnS (Figura 35)

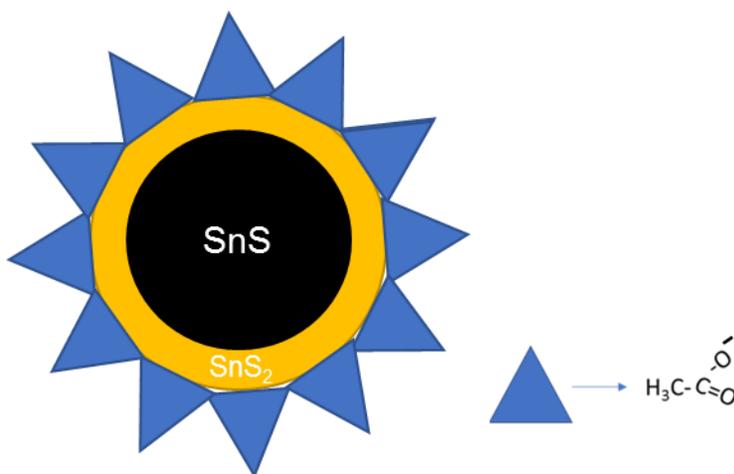


Figura 35.- Esquematización de la nanopartícula generada

5.1.2.- Adición de P3HT a la solución de nanopartículas SnS/SnS₂ en DCB

Al mezclar las nanopartículas 1 ml de SnS/SnS₂ suspendidas en DCB con 10 mg de P3HT, se obtiene una solución color café oscuro donde se observa que el P3HT es disuelto, y las nanopartículas se mantienen en suspensión.



Figura 36.- solución de P3HT/SnS por método *Ex situ*.

5.2 Caracterización de las propiedades del P3HT/SnS *Ex situ* y P3HT/SnS *In situ*.

5.2.1 Espectros de Fotoluminiscencia de las muestras en solución.

Se prepararon soluciones diluidas 1:100 (en DCB) de las soluciones de P3HT/SnS *Ex situ* y P3HT/SnS *In situ*, éstas fueron analizadas en fotoluminiscencia. En la Figura 37 se muestran los espectros de emisión correspondiente los espectros de fotoluminiscencia del P3HT (a), así como los P3HT/SnS *In situ* (b) y P3HT/SnS *Ex situ* (c), obtenidos con una longitud de onda de excitación de 440 nm. Como se puede observar en la Figura 37, el pico de emisión se encuentra centrado alrededor de los 590 nm, el cual nos indica una brecha de energía prohibida de alrededor de 2.1 eV para el P3HT. Cuando se analizó el pico correspondiente del P3HT/SnS por la ruta *In situ*, se observó un aumento en la intensidad, el cual podría estar atribuido a la incorporación de los iones Sn²⁺ en el polímero ocasionando un refuerzo en la fotoluminiscencia. Por último, el P3HT con las nanopartículas SnS/SnS₂ por el método *Ex situ*, presenta un apagamiento en la intensidad de luminiscencia (“quenching” en

inglés). Esto nos indica una transferencia de portadores de cargas entre el P3HT y el SnS, ocasionando que los electrones fotoexcitados del P3HT sean transportados a bandas de conducción del SnS, en vez de recombinarse con los huecos dentro del mismo P3HT para emitir fotones de energía equivalente a su brecha de energía óptica

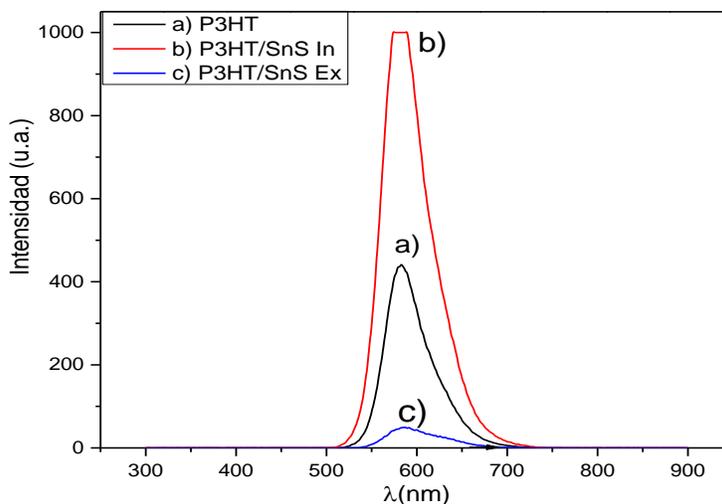


Figura 37.- Espectros de fotoluminiscencia del P3HT y los compositos generados por los métodos *Ex situ* e *in situ*.

