



Tecnológico Nacional de México Campus Querétaro

NANOMATERIALES SEMICONDUCTORES DE ZnS OBTENIDOS MEDIANTE DEPÓSITO EN BAÑO QUÍMICO PARA EL DISEÑO DE DISPOSITIVOS DE PELÍCULA DELGADA

TESIS

Que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN INGENIERÍA

presenta:

MIGUEL SERRANO ROMERO

Dirigida por:

Director: Dr. Oscar Gómez Guzmán

Codirector: Dra. Mónica Balvanera Ortuño López

Asesor: Dra. Esperanza Rodríguez Morales

Octubre, 2022

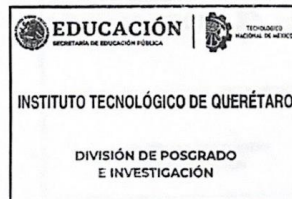
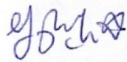
SERRRANO ROMERO MIGUEL
ESTUDIANTE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA
PRESENTE

De acuerdo con el Reglamento para Exámenes Profesionales de la Dirección General de Educación Superior Tecnológica, se le autoriza la impresión de la Tesis, para obtener el Grado de MAESTRÍA EN INGENIERÍA, titulada:

"NANOMATERIALES SEMICONDUCTORES DE ZnS OBTENIDOS MEDIANTE DEPÓSITO EN BAÑO QUÍMICO PARA EL DISEÑO DE DISPOSITIVOS DE PELÍCULA DELGADA"

Para el correspondiente Examen de Grado.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica
"La tierra será, como sean los hombres"



GABRIELA PINEDA CHACÓN
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Coordinación de Maestría
Archivo

YJF*



Av. Tecnológico s/n esq. Mariano Escobedo, Col. Centro, C.P.76000, Querétaro, Querétaro.
Plantel Centro tel. 01(442) 2274400 ext. 4421 y Plantel Norte tel. 01(442) 2435554
e-mail: depin@queretaro.tecnm.mx



A QUIEN CORRESPONDA:

Por medio de la presente se hace constar que el trabajo de tesis con título: "**NANOMATERIALES SEMICONDUCTORES DE ZnS OBTENIDOS MEDIANTE DEPÓSITO EN BAÑO QUÍMICO PARA EL DISEÑO DE DISPOSITIVOS DE PELÍCULA DELGADA**"; ha sido revisado por medio de la herramienta de software TURNITIN, cuyo resultado se anexa a la presente y **no se ha encontrado evidencias de plagio en su realización**. El autor de dicho trabajo, estudiante de **Maestría en Ingeniería, MIGUEL SERRANO ROMERO**, es el responsable de la autenticidad y originalidad del mismo y; manifiesta que para su desarrollo ha utilizado diversas citas para su soporte, mismas que han sido marcadas a lo largo del mismo y listadas al final como REFERENCIAS bibliográficas.

Se extiende la presente para la continuación del proceso de obtención del grado de Maestría en Ingeniería, y a petición del interesado.

Sin más por el momento, agradezco su disposición y valioso apoyo.

ATENTAMENTE
*Excelencia en Educación Tecnológica
La tierra será, como sean los hombres*



GABRIELA PINEDA CHACÓN
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo

Jany*



Av. Tecnológico s/n esq. Mariano Escobedo, Col. Centro, C.P.76000, Querétaro, Querétaro.
Plantel Centro tel. 01(442) 2274400 ext. 4421 y Plantel Norte tel. 01(442) 2435554
e-mail: depin@queretaro.tecnm.mx



2022 Flores
Año de Magón
GOBIERNO DEL ESTADO DE QUERÉTARO

Santiago de Querétaro, Qro. 12 de octubre de 2022.

El que suscribe, egresado de Maestría en Ingeniería; de manera libre y voluntaria autorizo al Centro de Información del Tecnológico Nacional de México Campus Querétaro a difundir la obra de mi autoría con el Título del trabajo NANOMATERIALES SEMICONDUCTORES DE ZnS OBTENIDOS MEDIANTE DEPÓSITO EN BAÑO QUÍMICO PARA EL DISEÑO DE DISPOSITIVOS DE PELÍCULA DELGADA. Para fines académicos, científicos y tecnológicos, mediante formato CD-ROM o digital, desde Internet, Intranet y en general cualquier formato conocido o por conocer.

Dicha obra estará disponible al estudiantado de esta Institución a partir del mes de octubre, fecha en la cual se puede difundir la obra.

Postulante: MIGUEL SERRANO ROMERO

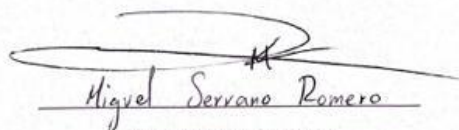
No. de Control: M20141296

Correo electrónico: m20141296@itq.edu.mx

Título de la obra: NANOMATERIALES SEMICONDUCTORES DE ZnS OBTENIDOS MEDIANTE DEPÓSITO EN BAÑO QUÍMICO PARA EL DISEÑO DE DISPOSITIVOS DE PELÍCULA DELGADA

Área del conocimiento: Semiconductores

Palabras clave de la obra: Sulfuro de zinc, baño químico, películas delgadas, energías limpias



Miguel Serrano Romero

NOMBRE Y FIRMA

Índice general

Índice de Figuras	6
Índice de Tablas	8
Agradecimientos y dedicatorias.....	9
Resumen	10
Abstract.....	11
1. Introducción.....	13
1.2. Objetivos (General y Específicos).....	16
1.2.1. Objetivo general	16
1.2.2. Objetivos específicos.....	16
1.3. Metas.....	16
1.4. Hipótesis.....	17
2. Marco Teórico	19
2.1. Generalidades.....	19
2.1.1. Películas delgadas.....	19
2.1.2. Nanomateriales.....	23
2.1.3. Semiconductores	27
2.1.3.1. Semiconductores Intrínsecos.....	28
2.1.3.2. Semiconductores Extrínsecos	29
2.1.3.3. Unión pn	31
2.1.4. Depósito en Baño Químico.....	37
2.1.4.1. Recubrimiento SILAR.....	41
2.2. Antecedentes.....	46
3. Metodología	50
4. Resultados	59
4.1. Propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-vis	60
4.1.1. Propiedades ópticas Películas Delgadas de ZnS dopadas con Cobre..	69
4.2. Propiedades eléctricas mediante mediciones de resistividad eléctrica ...	73
4.3. Propiedades morfológicas mediante perfilómetro óptico y de contacto..	77
4.4. Resultados extraordinarios	80
Referencias bibliográficas	85
Anexos.....	94
Apéndice	106

Índice de Figuras

Figura 1. Películas delgadas, escala que contempla a estos dispositivos.....	19
Figura 2. Clasificación de diversas técnicas de deposición de películas delgadas.....	21
Figura 3. Áreas de investigación en desarrollo, investigación y depósito de películas delgadas.....	22
Figura 4. Diagrama HOMO y LUMO de una molécula. Cada círculo representa un electrón en un orbital; la energía suministrada es absorbida por un electrón en el HOMO, saltando al LUMO.....	25
Figura 5. Resistividad eléctrica.....	27
Figura 6. Ancho de energía de materiales (a) Aislantes, (b) Semiconductores y (c) Conductores.....	28
Figura 7. Silicio y Germanio.....	28
Figura 8. Elementos del grupo II al grupo VI de la tabla periódica de los elementos.....	29
Figura 9. Semiconductor extrínseco tipo p, Silicio y Boro.....	30
Figura 10. Semiconductor extrínseco tipo n, Silicio y Fósforo.....	30
Figura 11. Regiones en un semiconductor de tipo <i>pn</i>	31
Figura 12 (a) y (b). Estructura atómica (a) del Azufre y (b) del Zinc.....	32
Figura 13. Usos principales del Zinc producido anualmente.....	33
Figura 14. Modelos mostrando la diferencia de estructuras cristalinas entre wurtzita y zinc blenda. (a y b) Muestran el cuarto enlace interatómico (R) para la wurtzita y (L) para la estructura zinc blenda. (c y d) Muestran las conformaciones eclipsadas y diedro escalonado. (e y f) Arreglo atómico a lo largo del eje de empaque cerrado.....	34
Figura 15 (a) Estructura zinc-blenda. (b) Estructura wurtzita.....	35
Figura 16. Depósito en Baño Químico.....	37
Figura 17. Depósito en Baño Químico. Mecanismo ion-por-ion y clúster-por-clúster de ZnS.....	39
Figura 18. Esquema del método SILAR para el depósito de películas delgadas (a) Precursor catiónico, (b) Agua intercambio iónico, (c) Precursor aniónico y (d) Agua intercambio iónico.....	41
Figura 19. Espectro electromagnético, técnicas espectroscópicas: Espectrofotometría.....	44
Figura 20. (a) Imagen TEM (recuadro: distribución de diámetro) de F-GQDs. (b) Imagen HRTEM de F-GQDs.....	46