5.2.2 Espectroscopia Ultravioleta visible de muestras en películas

Por otro lado, las tres soluciones de los compositos fueron depositados sobre sustratos de vidrio para formar películas delgadas, mediante el método de spin coating. Tanto el P3HT como el P3HT/SnS *Ex situ* fueron depositados por un método dinámico (se depositaron las soluciones con el sustrato en giro) (Figura 38a). En cambio, el P3HT/SnS *In situ* fue depositado por un método estático (se agregó la solución cuando el sustrato estaba en reposo) ya que este último método es donde se podía generar una película delgada homogénea del P3HT/SnS *In situ* en comparación con el dinámico (Figura 38b). Los parámetros utilizados para cada depósito se pueden observar en la Tabla 6.

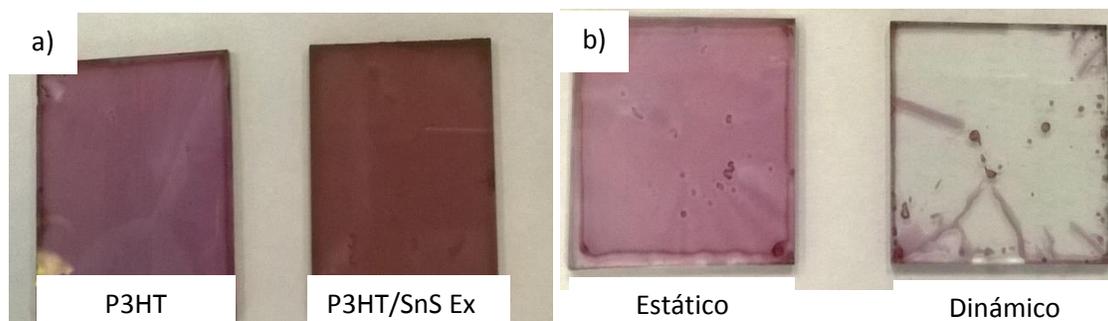


Figura 38.- a) Películas delgadas de P3HT y P3HT/SnS *Ex situ* depositadas por spin coating en forma dinámica y b) películas delgadas de P3HT/SnS *In situ* depositadas por diferentes métodos de spin coating.

Tabla 6- Parámetros de deposición de películas delgadas por métodos de spin coating.

Muestras	Variante spin coated	Velocidad (RPM) / aceleración	Tiempo (s)
a) P3HT	Depósito dinámico	1000 Vel/Ace	30
a) P3HT/SnS <i>Ex situ</i>	Depósito dinámico	1000 Vel/Ace	30
b) P3HT/SnS <i>In situ</i>	Depósito estático	800 Vel/Ace	30
b) P3HT/SnS <i>In situ</i>	Depósito dinámico	800 Vel/Ace	30

A las películas obtenidas se les determinaron los espesores mediante perfilometría, y estos se pueden observar en la Tabla 7.

Tabla 7.-Espesores de las películas delgadas depositadas en vidrio

Muestras	Grosor (nm)
P3HT	46.6
P3HT/SnS <i>In situ</i>	42.33
P3HT/SnS <i>Ex situ</i>	310

Se determinaron las siguientes propiedades ópticas de las películas depositadas por spin coating: reflectancia y absorbancia (Figura 39 y 40). Como se puede observar en los dos tipos de espectros de UV-Visible, las películas de P3HT/SnS *In situ*, que tienen un espeso similar que las de P3HT, presentan un comportamiento similar con a la película del polímero solo (P3HT), pero con mejor intensidad de absorción. Esta baja intensidad de absorción puede deberse a la falta de homogeneidad de las películas de P3HT/SnS *In situ*, como se puede ver en las Figura 38. En cambio, las películas delgadas de P3HT/SnS *Ex situ* presentan un menor porcentaje de reflectancia, pero una mayor absorción con respecto a las obtenidas por el P3HT/SnS *In situ*. Además, se observó en las muestras de P3HT/SnS *Ex situ* un borde a absorción entre los 700-800nm, atribuidos a las nanopartículas de SnS/SnS₂.

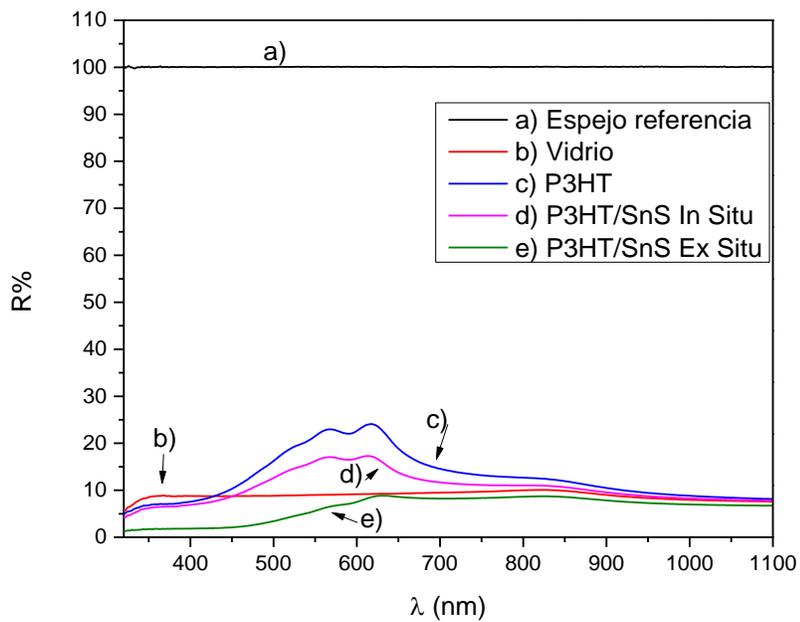


Figura 39.- Espectro de reflectancia de las películas P3HT, P3HT/SnS *Ex situ*, P3HT/SnS *In situ* y vidrio.

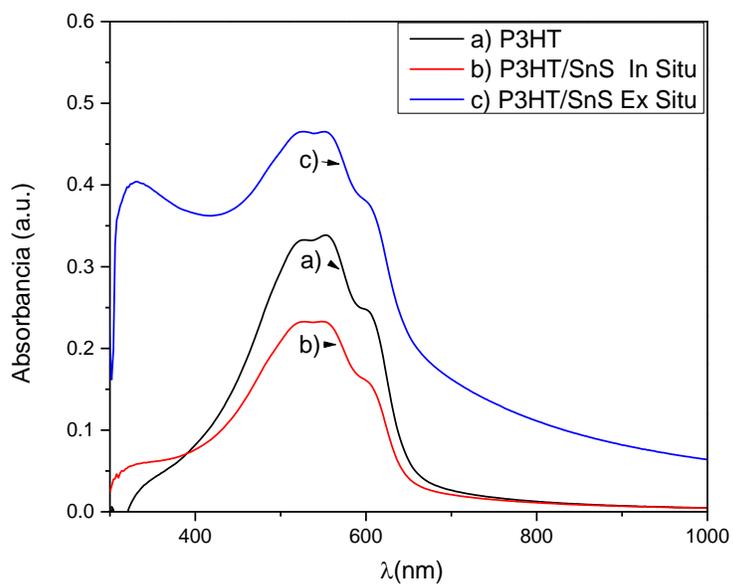


Figura 40.-Espectro de transmitancia de las películas P3HT, P3HT/SnS *Ex situ*, P3HT/SnS *In situ* y vidrio.