Figura 21. Sección transversal de una muestra obtenida por deposición de NS de 540 nm de diámetro para una fracción volumétrica de 7.0% y aceleración de (a) 2.1 rad·s ⁻² y (b) 1.0 rad·s ⁻²	47
Figura 22. Ruta crítica del desarrollo y síntesis de proyecto de investigación.....	51
Figura 23. Descripción del sistema: Depósito en baño químico de películas delgadas ZnS..	52
Figura 24. Preparación de película delgada desde la deposición dentro de la cámara de reacción a través de extracción, lavado y etiquetado.....	56
Figura 25. Preparación de tinta conductiva a partir de productos caseros; a) Preparación de baterías para extracción de materiales conductivos, b) extracción de componentes de batería, c) producto conductivo extraído de baterías y d) uso de vinagre y esmalte para consistencia.....	57
Figura 26. a) Películas delgadas de ZnS depositadas por CBD, b) Muestra lista para análisis.....	59
Figura 27. (a) Se agrupan los espectros de transmitancia PD1 a PD7 a 30 min de tiempo de deposición. b) ZnS <i>Band gap</i> estimado utilizando el modelo Tauc del grupo PD7 a los 30 min.....	60
Figura 28. (a) Se agrupan agrupa los espectros de transmitancia PD1 a PD7 a 60 min de tiempo de deposición. (b) ZnS <i>Band gap</i> estimado utilizando el modelo Tauc del grupo PD7 a los 60 min.....	61
Figura 29. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS del grupo PD7 con modificaciones de Tiourea a 1 M y 70 °C. Etiquetados como serie D (D1, D2 y D3).....	62
Figura 30. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS, con parámetros de depósito del grupo PD7 trabajando a 80 °C, serie T.....	63
Figura 31. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS, con parámetros de depósito del grupo PD7 trabajando a 70 °C, serie T.....	64
Figura 32. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS, con parámetros de depósito del grupo PD7 trabajando a 70 °C, serie T.....	65
Figuras 33. a Grupo PD7, b Grupo PD6, c Grupo PD5, d Grupo PD4.....	66
Figuras 34. a Grupo 3, b Grupo 3 con muestra L, c Grupo 2, d Grupo 1.....	68
Figura 35. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS en diferentes tiempos de deposición dopadas con cobre mediante la técnica SILAR por 8 segundos.....	69
Figura 36. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS en diferentes tiempos de deposición dopadas con cobre en el mismo Baño Químico en una relación Zn 1:10 Cu..	70
Figura 37. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS en diferentes tiempos de deposición dopadas con cobre mediante la técnica SILAR por 8 segundos.....	71
Figura 38. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS en diferentes tiempos de deposición dopadas con cobre mediante la técnica SILAR por 4 segundos.....	72

Figura 39. a) Primeros Foto-resistores preparados, b) Foto-resistores de PbS acondicionados por un método manual con contactos de pintura conductiva de Cu, Ag y Pt.....	73
Figura 40. Resistencia eléctrica de los foto-resistores de PbS en condiciones de iluminación y oscuridad, a) análisis por gráfica de líneas b) por gráfica de barras.....	74
Figura 41. Resistencia eléctrica de los foto-resistores serie A medidas en condiciones de iluminación (a) y oscuridad (b) en función del tiempo.....	75
Figura 42. Resistencia eléctrica por unidad de área (mm ²) de los foto-resistores en condiciones de oscuridad y de iluminación de grupos de sensores iguales espesores.....	76
Figura 43. Imágenes de perfilometría, b) Imágenes de rugosidad tridimensional y bidimensional.....	77
Figura 44. Espesor y rugosidad de las películas depositadas en función al tiempo de depósito.....	78
Figura 45. Imágenes de perfilometría de contacto, rugosidad de películas delgadas de ZnS depositadas sobre sustrato de vidrio a 120 minutos, grupo PD7.....	78
Figura 46. a) Imágenes de perfilometría de contacto, b) rugosidad de películas delgadas de ZnS depositadas sobre sustrato de cuarzo a 120 minutos a 75°C.....	79
Figura 47. Imágenes de perfilometría de contacto, rugosidad de películas delgadas de ZnS depositadas sobre sustrato de vidrio a 120 minutos dopadas con cobre.....	80
Figura 48. Ángulo de contacto de películas delgadas de ZnS depositadas sobre sustrato de vidrio a 120 minutos, grupo PD7.....	80
Figura 49. Ángulo de contacto de películas delgadas de ZnS depositadas sobre sustrato de cuarzo a 120 minutos a 75°C.....	81
Figura 50. Ángulo de contacto de películas delgadas de ZnS depositadas sobre sustrato de vidrio a 120 minutos dopadas con cobre.....	81

Índice de Tablas

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes métodos de deposición utilizadas para la formación de películas delgadas de dióxido de titanio.....	22
Tabla 2. Aplicaciones de los nanomateriales.....	26
Tabla 3. Principales propiedades del Sulfuro de Zinc.....	36
Tabla 4. Estado del Arte, Síntesis de películas delgadas: Precursor Catiónico, Aniónico, Ión hidroxilo y agente quelante (Anexo II).....	38
Tabla 5. Parámetros de Síntesis de Películas Delgadas de ZnS mediante la técnica CBD (Anexo III).....	40
Tabla 6. Sulfato de Zinc, Acetato de Zinc, Citrato de Sodio, Tiourea, Hidróxido de Potasio, Buffer pH – 10, Tioacetamida.....	50
Tabla 7. Parámetros de Síntesis determinados como ruta metodológica (Anexo IV).....	54
Tabla 8. Parámetros de síntesis. Comportamiento variación de Tiourea y pH (Anexo V).....	55

Agradecimientos y dedicatorias

Este trabajo fue apoyado financieramente por TecNM **[Proyecto N° 10363.21-P]**. Agradeciendo a CONACyT por su beca **[CVU: 1056447]**, por darme la oportunidad **de estudiar con excelentes compañeros** y profesores, en un programa perteneciente al Padrón del Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNPC) del CONACYT, en el área de Materiales y Nanotecnología.

Dedico esta Tesis a mi hermano, quien ha sido la persona con quien he crecido. Que me ha motivado a hacer cosas que nunca hubiese creído que fuera capaz de hacer, mientras me ayudaba a mantenerme centrado, con los pies en la tierra, en cada uno de los retos a los que me he enfrentado.

A mi mamá, que ha sido eje en nuestra formación, y, sobre todo, guía y apoyo al establecimiento de nuestra identidad: quienes somos como hijos, amigos, compañeros y profesionistas. A comprender que, mientras más fuerza adquiera uno, por preparación, formación y calidad humana, más retos se presentarán en el día a día. Situaciones que podrán nublar nuestro juicio, sin embargo, nos ha dado las herramientas necesarias para observar nuestro entorno y lograr dar con una solución congruente, salvaguardando nuestra salud y la salud de nuestros seres queridos.

A mi papá, a mi abuelo, a chato QEPD y a mis amigos.

En memoria de Rubén Salvador Romero Márquez MSP,
*Jefe de la Unidad de Vigilancia Epidemiológica Hospitalaria
Hospital Star Médica de Querétaro.*

Resumen

Los dispositivos optoelectrónicos, como las celdas solares, son utilizados ampliamente en la industria. No obstante, su fabricación se ha visto afectada por su toxicidad desde la extracción minera, su síntesis, formación de película y, finalmente la síntesis y procesamiento de los materiales que conforman su estructura, hasta la eliminación incorrecta de sus residuos. Es necesario encontrar alternativas para obtener dispositivos optoelectrónicos que reduzcan el daño con el menor impacto ambiental a lo largo de su ciclo de vida. El depósito en baño químico (DBQ, CBD iniciales de sus siglas en inglés) es un procedimiento ampliamente utilizado en la fabricación de materiales semiconductores, como lo es en el depósito de películas delgadas de CdS. ZnS es un material semiconductor con propiedades ópticas y estructurales comparables al CdS, con procesos de síntesis similares, por su reproducibilidad y eficiencia, y menos tóxicos, con potencial de producción de capas de ventanas de células solares de reciente generación con alto potencial para reducir los costos en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. El objetivo general de esta investigación es sintetizar películas delgadas de ZnS sobre sustrato de vidrio, espesores superiores a 50nm, utilizando la técnica del CBD y caracterizar sus propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas. Las películas delgadas fueron sintetizadas por CBD utilizando soluciones de crecimiento que consisten en iones Zn^{+2} , $(OH)^{-1}$, un agente complejante y un amortiguador de pH, para el crecimiento de películas delgadas con adsorción, difusión superficial, nucleación y proceso de crecimiento. Luego, midió la eficiencia del intercambio de portadores de carga y su alteración en función del haz de luz incidente. Se obtuvieron baños químicos transparentes en las primeras etapas de la reacción para la obtención de baños químicos transparentes, en las primeras etapas de la reacción, y para la precipitación de ZnS. La composición de los baños fue adecuada en cuanto a las proporciones del agente acompañante (10ml $Na_3C_6H_5O_7$ 0.5 M, 2ml KOH 0.5 M, y 10ml Buffer pH 10.0), la fuente de iones de zinc (10ml $ZnSO_4$ 0.1 M), la fuente de iones sulfuro (15ml CH_4N_2S 0.1 M) y el pH (10 – 12, Buffer pH 10.0). Las películas de sulfuro de zinc eran homogéneas, transparentes y fuertemente unidas a su sustrato. La deposición química en baño ha permitido la generación de material optoelectrónico de bajo costo, con pocos recursos de mano de obra y materiales de laboratorio. Se trabajó en aumentar el espesor de películas delgadas por encima de 50 nm para trabajar y realizar pruebas óptimas en los materiales sintetizados. Para comprobar su eficiencia, se caracterizaron las películas delgadas sintetizadas mediante espectroscopia y perfilometría ultravioleta-visible, difracción de rayos X.

Palabras clave: Sulfuro de zinc, baño químico, películas delgadas, energías limpias.

Abstract

Optoelectronic devices, such as solar cells, are widely used in industry. However, its manufacture has been affected by its toxicity from mining extraction, its synthesis, film formation and, finally, the synthesis and processing of the materials that make up its structure, to the incorrect disposal of its waste. It is necessary to find alternatives to obtain optoelectronic devices that reduce damage with the least environmental impact throughout their life cycle. Chemical bath deposition (CBD) is a widely used procedure in the manufacture of semiconductor materials, as it is in the thin film depot of CdS. ZnS is a semiconductor material with optical and structural properties comparable to CdS, with similar synthesis processes, for its reproducibility and efficiency, and less toxic, with potential to produce window layers of new generation solar cells with high potential to reduce costs in the manufacture of optoelectronic devices. The general objective of this research is to synthesize thin films of ZnS on glass substrate, thicknesses greater than 50nm, using the CBD technique and characterize its optical, structural, morphological, and electrical properties. The thin films were synthesized by CBD using growth solutions consisting of Zn⁺², (OH)⁻¹ ions, a complexing agent, and a pH buffer, for thin film growth with adsorption, surface diffusion, nucleation, and growth process. He then measured the efficiency of charge carrier exchange and its alteration based on the incident beam of light. Transparent chemical baths were obtained in the early stages of the reaction to obtain transparent chemical baths, in the early stages of the reaction, and for ZnS precipitation. The composition of the baths was adequate in terms of the proportions of the accompanying agent (10ml Na₃C₆H₅O₇ 0.5 M, 2ml KOH 0.5 M, and 10ml Buffer pH 10.0), the source of zinc ions (10ml ZnSO₄ 0.1 M), the source of sulfide ions (15ml CH₄N₂S 0.1 M) and the pH (10 – 12, Buffer pH 10.0). The zinc sulfide films were homogeneous, transparent, and strongly attached to their substrate. Chemical deposition in bath has allowed the generation of low-cost optoelectronic material, with few resources of labor and laboratory materials. We worked on increasing the thickness of thin films above 50 nm to work and perform optimal tests on the synthesized materials. To check their efficiency, the thin films synthesized by spectroscopy and ultraviolet-visible profilometry, X-ray diffraction were characterized.