5.2.3 Fotorespuesta.

Se determinaron la conductividad de las películas mediante la relación entre la resistencia (R) y la resistividad (ρ) con la siguiente ecuación de $R = \rho \cdot \frac{S}{L \cdot d}$ donde en L es la longitud de los contactos de plata, d es el espesor de la película y S es la separación entre los contactos de plata (Figura 41). Despejando ρ se obtiene $\rho = R \frac{L \cdot d}{S}$, debido a que la resistividad es inversamente proporcional a la conductividad ($\rho = \frac{1}{\sigma}$), entonces se puede sustituir a términos de conductividad con la siguiente ecuación $\sigma = \frac{1}{R} \frac{S}{L \cdot d}$.

Aplicando la ecuación anterior se determinó conductividad de los compositos mediante fotorespuesta, dejando las muestras en obscuridad por 5 segundos, luego bajo iluminación por 35 segundos, y finalmente en obscuridad de nuevo por 20 segundos. El voltaje aplicado para la medición de corriente fue de 5 V. Como se puede apreciar en la Figura 42, las conductividades del P3HT, tanto en obscuridad (σ_{obs}) como bajo iluminación (σ_{ilum}) son mayores en comparación de los P3HT/SnS *In situ* y P3HT/SnS *Ex situ*. Sin embargo, los compositos muestran una mayor fotorespuesta, como se puede observar en la Tabla 8. La fotorespuesta, FR es igual $(\sigma_{ilum} - \sigma_{obs}) / \sigma_{obs}$. En cambio, la muestra P3HT/SnS *In situ* tiene una FR de 2.60. La muestra que tiene mayor fotorespuesta es la del P3HT/SnS *Ex situ*, llegando a un valor de FR igual a 9.25. Es evidente que la incorporación de las nanopartículas SnS/SnS₂, mejoran la foto respuesta del material.

Tabla 8.-Conductividad en oscuridad, conductividad bajo iluminación, y fotorespuesta de P3HT, P3HT/SnS *In Situ* y P3HT/SnS *Ex situ*.

Muestra	Conductividad en Oscuridad ($\sigma_{osc}, \Omega^{-1}cm^{-1}$)	Conductividad bajo iluminación ($\sigma_{ilum}, \Omega^{-1}cm^{-1}$)	Fotorespuesta, FR
P3HT	3.51×10^{-5}	7.77×10^{-5}	1.21
P3HT/SnS <i>In Situ</i>	6.72×10^{-6}	2.42×10^{-5}	2.60
P3HT/SnS <i>Ex Situ</i>	9.32×10^{-7}	9.55×10^{-6}	9.25

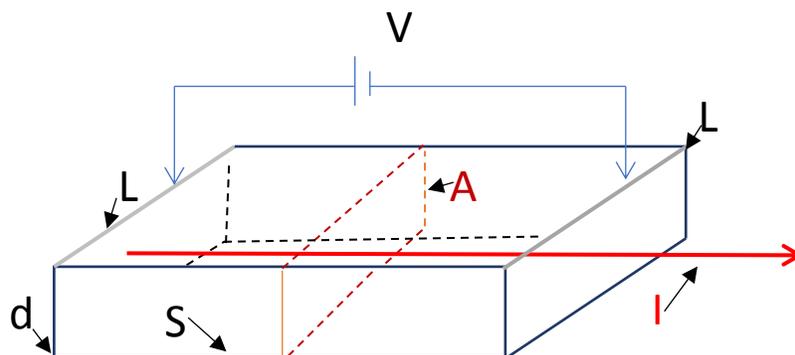


Figura 41.- Esquema de las mediciones para la determinación de la resistencia.