Keywords: Zinc sulfide, chemical bath, thin films, clean energies.

Capítulo I

Introducción

1. Introducción

Hoy en día la eficiencia de conversión de luz a electricidad no ha superado el 26% en la fabricación de celdas fotovoltaicas (Lammana *et al.*, 2020). Este tipo de celdas se han desarrollado en laboratorios de primer nivel, sin embargo, dejan un impacto ambiental desde su nacimiento hasta su deshecho (Ordaz Fernández *et al.*, 2018). Por ejemplo, se han sintetizado recubrimientos para celdas solares con dopajes complejos como CuGaSe_2 , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ en lugar de CdS (Mariappan *et al.*, 2011), $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ e incluso la incorporación de ZnSnP_2 (Nakatsuka *et al.*, 2016). Por tal motivo, es necesario sintetizar recubrimientos menos complejos con materiales poco dañinos y con eficiencias similares o superiores a los existentes, como los metales de transición con huella verde óptima para reducir el daño ambiental y evitar el uso exhaustivo de varios recursos (Serrato *et al.*, 2018).

Las tecnologías de recubrimientos proporcionan los medios de control de la superficie de un material. En este tipo de tecnologías se tienen las películas delgadas semiconductoras, que utilizadas como semiconductores extrínsecos de tipo n han dado resultados favorables como los reportados en las celdas solares basados en puntos cuánticos de PbS (Yuan *et al.*, 2014), los cuales se identifican en una nueva clasificación de materiales, los nanomateriales. Las tecnologías que utilizan escalas nanométricas, permiten a esta escala molecular y atómica, la manipulación de la materia. En ella los materiales a una escala entre 1 y 100 nanómetros muestran propiedades físicoquímicas y biológicas diferentes a aquella materia a escalas mayores (Foladori, 2016).

El sulfuro de zinc (ZnS) es un material semiconductor importante que, en comparación con CdS , se considera ecológico y ecoamigable debido a las propiedades del zinc como componente principal del semiconductor, el cual es un nutriente esencial para la vida. El zinc se presenta en diversas enzimas en los procesos del cuerpo humano, con propiedades fotocatalíticas, estructurales o reguladoras (López *et al.*, 2010), con un amplio ancho de banda prohibida ($> 3,5$ eV), con uso potencial en dispositivos de película delgada (Yang, 2019). Por ejemplo, dispositivos fotoluminiscentes, electroluminiscentes y más recientemente como capa de ventana tipo n para celdas solares de heterounión, donde se han presentado resultados sobre celdas fotovoltaicas de $\text{ZnO} / \text{ZnS} / \text{CuInSe}_2$ con una eficiencia de alrededor del 10%, que es una cifra prometedora.

Las películas delgadas de ZnS tienen un gran potencial para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos (Boteroa *et al.*, 2013). Estas películas se pueden utilizar como diodo emisor de luz en la región espectral de azul a ultravioleta debido a su amplia banda a temperatura ambiente de 3,7 eV. En su aplicación al área de la óptica, el ZnS se puede utilizar como reflector y filtro dieléctrico debido a su alto índice de refracción (2,35) y alta transmitancia en el rango visible, respectivamente. Varias técnicas como la epitaxia de haz molecular, la pulverización química por plasma, MOCVD, MOVPE y técnicas como la deposición electroquímica que se da en fase líquida, la deposición en baño químico o CBD (por sus siglas en inglés) se han utilizado para producir películas delgadas de ZnS (Doña, 1994). Muy recientemente se han realizado y estudiado este tipo de películas delgadas, del orden de nanómetros (nanopelículas). El logro de nanopelículas de gran superficie, ultradelgadas, flexibles y robustas ha sido posible a través de técnicas de autoensamblaje capa por capa (LbL), en revestimiento por rotación (Spin coating) o revestimiento por inmersión (Dip coating) (Greco *et al.*, 2011).

La producción de películas delgadas llevadas a cabo mediante el ensamblaje LbL se basan en un proceso cíclico en el que un material cargado se adsorbe sobre un sustrato y, después del lavado, se adsorbe un material con carga opuesta en la parte superior de la primera capa. Esto constituye una única bicapa con un grosor generalmente del orden de nanómetros, y el proceso de deposición puede repetirse luego hasta que se haya ensamblado una película multicapa del grosor deseado (Richardson *et al.*, 2015). Un método muy atractivo para producir películas delgadas de ZnS, debido a la posibilidad de deposición de grandes áreas a bajo costo, que se ha utilizado con éxito para la deposición de algunos sulfuros y seleniuros es el llamado método de deposición en baño químico (CBD), hay unos pocos datos sobre ZnS por CBD en artículos donde el objetivo principal es el estudio $Zn_xCd_{1-x}S$.

El proceso de CBD es un proceso de ensamblaje por inmersión que se realiza típicamente sumergiendo manualmente un sustrato plano en una solución del material deseado. La deposición en baño químico para obtener una película delgada por precipitación, utiliza una reacción química controlada. En esta los sustratos se sumergen en una solución alcalina que contiene el ión metálico, la fuente de calcogenuro, un agente complejante (para controlar la especiación del ión metálico) y la base añadida. Existen como opciones como agentes complejantes en la deposición por baño químico, como el amoníaco y la hidracina, de las películas delgadas de ZnS. Sin embargo, generalmente, las películas obtenidas por el método

de CBD son amorfas o poco cristalizadas. Por lo tanto, para mejorar la cristalinidad requerida en las películas delgadas, se necesitaba recocido a alta temperatura. Además, la deposición de ZnS por baño químico es más difícil que la deposición por baño químico de CdS, con procesos de síntesis menos tóxicos debido al remplazo de Cadmio por Zinc. Es evidente que existe una gama mucho más amplia de condiciones en las que puede producirse la deposición simultánea de sulfuro de zinc y óxido de zinc (Cheng, 2003).

En este sentido, los componentes de emisión y recepción de fotones son ampliamente utilizados en dispositivos electrónicos. En conjunto, aquellos dispositivos son nombrados optoelectrónicos, donde, por medio de radiación electromagnética se puede manipular un circuito eléctrico, o de manera contraria, con fuentes de energía eléctrica generar fotones para emitir algún tipo de señal lumínica como los dispositivos optoelectrónicos, que pueden ser los fotodiodos, y que son diodos láser que se utilizan en particular en lectores ópticos, como los LEDs, entre otros, para aprovechar la energía solar utilizando las celdas fotovoltaicas.

Sin embargo, la fabricación de estos dispositivos ha generado repercusiones de alto impacto al planeta debido a los componentes utilizados desde la extracción minera de los mismos, en su síntesis, en la formación de películas, en el acople de componentes optoelectrónicos y finalmente, en la incorrecta disposición de residuos una vez agotado su tiempo de vida útil (Celik *et al.*, 2016). Celik *et al.*, (2016), han reportado la toxicidad del uso de materiales alternativos en estructuras fotovoltaicas (PV), donde ésta varía en un rango amplio de afectación. En este sentido, se requieren alternativas en la obtención de dispositivos optoelectrónicos reduciendo el daño medioambiental en la producción, uso y disposición de estos equipos.

Por lo tanto, CBD es un procedimiento utilizado ampliamente en la fabricación de materiales semiconductores, como lo es en la deposición de películas delgadas de CdS, así como en la producción de capas-ventana de celdas solares de reciente generación u otros dispositivos optoelectrónicos. Por tal motivo, es de interés en el grupo de trabajo obtener recubrimientos menos tóxicos con potencial aplicación como dispositivos optoelectrónicos, mediante la CBD en la formación de películas delgadas de ZnS con espesores mayores a 50 nm llevadas a cabo en un reactor de vidrio, identificando los parámetros necesarios para la obtención de películas de buena calidad (homogéneas y bien adheridas al sustrato).

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Sintetizar películas delgadas de ZnS sobre sustrato de vidrio, de espesores mayores a 50nm, mediante la técnica CBD y caracterizar sus propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas.

1.1.2. Objetivos específicos

- Obtener películas delgadas de ZnS de espesores mayores a 50nm utilizando la técnica de Depósito en Baño Químico (CBD, *Chemical Bath Deposition*).
- Caracterizar las propiedades ópticas y eléctricas mediante Espectrofotómetro UV-vis y pruebas de Resistividad Eléctrica de las películas obtenidas.
- Caracterizar sus propiedades morfológicas a través de Perfilómetro.
- Determinar el potencial desarrollo de dispositivos optoelectrónicos a partir de las películas obtenidas.

1.2. Metas

Se sintetizarán las películas delgadas de ZnS para su dopaje con metales de transición y mejorar sus propiedades como dispositivos optoelectrónicos.

Se propondrá el uso alternativo de materiales con propiedades optoelectrónicas, disminuyendo su impacto por toxicidad medioambiental, así como su viabilidad de escalamiento del proceso hacia su fabricación y su reproducibilidad.

Se generará conocimiento sobre los dispositivos para su divulgación en foros académicos Ad Hoc, que permitirá a su vez la conclusión de una tesis de maestría en la formación de profesionales altamente calificados.

1.3. Hipótesis

La síntesis de películas delgadas de ZnS con espesores mayores a 50nm, permitirá obtener dispositivos cuyas propiedades eléctricas sean comparables a las del mercado, con su potencial disminución del efecto tóxico de los semiconductores CdS y PbS.