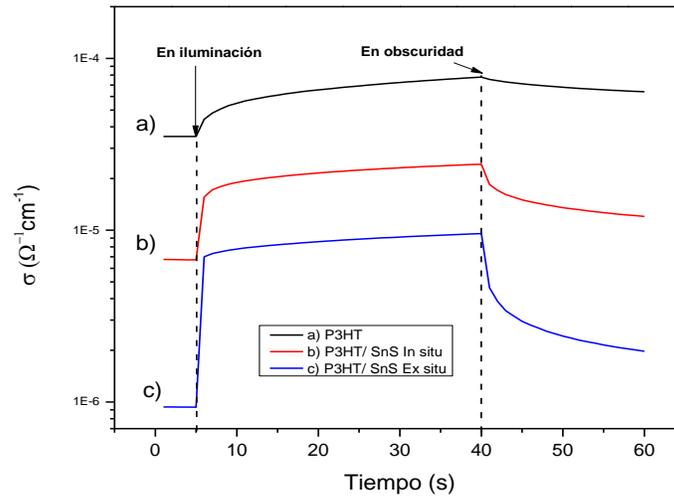


Figura 42.- Comparación de la conductividad entre el P3HT, P3HT/SnS *In Situ* y P3HT/SnS *Ex Situ*.

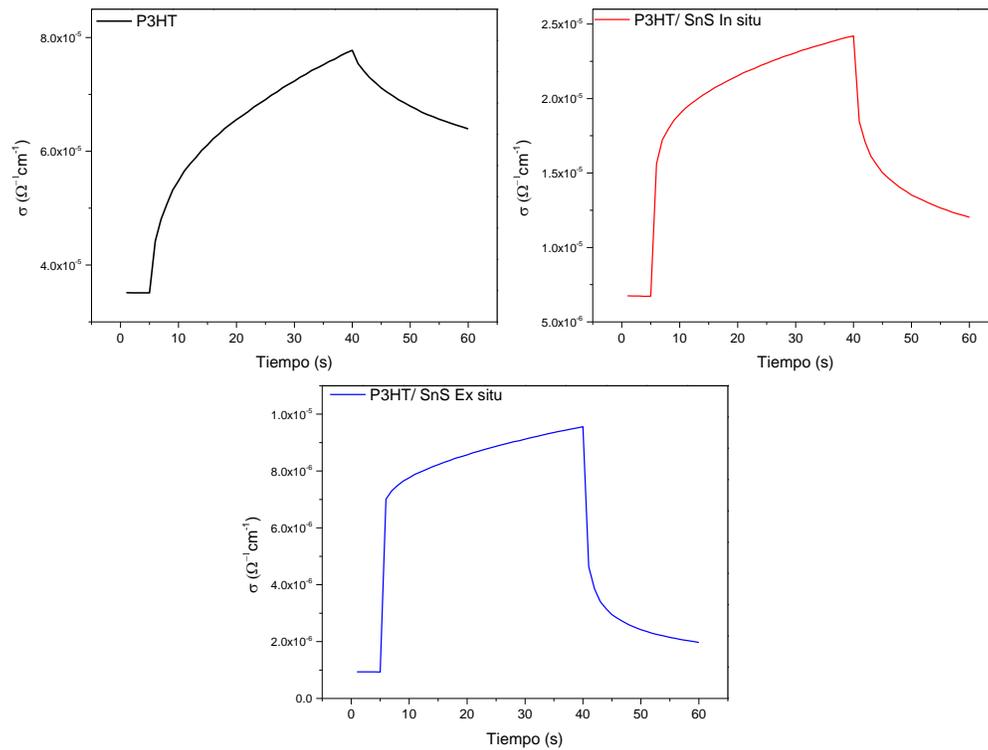


Figura 43.- Espectros de Fotorespuesta del P3HT, P3HT/SnS *In situ* y P3HT/SnS *Ex situ*.

Un aspecto importante observado en la síntesis de las nanopartículas mediante la reacción Líquido -Gas, fue la generación del ácido sulfhídrico. Ya que al variar la concentración de H_2S ocasionó que la reacción en la cámara 2 (donde se lleva la síntesis de SnS) se va tornó más lenta, esto provocó un tiempo mayor de reacción entre la sal precursora y el H_2S , el cual fue es lo suficiente para la generación de un material con mayor cristalinidad (la cual se observa en DRX), además de un crecimiento preferencial, obteniendo así nanopartículas y nanobarras.

Los estudios químicos realizados mediante FTIR y XPS, determinaron que las nanopartículas, están constituidas con una coraza de SnS_2 , con un núcleo de SnS, Lo cual se atribuyó al decrecimiento de la concentración del gas H_2S con el tiempo, ocasionando un gran número de vacancias de azufre. Este sistema núcleo-coraza, esta recubiertas por iones acetatos los cuales están haciendo una coordinación con los Sn^{4+} de las nanopartículas de SnS/ SnS_2 , es por esto por lo que en XPS se observa un pico de SnO_2 , y en FTIR, según la literatura se observa la ausencia del pico característico a $C=O$ ⁴⁵.

Al adicionar las nano partículas de SnS/ SnS_2 al P3HT se observó una ampliación del rango de absorción del P3HT, provocando una mayor absorción del material. Esta mejora en las propiedades ópticas hace que el material P3HT/SnS *Ex situ* tenga una mayor foto respuesta en comparación del P3HT solo y P3HT/SnS *In situ*, debido a que se generan mayor número de electrones fotoexcitados. Sin embargo, la propiedad eléctrica del P3HT/SnS *Ex situ* disminuyen, en consecuencia, a la presencia de los iones acetatos los cuales impiden el transporte de cargas. Mediante fotoluminiscencia se observa un apagamiento de la señal de emisión para el caso del P3HT/SnS *Ex situ*, lo que sugiere una transferencia de portadores de cargas entre el P3HT y el SnS, la cual es atribuida a la buena dispersión de las nanopartículas de SnS/ SnS_2 a través del P3HT, Mientras que para el caso del P3HT/SnS *Ex situ* el aumento de la intensidad de fotoluminiscencia del P3HT, nos puede sugerir, que los iones Sn^{2+} son incorporados en el P3HT aumentando la fotoluminiscencia.

5 CONCLUSIONES

Se logró obtener el compuesto P3HT/SnS por la ruta *Ex situ*. Mediante la ruta *Ex situ*, se sintetizaron nanopartículas y nanobarras de SnS/SnS₂ suspendidas en diclorobencenos. Las nanopartículas presentaron un E_g de 1.3 eV y estructura cristalina ortorrómbica. Al adicionar las nanopartículas de SnS/SnS₂ al P3HT se observó una mejora en las propiedades ópticas, ampliando el rango de absorción y con ello aumentando la fotorespuesta, aun así, las propiedades conductoras se ven afectadas. Mediante fotoluminiscencia se determinó la existencia de transferencia de cargas entre el P3HT y las nanopartículas de SnS/SnS₂. El P3HT/SnS fabricado con el método *In situ* presenta una mejora en fotoluminiscencia y con ello este compuesto puede ser utilizado común sensor.

6 PERSPECTIVAS

- Mejorar el sistema Líquido-Gas mediante la adición de sensores, capaces de medir y controlar el flujo del gas H₂S.
- Mejorar las propiedades eléctricas del composito P3HT/SnS *Ex situ*.
- Utilizar el composito P3HT/SnS en una celda solar híbrida.
- Estudiar y Mejorar el método *In situ* para la obtención de P3HT/SnS