Capítulo II

Marco Teórico

2. Marco Teórico

2.1. Generalidades

2.1.1. Películas delgadas

Las películas delgadas tienen un gran impacto en la era moderna de la tecnología ya que se consideran la columna vertebral de aplicaciones avanzadas en varios campos, como dispositivos ópticos, aplicaciones ambientales, dispositivos de telecomunicaciones, dispositivos de almacenamiento de energía, etc. Los dispositivos electrónicos, los revestimientos, las pantallas, los sensores, los equipos ópticos y muchas otras tecnologías dependen de la deposición de películas delgadas; incluso cuando existen métodos bien establecidos en la producción de alta calidad de películas, todavía existe un interés considerable en métodos alternativos que pueden ser menos costosos, más confiables o capaces de producir películas con propiedades nuevas o mejoradas. La cuestión crucial para todas las aplicaciones de películas delgadas depende de su morfología y estabilidad. La forma y estructura de las películas delgadas depende en gran medida de las técnicas de deposición. Las películas delgadas pueden depositarse por rutas físicas y químicas (Figura 1) (Brauman & Szuromi, 1996; Jilani, 2017).

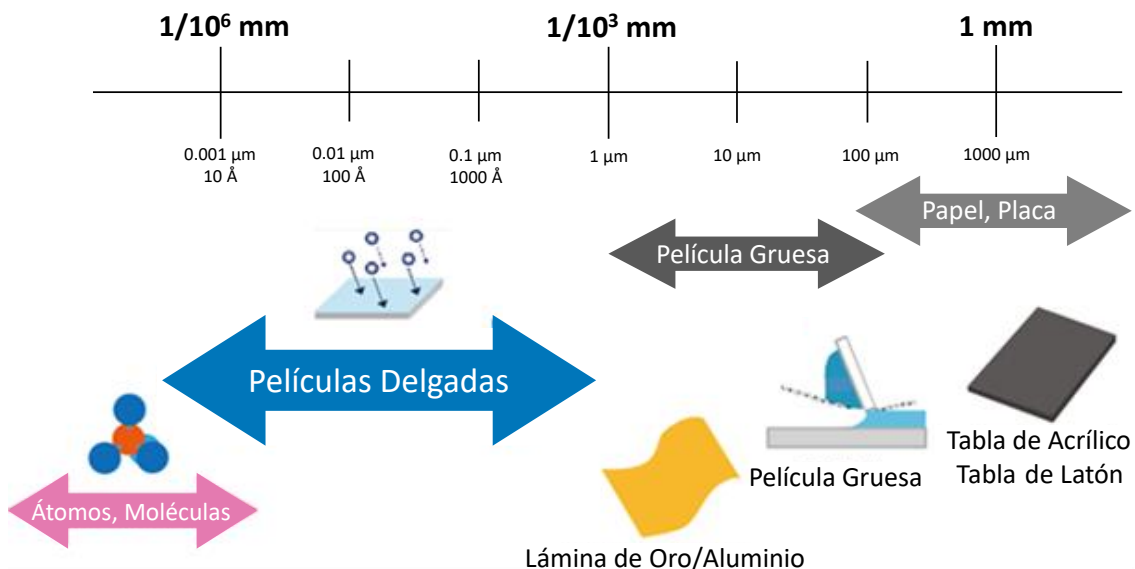


Figura 1. Películas delgadas, escala que contempla a estos dispositivos.

Fuente: Modificado de Susumu Deutschland GmbH, consultado en 2021.

El estudio de Películas Delgadas fue generando más curiosidad en el gremio científico, así como de organizaciones del sector industrial en el área de electrónica y semiconductores. Conocimientos previos como las condiciones físicas durante la evaporación han sido consideradas para la determinación de la forma que tendrá la película depositada. Los recubrimientos evaporados sobre materiales plásticos y la deposición sobre componentes junto con los procedimientos de proyección de sombras y replicación de superficies (Jarrett, 1957), fueron utilizados como respaldo para seguir realizando investigación en este campo.

Conforme se fue indagando más en el desarrollo de Películas Delgadas con fines comerciales, los procesos de síntesis han pasado por una serie de técnicas desde aquellas sumamente complejas por los componentes utilizados, la teoría que está detrás de las técnicas y la cantidad de materiales y reactivos necesarios para su implementación, hasta la búsqueda de nuevas técnicas que permitan reducir costos y la generación de residuos tóxicos en la fabricación de estos dispositivos.

Dentro de la diversa variedad de Películas Delgadas encontramos algunas cuyos efectos pueden ser alterados mediante la variación de luz incidente, o del potencial eléctrico que viaja a través de estos dispositivos de importancia cada vez mayor de las películas delgadas para aplicaciones eléctricas y ópticas, llamados dispositivos optoelectrónicos.

Se han revisado los métodos para fabricar superredes duras, en las que las propiedades de los materiales individuales mejoran en gran medida mediante la deposición de capas delgadas alternas de un segundo material (como es el caso del uso del nitruro de niobio y nitruro de titanio).

La naturaleza también aprovecha los enfoques de película delgada: por ejemplo, las conchas marinas se forman a través de la química compleja en solución de componentes orgánicos e inorgánicos en una interfaz. Se han discutido las rutas biomiméticas de baja temperatura en las que la nucleación dirigida y el crecimiento de inorgánicos en plantillas orgánicas autoensambladas producen películas continuas de cerámicas monofásicas. Las rutas de solución a baja temperatura hacia películas inorgánicas son deseables debido a su simplicidad tecnológica (vasos de precipitados y recubrimiento por inmersión). De igual manera se han revisado los enfoques que conducen a películas inorgánicas epitaxiales de óxidos, en las que las películas precursoras depositadas sobre sustratos monocristalinos se convierten mediante calentamiento en películas policristalinas e incluso monocristalinas (Brauman & Szuromi,

1996). Dentro de las distintas técnicas y formas de obtener nanomateriales (Figura 2), tenemos las técnicas de depósito *bottom up* donde los nanomateriales se obtienen a partir de componentes separados que van dando lugar a las nanopartículas, dentro de este tipo de técnicas de depósito contamos con dos maneras de llevar a cabo la obtención de películas delgadas: *deposición física* y *deposición química*, de donde se derivan diferentes técnicas de deposición de películas delgadas (Figura 2):

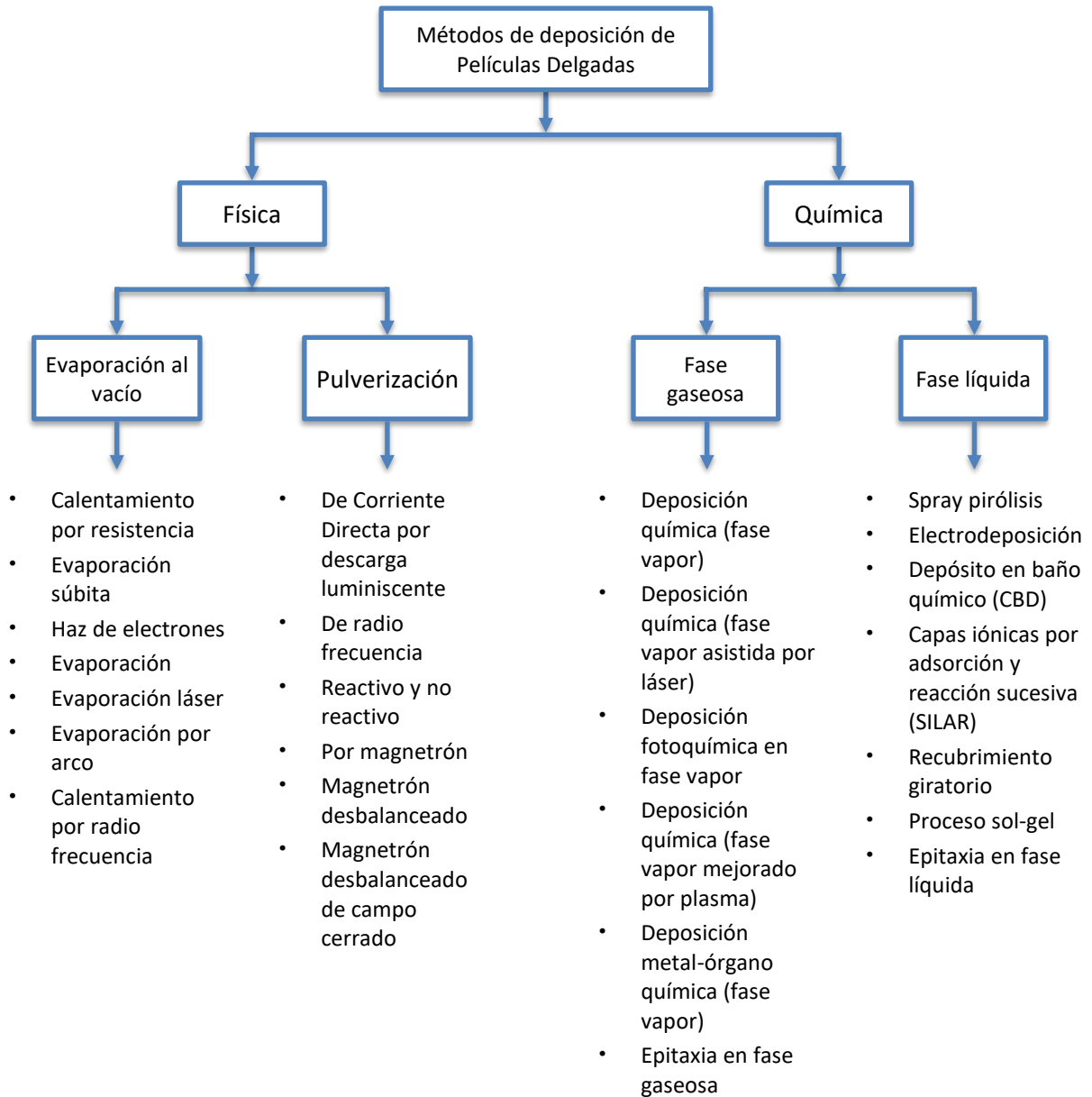


Figura 2. Clasificación de diversas técnicas de deposición de películas delgadas.

Fuente: Modificado de Tyona, 2019.

Estas técnicas nos permiten depositar películas delgadas de monocapa o multicapa y cada una de ellas requerirá de distintos parámetros específicos para poder ser llevadas a cabo, así como energía, materiales y cantidad de reactivo y materia prima a utilizar. Las películas Delgadas se dividen en cuatro áreas principales (Figura 3):

Salud	Ambiente	Energía	Interfase
<i>Cuidado de la Salud, Ingeniería de Tejidos</i>	<i>Membranas, Remoción de contaminantes, Filtros</i>	<i>Baterías, Pilas, Capacitores, Acumuladores</i>	<i>Sensores, Controladores, Dispositivos Optoelectrónicos</i>
			

Figura 3. Áreas de investigación en desarrollo, investigación y depósito de películas delgadas.

Fuente: Modificado de Sancakoglu, 2020.

De esta misma manera, Varshney *et al.*, (2015), nos presentan un análisis completo sobre diversas técnicas de deposición de películas delgadas (Tabla 1), del cual se mostrarán algunas de ellas:

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes métodos de deposición utilizadas para la formación de películas delgadas utilizando dióxido de titanio.

Fuente: Modificado de Varshney *et al.*, 2015.

Método	Ventajas	Desventajas
<i>Sol-gel</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Más simple, homogeneidad, bajo costo, confiabilidad, reproducibilidad, controlabilidad • Las películas se anclan fácilmente en el sustrato que presenta formas complicadas y una gran superficie • Adecuado para la deposición sobre otros sustratos como placas de acero inoxidable, placas de aluminio, anillos raspadores de sílice / vidrio, lana de vidrio • Fácil de realizar en el laboratorio 	<ul style="list-style-type: none"> • Largo período de deposición • Alto costo de fabricación • Se requiere alta temperatura (500 ° C) para formar nanocristales anatasa • No es posible colocar una capa gruesa de nanopartículas en el sustrato

<p><i>Deposición química en fase vapor (CVD)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Produzca películas uniformes, puras y reproducibles a velocidades bajas o altas • flexibilidad en cuanto a la forma del sustrato • Capacidad para crear películas en la superficie interior de tuberías y sobre sustratos flexibles • Compatibilidad con buena adherencia. • Recubra simultáneamente varios componentes 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto costo para compuestos con suficiente pureza • Alta temperatura de reacción • Principalmente involucran seguridad y contaminación • Presencia de gases corrosivos • Tasas de deposición bajas
<p><i>Sputtering (pulverización)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Películas uniformes y de alta calidad, velocidad de pulverización catódica fácilmente controlada, buena adherencia • Mantener el sustrato a baja temperatura. durante el curso de deposición por pulverización catódica permite que los materiales con bajo punto de fusión se utilicen como sustratos • Manipulación conveniente, proporciona recubrimientos de áreas grandes • Inducción de una mejor cobertura de pasos 	<ul style="list-style-type: none"> • Posibles películas granuladas, películas porosas • Daño / contaminación por plasma • Riesgo de daño del sustrato por bombardeo iónico
<p><i>Hidrotermal</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Proporciona un modo de funcionamiento sencillo • Tiene la capacidad de producir cristales grandes de alta calidad mientras mantiene un buen control de su composición química. 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesidad de autoclaves de alto costo • La imposibilidad de observar el cristal a medida que crece.

2.1.2. Nanomateriales

Todos los materiales pueden ser sintetizados a escalas nanométricas para la obtención de nuevas propiedades. El término *nano* es un prefijo para indicar un factor de 10^{-9} , en donde un *nanómetro* por lo tanto, es la mil millonésima parte de un metro. Como indica Roduner, (2006),

las principales razones por las que los nanomateriales muestran propiedades tan diferentes a las de los materiales en bulto son:

2.1.2.1. Efectos de superficie

Los átomos ubicados en las superficies tienen menos vecinos que los átomos en general. Debido a esta menor coordinación y enlaces incompletos, los átomos de la superficie están menos estabilizados que los átomos a en bulto. Cuanto mayor es la fracción de átomos ubicados en superficie, cuanto más pequeña es una partícula, y mayor es la energía de enlace media por cada uno de sus átomo. La relación superficie-volumen se escala con el tamaño inverso y, por lo tanto, hay numerosas propiedades que obedecen a la misma ley de escala. Entre ellos se encuentran las temperaturas de fusión y otras temperaturas de transición de fase. Los átomos de borde y esquina tienen una coordinación aún menor y se unen con más fuerza a los átomos y moléculas extraños (Roduner, 2006).

2.1.2.2. El número de coordinación

También está limitado en poros estrechos. Por tanto, la solubilidad de las sales en agua con poros confinados, el punto de fusión e incluso el punto crítico de un fluido se reducen considerablemente. Las transiciones de fase son fenómenos colectivos. Con menos átomos, una transición de fase está menos definida, por lo tanto, ya no es nítida. La regla de la fase de Gibbs pierde su significado porque las fases y los componentes ya no se pueden distinguir correctamente. Los grupos pequeños se comportan más como moléculas que como materia a granel. Por tanto, es útil pensar en diferentes isómeros que coexisten en un rango de temperatura en lugar de en diferentes fases. Hay muchos otros conceptos de termodinámica que pueden romperse, en particular cuando el sistema de interés consiste en un solo grupo aislado con una pequeña cantidad de átomos (Roduner, 2006).

2.1.2.3. Efectos de tamaño cuántico

En metales y semiconductores, las funciones de onda electrónica de los electrones de conducción están deslocalizadas en toda la partícula. Por lo tanto, los electrones pueden describirse como "partículas en una caja", y las densidades de estado y las energías de las partículas dependen de manera crucial del tamaño de la caja, lo que al principio conduce a

una dependencia suave del tamaño. Sin embargo, cuando se agregan más átomos, las capas se llenan y se producen discontinuidades cuando una nueva capa con mayor energía comienza a poblarse. Debido a estas discontinuidades, no existe una escala simple. En cambio, uno encuentra un comportamiento similar al de los átomos, con capas llenas de estabilidad adicional. Por lo tanto, estos grupos a menudo se denominan "pseudoátomos".

La banda prohibida HOMO – LUMO (Figura 4) de las partículas semiconductoras y, por lo tanto, sus propiedades de absorción y las longitudes de onda de fluorescencia se vuelven dependientes del tamaño. Las bandas por su traducción del inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*, (Sanchis-Martínez, 2006), el Orbital Molecular Ocupado Más Alto, (HOMO), y *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, el Orbital Molecular Ocupado Más Bajo (LUMO), como se muestra en la siguiente figura:

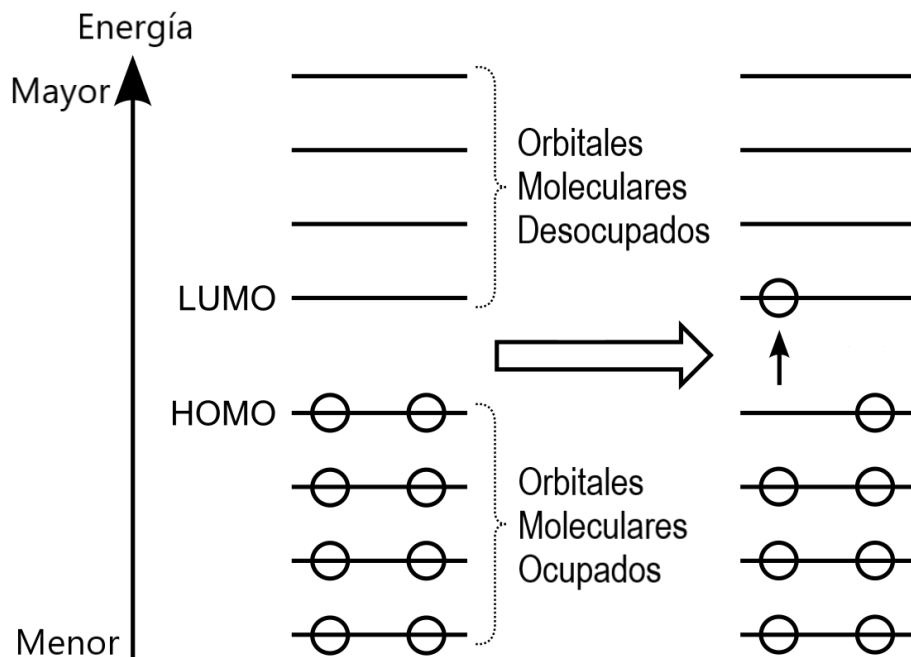


Figura 4. Diagrama HOMO y LUMO de una molécula. Cada círculo representa un electrón en un orbital; la energía suministrada es absorbida por un electrón en el HOMO, saltando al LUMO.

Fuente: Modificado de Griffith & Orgel, 1957.

Las afinidades electrónicas y los potenciales de ionización se ajustan entre los valores atómicos y la función de trabajo del material a granel mediante la variación del tamaño del grupo.

Estas mismas propiedades se relacionan con la disponibilidad de electrones para formar enlaces o involucrarse en reacciones redox. Por lo tanto, la actividad catalítica y la selectividad se convierten en funciones de tamaño (Roduner, 2006).

Aplicaciones de los nanomateriales en diversos campos de aplicación pueden identificarse como se muestra en la Tabla 2

Tabla 2. Aplicaciones de los nanomateriales.

Fuente: Modificado de Cembrero *et al.*, 2013.

<i>Alimentación</i>	<i>Biología</i>	<i>Física</i>	<i>Química</i>	<i>Medicina</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Agricultura y ganadería • En el procesado de alimentos • En el envasado • Como suplementos alimentarios 	<ul style="list-style-type: none"> • Toxicología • Seguridad ambiental • Nutrición 	<ul style="list-style-type: none"> • Optoelectrónica (Nanofotónica) • Magnetismo • Sistemas de almacenamiento de datos • Nanomáquinas • Propiedades eléctricas y mecánicas de nanoestructuras 	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicar la técnica de control coherente • Celdas solares • Polímeros • Crecimiento de películas delgadas y monocapas • Proceso de dopado de películas 	<ul style="list-style-type: none"> • Biomarcadores • Crecimiento celular • Refuerzos de soporte de carga • Métodos de transporte de fármacos • Técnicas alternas de eliminación de agentes patógenos

2.1.3. Semiconductores

Un "semiconductor" es un material con características intermedias entre las de un "conductor" que conduce la electricidad como el metal y un "aislante" por el que la electricidad apenas fluye. La facilidad con la que fluye la electricidad está relacionada con la magnitud de la resistencia eléctrica de la sustancia. Si la resistencia eléctrica es alta, la corriente apenas fluye, y si la resistencia eléctrica es baja, la corriente eléctrica fluye fácilmente.