7 BIBLIOGRAFÍA

1. Fromer, N.; Diallo, M., Nanotechnology and clean energy: sustainable utilization and supply of critical materials. *Journal of Nanoparticle Research* **2013**, *15* (11), 1-15.
2. Scragg, J. J., *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics: Synthesis and Characterisation by Electrochemical Methods*. Springer: 2011.
3. Petti, C. J.; Hilali, M. M.; Prabhu, G., 10 - Thin Films in Photovoltaics. In *Handbook of Thin Film Deposition (Third Edition)*, Seshan, K., Ed. William Andrew Publishing: Oxford, 2012; pp 313-359.
4. Romero Tous, M., *Energía solar fotovoltaica*. Ceac: [Barcelona, 2010.
5. Gou, X.-L.; Chen, J.; Shen, P.-W., Synthesis, characterization and application of SnS_x (x = 1, 2) nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *93* (2-3), 557-566.
6. Tarín, F. V. Síntesis de Películas Delgadas de Sulfuro de Estaño (SnS) por Depósito Químico para su Aplicación en Celdas Solares. Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, 2010.
7. Minnam Reddy, V. R.; Gedi, S.; Park, C.; R.W, M.; K.T, R. R., Development of sulphurized SnS thin film solar cells. *Current Applied Physics* **2015**, *15* (5), 588-598.
8. Sánchez-Juárez, A.; Tiburcio-Silver, A.; Ortiz, A., Fabrication of SnS₂/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **2005**, *480-481*, 452-456.
9. Guo, X.; Xie, H.-J.; Zheng, J.-W.; Xu, H.; Wang, Q.-K.; Li, Y.-Q.; Lee, S.-T.; Tang, J.-X., The synthesis of multi-structured SnS nanocrystals toward enhanced performance for photovoltaic devices. *Nanoscale* **2015**, *7* (3), 867-871.
10. Klauk, H., *Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications*. Wiley: 2006.
11. Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F., *Handbook of thiophene-based materials: applications in organic electronics and photonics*. Wiley Online Library: 2009.
12. Cota-Leal, M.; Sotelo-Lerma, M.; Corona-Corona, I.; Quevedo-Lopez, M. A., In Situ Growth of In₂S₃ Nanorods in Poly(3-Hexylthiophene) Hybrid Films. *Journal of Electronic Materials* **2015**, *45* (4), 2266-2273.
13. Bemski, G.; Regional Scientific and Technological Development, P., *Semiconductores*. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Departamento de Asuntos Científicos, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos: Washington, D.C., 1970.
14. Pierret, R. F., *Semiconductor device fundamentals*. Addison-Wesley: Reading, Mass., 1996.
15. Hamaguchi, C., *Basic semiconductor physics*. **2010**.
16. Viñas, L. P.; Cardona, J. C., *Dispositivos electrónicos y fotónicos. Fundamentos*. Edicions Upc: 2010.
17. Kasap, S. O., *Principles of electronic materials and devices*. McGraw-Hill: Boston, 2006.
18. Barrera, M. F., *Energía Solar: Electricidad Fotovoltaica*. Editorial Liber Factory.
19. Chang, R.; Álvarez Manzo, R.; Ponce López, S.; Zugazagoitia Herranz, R.; Jasso Hernán D Bourneville, E., *Química*. McGraw-Hill: México, 2010.
20. Rayner-Canham, G., *Descriptive inorganic chemistry*. W.H. Freeman: New York, 1999.
21. Parag, S. V.; Tara, P. D., *Thin Film Solar Cells Using Earth-Abundant Materials*. 2013.
22. Peng, H.; Jiang, L.; Huang, J.; Li, G., Synthesis of morphologically controlled tin sulfide nanostructures. *Journal of Nanoparticle Research* **2007**, *9* (6), 1163-1166.
23. Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L., Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (4), 926-952.
24. Brütting, W., Introduction to the Physics of Organic Semiconductors. In *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2006; pp 1-14.