La característica de un semiconductor es la estructura de banda electrónica en la que la banda de energía más ocupada, llamada banda de valencia (VB). La banda de energía ocupada más baja, es llamada banda de conducción (CB). Ambas están separadas por un ancho de banda, es decir, una región de energías prohibidas. Hay algunas sub-bandas en la banda prohibida, que están estrechamente relacionadas con los defectos y estados de la superficie. La energía de la banda prohibida (E_g) es la diferencia de energía entre la parte inferior del CB y la parte superior del VB. Existen ciertas relaciones intrínsecas entre el espectro de fotoluminiscencia (PL) y la actividad fotocatalítica de un material semiconductor según los mecanismos de PL y fotocatalisis (Liqiang, 2006).

Cuando la conductividad eléctrica se expresa por resistividad (Figura 5), los semiconductores se distribuyen en el rango de 10^{-4} - $10^8 \Omega\text{cm}$, mientras que los conductores son de 10^{-8} - $10^{-4} \Omega\text{cm}$ y los aislantes son de 10^8 - $10^{18} \Omega\text{cm}$.



Figura 5. Resistividad eléctrica.

Fuente: Modificado de Toshiba (2018).

La diferencia energética existente entre las bandas de valencia y conducción en un material aislante establece que, a temperaturas normales como se muestra (Figura 6.a), ningún electrón puede alcanzar la banda de conducción. La figura 6.b. muestra que la brecha de

banda en los semiconductores, es lo suficientemente pequeña como para que la energía térmica pueda cerrar la brecha para permitir el paso de una pequeña fracción de los electrones. En los conductores, (Figura 6.c), no hay separación de banda ya que existe la superposición de la banda de valencia sobre la banda de conducción.

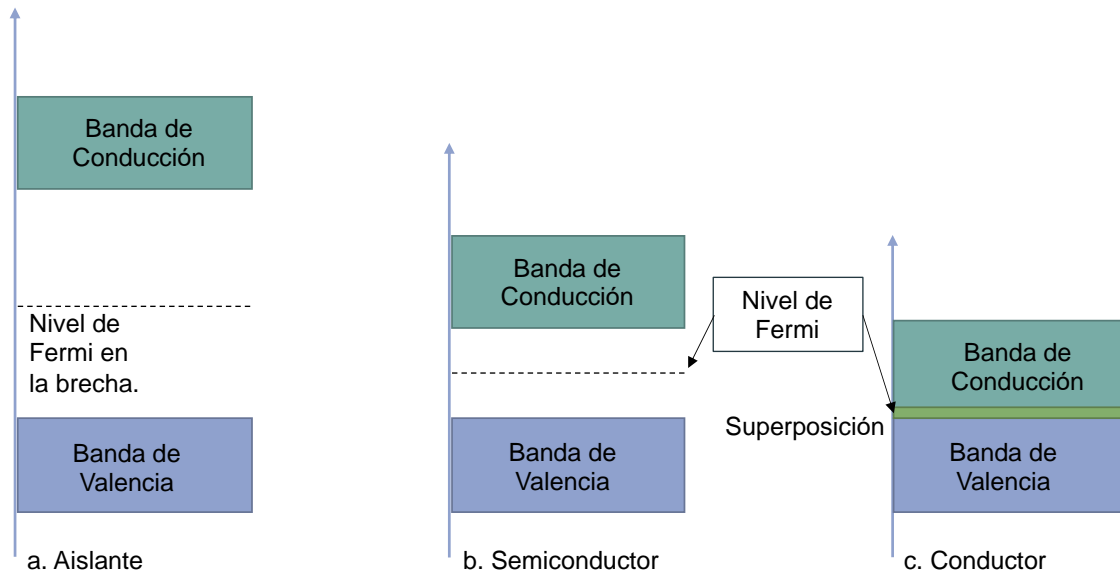


Figura 6. Ancho de energía de materiales (a) Aislantes, (b) Semiconductores y (c) Conductores.

Fuente: Modificado de Connor, (2020).

2.1.3.1. Semiconductores Intrínsecos

El silicio (Si) y el germanio (Ge) (Figura 7) son materiales semiconductores bien conocidos. Cuando son cristales puros, estas sustancias suelen tener igual número de huecos que de electrones, denominados también "semiconductores puros" (semiconductores intrínsecos)

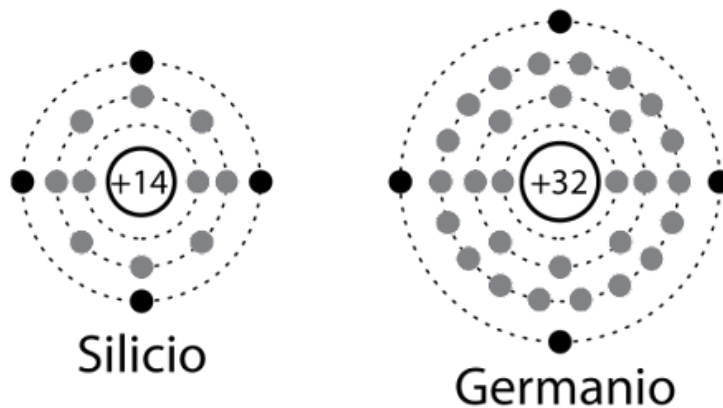


Figura 7. Silicio y Germanio.

Fuente: Hyperphysics (© C. R. Nave, 2010).

2.1.3.2. Semiconductores Extrínsecos

Según Toshiba, (2018), en estos semiconductores puros, el dopaje de una pequeña cantidad de dopante hace que la resistencia eléctrica disminuya considerablemente, convirtiéndolos en conductores, de igual manera para formar un material aislante se aumenta. Los elementos del grupo II - grupo VI, tabla periódica de los elementos, son utilizados como dopantes (Figura 8).

Grupo II		Grupo III	Grupo IV	Grupo V	Grupo VI
Be Berilio		B Boro	C Carbono	N Nitrógeno	O Oxígeno
Mg Magnesio		Al Aluminio	Si Silicio	P Fósforo	S Azufre
Ca Calcio	Zn Zinc	Ga Galio	Ge Germanio	As Arsénico	Se Selenio
Sr Estroncio	Cd Cadmio	In Indio	Sn Estaño	Sb Antimonio	Te Telurio
Ba Bario	Hg Mercurio	Tl Talio	Pb Plomo	Bi Bismuto	Po Polonio

Figura 8. Elementos del grupo II al grupo VI de la tabla periódica de los elementos.

Fuente: Modificado de Toshiba, (2018).

El dopado de fósforo (P) del Grupo V en silicio (Si) del Grupo IV produce semiconductores de tipo n. El dopado de boro (B) del Grupo III en silicio (Si) del Grupo IV produce semiconductores de tipo p. Dependiendo del tipo de dopante, se pueden fabricar semiconductores de tipo n o tipo p. Los semiconductores hechos de varios elementos se denominan semiconductores compuestos, a diferencia de los que están hechos de un solo elemento, como los semiconductores de silicio. Existen combinaciones como Grupo III y Grupo V de la tabla periódica, Grupo II y Grupo VI, Grupo IV, etc.

2.1.3.2.1. Semiconductor Extrínseco de tipo p

Un semiconductor tipo p puede ser un semiconductor que sea dopado con boro (B) o con indio (In). Se hace notar además que el silicio del Grupo IV con 4 electrones de valencia y el boro del Grupo III con 3 electrones de valencia (Figura 9). Si se dopa una pequeña cantidad de boro a un solo cristal de silicio, los electrones de valencia serán insuficientes en una posición para unir silicio y boro, lo que dará como resultado agujeros * que carecen de electrones. Cuando

se aplica un voltaje en este estado, los electrones vecinos se mueven hacia el agujero, de modo que el lugar donde está presente un electrón se convierte en un nuevo agujero, y los agujeros parecen moverse hacia el electrodo "-" en secuencia.

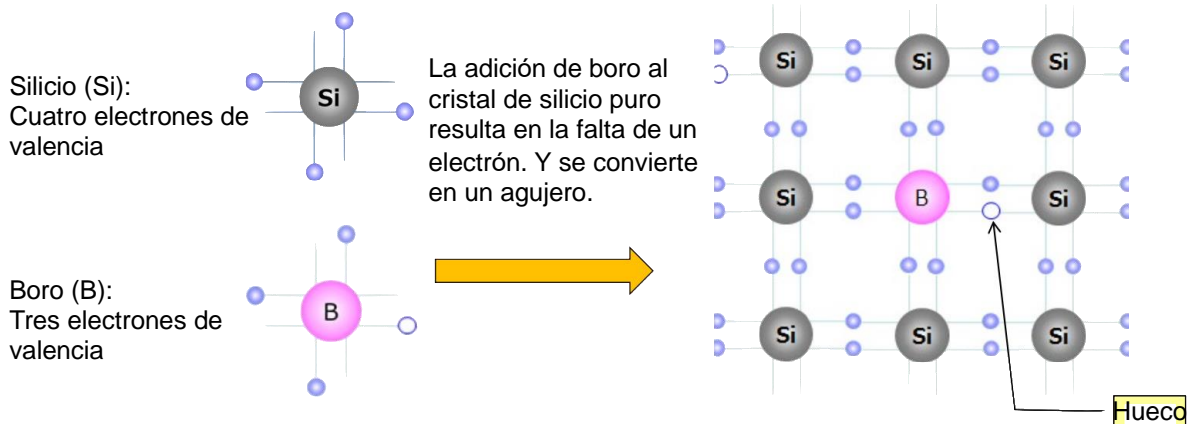


Figura 9. Semiconductor extrínseco tipo p, Silicio y Boro.

Fuente: Modificado de Toshiba, (2018).

2.1.3.2.2. Semiconductor Extrínseco de tipo n

Un semiconductor tipo n puede ser un semiconductor dopado con fósforo (P), arsénico (As) o antimonio (Sb) como impureza. El silicio del grupo IV con 4 electrones de valencia y el fósforo del grupo V con 5 electrones de valencia (Figura 10). Si se agrega una pequeña cantidad de fósforo al cristal de silicio puro, un electrón de valencia del fósforo se vuelve libre para moverse (electrón libre *) como un electrón excedente. Cuando este electrón libre es atraído por el electrodo "+" y se mueve, la corriente fluye.

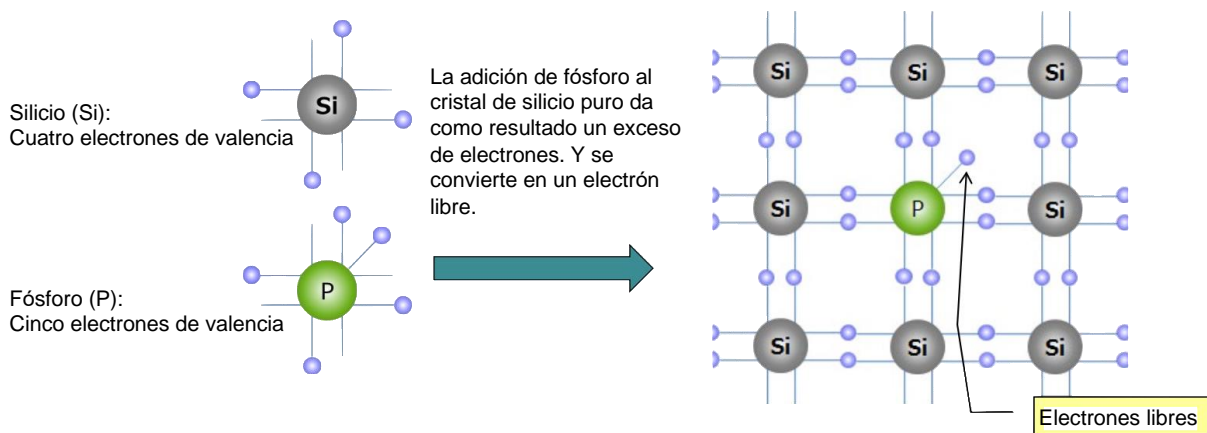


Figura 10. Semiconductor extrínseco tipo n, Silicio y Fósforo.

Fuente: Modificado de Toshiba, (2018)

2.1.3.3. Unión pn

Como indican Mathieu y Fanet, (2013), dos regiones de tipos diferentes de un mismo monocristal pueden formar lo que se conoce como una unión pn (Figura 11). La diferencia de densidades entre donadores (N_d , indicando el excedente de donadores en la región de tipo n) y aceptores (N_a , excedente de aceptores en la región de tipo p), $N_d - N_a$ pasa de un valor negativo en la región de tipo p a un valor positivo en la región de tipo n. Estas magnitudes pueden variar en función a cómo fue diseñado y fabricado el dispositivo optoelectrónico, esta cualidad se presenta en gran medida en estos componentes.

A continuación, se presenta un esquema que puede visualizar lo antes mencionado en un dispositivo con dos regiones conformados por iones donadores y aceptores, así como electrones y huecos:

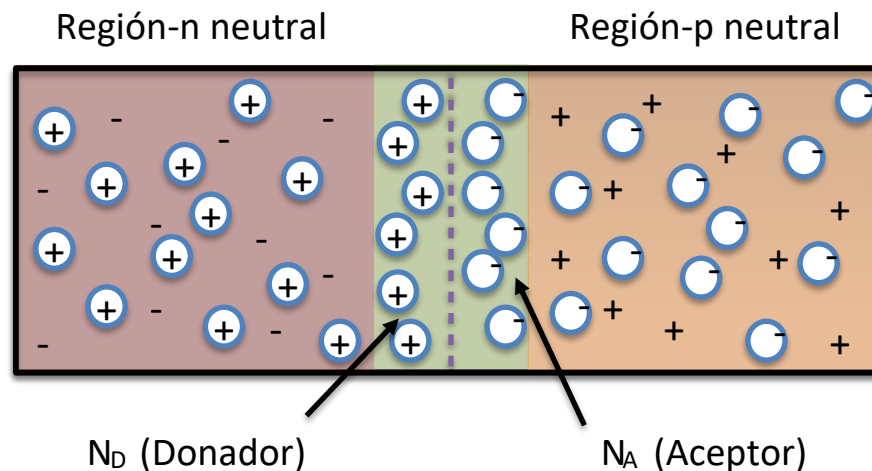


Figura 11. Regiones en un semiconductor de tipo pn.

Fuente: Elaboración propia.

Donde hay iones donadores (carga positiva) se encuentran electrones en el medio (carga negativa), por el contrario, cuando hay presencia de iones aceptores (de carga negativa), se encuentran en el medio huecos (carga positiva). Pueden estudiarse, mediante diversos modelos (abrupta, lineal, etc.), las propiedades de la unión. Este tipo de unión es la estructura base de los componentes electrónicos de este tipo, siendo esta unión un componente cuya propiedad es dejar pasar la corriente en un sólo sentido (Mathieu y Fanet, 2013). Algunos investigadores interesados se han dado a la tarea de diseñar procesos para la síntesis de

materiales semiconductores cuya producción represente menores impactos para el ambiente. Ordaz Fernández *et al.*, (2019) han desarrollado procesos menos tóxicos y más eficientes para la síntesis de recubrimientos con Sulfuro de Cadmio (CdS) y sulfuro de Plomo (PbS), a partir de procesos reproducibles, más eficientes y menos tóxicos.

2.1.3.4. Sulfuro de Zinc

El azufre como elemento activo, combina directamente con la mayor parte de los elementos. Tiene un número atómico 16, su masa atómica es de 32,064 y su símbolo S (Figura 12.a). El azufre es un elemento no metálico de color amarillo pálido y olor desagradable. Se encuentra en la naturaleza, en forma libre y en forma combinada con otros elementos. Con éste se obtiene ácido sulfúrico, se fabrican fósforos, cauchos vulcanizados, tintes, pólvora y fungicidas (Diccionario Oxford, 2013). Se utiliza para el fijado de negativos y positivos en la fotografía, y, para la elaboración de sulfamidas y pomadas tópicas en medicina.

Los compuestos de azufre se emplean en la manufactura de productos químicos, textiles, jabones, fertilizantes, pieles, plásticos, refrigerantes, agentes blanqueadores, drogas, tintes, pinturas, papel y otros productos (<https://prezi.com/fennzbcqde3a/ciclo-del-azufre/>). El azufre puede existir tanto en estados de oxidación positivos como negativos, y puede formar compuestos iónicos, así como covalentes y covalentes coordinados.

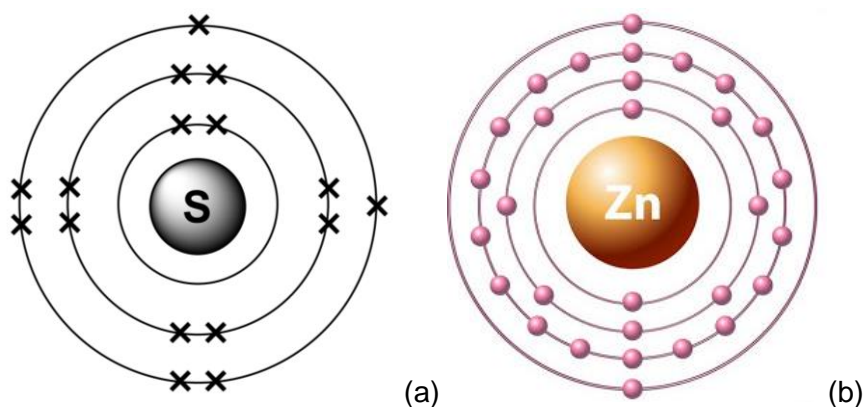


Figura 12 (a) y (b). Estructura atómica (a) del Azufre y (b) del Zinc.

Fuente: Mills, s.f.; Hernández-Montes, 2019.

El metal de zinc se utiliza en muchas aplicaciones. Tiene excelente resistencia a la corrosión atmosférica, su principal aplicación es el galvanizado (inmersión de piezas de acero en zinc fundido para crear una capa adherente, resistente y con gran dureza). Es el elemento de número atómico 30 y símbolo Zn (Figura 12.b).

El zinc puede reciclarse en un gran número de veces (Figura 13) (90% de sus productos se reciclan casi en su totalidad), sin perder propiedades ni calidad, dependiendo de la recolección de los productos que lo contienen (International Zinc Association, 2010).

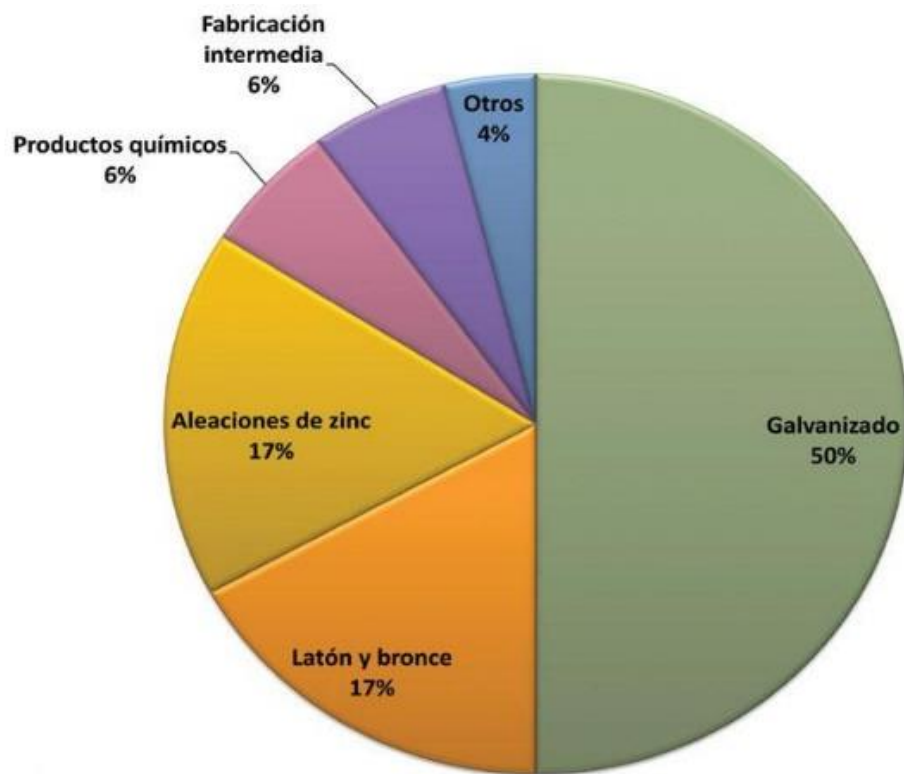


Figura 13. Usos principales del Zinc producido anualmente.