25. Skotheim, T. A.; Reynolds, J., *Conjugated Polymers: Processing and Applications*. CRC Press: 2006.
26. Bundgaard, E.; Krebs, F. C., Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91* (11), 954-985.
27. Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Segura, J. L.; Bäuerle, P., Functional Oligothiophene-Based Materials: Nanoarchitectures and Applications. In *Handbook of Thiophene-Based Materials*, John Wiley & Sons, Ltd: 2009; pp 1-155.
28. McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L., Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes). *The Journal of Organic Chemistry* **1993**, *58* (4), 904-912.
29. Chen, T. A.; Rieke, R. D., The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (25), 10087-10088.
30. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D., Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2015**, *23* (1), 1-9.
31. Fraas, L. M.; Partain, L. D., *Solar Cells and Their Applications*. Wiley: 2010.
32. Wright, M.; Uddin, A., Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *107*, 87-111.
33. Skoog, D. A. A.; Holler, F. J. A.; Nieman, T. A. A.; G"mez, M. C. M., *Principios de análisis instrumental 5a Ed.* McGraw-Hill Interamericana de España S.L.: 2001.
34. Atkins, P. W.; Jones, L., *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. Médica Panamericana: 2006.
35. Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry, J. M., *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Getty Conservation Institute: 1999.
36. Rubinson, K. A.; Rubinson, J. F.; Larrauri Ros, L.; Madrid Albarrán, Y., *Análisis instrumental*. Prentice Hall: Madrid, 2001.
37. 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. \$195. *Surface and Interface Analysis* **1981**, *3* (4), v-v.
38. Wormald, J., *Métodos de difracción*. Reverté: 1978.
39. Zhou, W.; Wang, Z. L., Scanning microscopy for nanotechnology techniques and applications. **2007**.
40. Chen, L.; Deng, H.; Cui, J.; Tao, J.; Zhou, W.; Cao, H.; Sun, L.; Yang, P.; Chu, J., Composition dependence of the structure and optical properties of Cu₂MnxZn_{1-x}SnS₄ thin films. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *627*, 388-392.
41. Perkowitz, S., *Optical characterization of semiconductors: infrared, raman, and photoluminescence spectroscopy*. Academic Press: 1993.
42. Yen, W. M.; Shionoya, S.; Yamamoto, H., *Fundamentals of Phosphors*. CRC Press: 2006.
43. Shinde, K. N.; Dhoble, S. J.; Swart, H. C.; Park, K., Basic Mechanisms of Photoluminescence. In *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*, Shinde, K. N.; Dhoble, S. J.; Swart, H. C.; Park, K., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; pp 41-59.
44. Ronda, C. R., Emission and Excitation Mechanisms of Phosphors. In *Luminescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2007; pp 1-34.
45. Alexandros Stavrinnadis and Jason, M. S. a. C. A. C. a. A. G. C. a. P. S. G. a. A. A. R. W., SnS/PbS nanocrystal heterojunction photovoltaics. *Nanotechnology* **2010**, *21* (18), 185202.

46. Cano, E.; Bastidas, J. M.; Polo, J. L.; Mora, N., Study of the Effect of Acetic Acid Vapor on Copper Corrosion at 40 and 80% Relative Humidity. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148* (11), B431-B437.
47. Alexander V. Naumkin, A. K.-V., Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell, **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database**. In *September 15, 2012*, June 06, 2000 ed.; the Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) Material Measurement Laboratory (MML). United States of America, 2000.
48. Siegbahn, B. J. L. a. K. H. a. G. J. a. U. G. a. A. F. a. C. N. a. K., Molecular Spectroscopy by Means of ESCA II. Sulfur compounds. Correlation of electron binding energy with structure. *Physica Scripta* **1970**, *1* (5-6), 286.
49. Whittles, T. J.; Burton, L. A.; Skelton, J. M.; Walsh, A.; Veal, T. D.; Dhanak, V. R., Band Alignments, Valence Bands, and Core Levels in the Tin Sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃: Experiment and Theory. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (11), 3718-3726.
50. Morgan, W. E.; Van Wazer, J. R., Binding energy shifts in the x-ray photoelectron spectra of a series of related Group IVa compounds. *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77* (7), 964-969.
51. Alam, F.; Dutta, V., Tin sulfide (SnS) nanostructured films deposited by continuous spray pyrolysis (CoSP) technique for dye-sensitized solar cells applications. *Applied Surface Science* **2015**, *358*, 491-497.
52. Alexander V. Naumkin, A. K.-V., Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database**. (accessed 8 de junio del 2015).

8 ANEXOS

Se participó en la XXI Reunión Universitaria de Investigación en materiales el 30 de noviembre de 2016, con el tema “SÍNSTESIS DE PARTÍCULAS DE SNS_x (x=1,2) MEDIANTE UN MÉTODO DE REACCIÓN LÍQUIDO-GAS”.

Se realizó una estancia en el Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), en el laboratorio de Polímeros Conductores y Celdas Solares Poliméricas, bajo la supervisión de la Dra. Hailin Zhao Hu. El periodo comprendido de la estancia fue del 16 de enero al 16 de mayo del 2017.