Fuente: Modificado de International Zinc Association, 2010.

El ZnS tiene dos formas alotrópicas comúnmente presentes en la naturaleza (Figura 14): la estructura cristalina Blenda de Zinc, y la estructura cristalina Wurtzita.

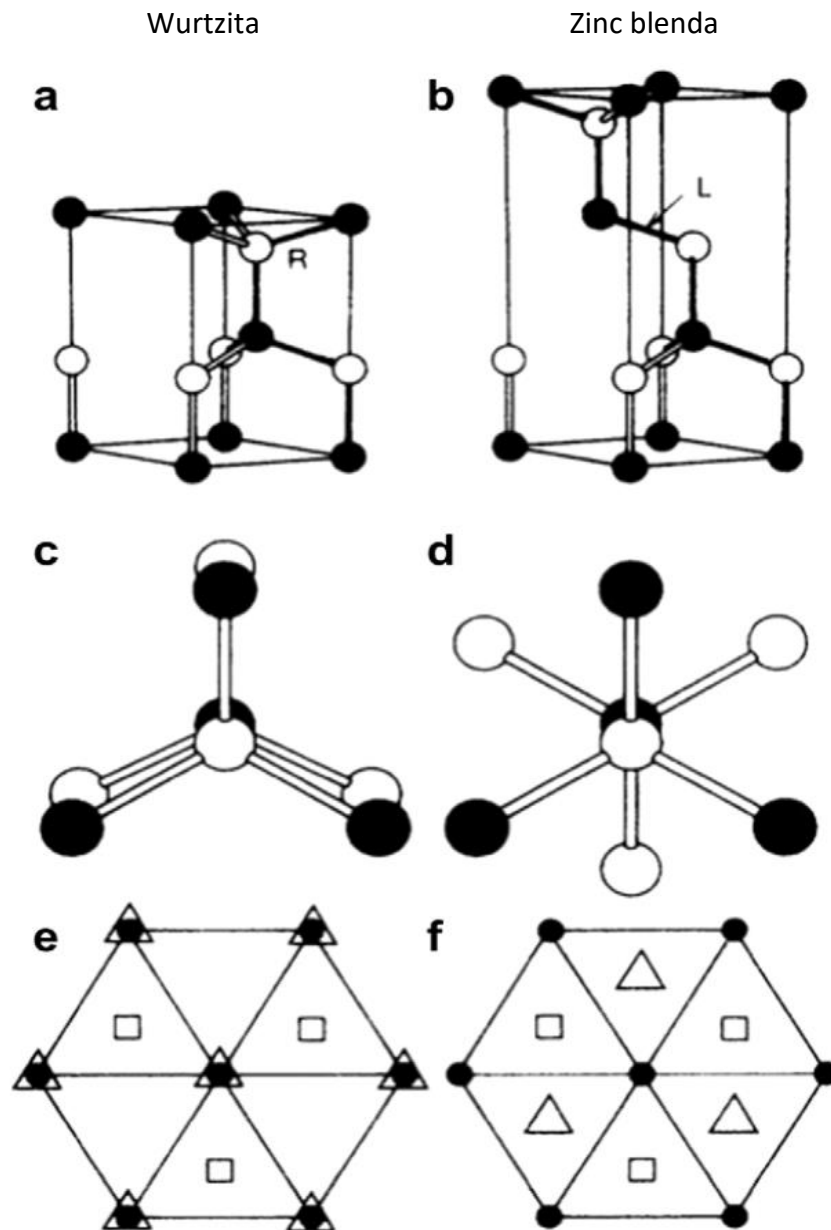


Figura 14. Modelos mostrando la diferencia de estructuras cristalinas entre wurtzita y zinc blenda. (a y b) Muestran el cuarto enlace interatómico (R) para la wurtzita y (L) para la estructura zinc blenda. (c y d) Muestran las conformaciones eclipsadas y diedro escalonado. (e y f) Arreglo atómico a lo largo del eje de empaque cerrado.

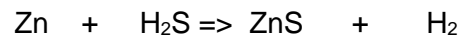
Fuente: Xiaosheng *et al.*, 2011.

El sulfuro de zinc (ZnS) constituye uno de los materiales semiconductores que tiene propiedades ópticas y estructurales similares al CdS y se ha demostrado que su síntesis se controla de forma similar, con procesos reproducibles, eficientes y menos tóxicos.

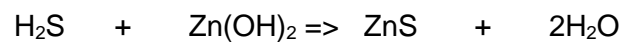
Tomando en cuenta que ambos, Zn y Cd, son metales base que corresponden al grupo IIB de la tabla periódica de los elementos con mismo nivel de oxidación, +2.

Se puede producir el sulfuro de zinc:

- Por corrosión:



- Por neutralización:



El sulfuro de zinc, como blenda de zinc (Figura 15.a), tiene una estructura cúbica cuya celda unidad presenta iones S^{2-} formando una red cúbica centrada en las caras.

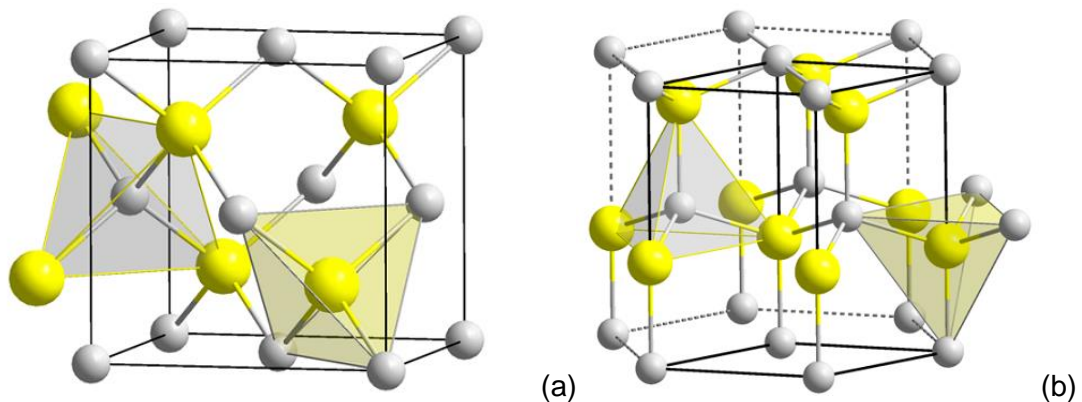


Figura 15 (a) Estructura zinc-blenda. (b) Estructura wurtzita.

Fuente: Solid State [dominio público], de *Wikimedia Commons*

En donde las esferas amarillas muestran a los aniones S^{2-} , y las esferas grises muestran a los cationes Zn^{2+} , ubicados en las esquinas y en los centros de las caras del cubo; 4 átomos de azufre se encuentran en los vértices de un tetraedro regular, en el centro. En la celda unitaria hay ocho huecos tetraédricos. En otras conformaciones como en la blenda, los iones zinc se ubican en los cuatro huecos tetraédricos.

A diferencia de la estructura de la blenda de zinc, la wurzita (Figura 15.b) adopta un sistema cristalino hexagonal, menos compacto, cuyo sólido tiene menor densidad, sus iones muestran entornos tetraédricos, así como una proporción 1:1 que concuerda con la fórmula ZnS (Bolívar, 2019). Parámetros celda unitaria wurzita: $a=b=0,381$ nm; $c= 0,623$ nm.

En la tabla 3 se presentan las principales propiedades del Sulfuro de Zinc:

Tabla 3. Principales propiedades del Sulfuro de Zinc.

Fuente: Modificado de Bolívar, 2019.

<i>Color</i>	<i>P. de Fusión</i>	<i>Solubilidad</i>	<i>Densidad</i>	<i>Dureza</i>	<i>Estabilidad</i>	<i>Descomposición</i>
Blancos, blancos-grisáceos o amarillento.	1700° C.	Soluble en ácidos minerales diluidos.	Blenda de zinc 4,04 g/cm ³ y wurzita 4,09 g/cm ³	Tiene una dureza de 3 a 4 Mohs	Cuando contiene agua se oxida lentamente a sulfato.	Cuando se calienta a altas temperaturas emite vapores tóxicos de zinc y óxidos sulfurados.

El sulfuro de zinc tiene dos estructuras cristalinas diferentes, la mezcla de zinc cúbico (diagrama superior) y la Wurtzita hexagonal (diagrama inferior). En la estructura de la mezcla de zinc, los iones de azufre forman una estructura fcc. Los iones de zinc ocupan la mitad de los sitios tetraédricos en esta estructura para lograr la neutralidad de carga. El cristal tiene un parámetro de red de 0,541 nm. La estructura cristalina también se conoce como diamante cúbico y puede considerarse como dos celosías de fcc que se interpenetran, una para el azufre y la otra para el zinc, con sus orígenes desplazados por un cuarto de la diagonal del cuerpo. La estructura hexagonal de la wurzita tiene iones de azufre en una matriz de hcp y la mitad de los sitios tetraédricos de esta estructura están ocupados por iones de zinc. El cristal tiene un parámetro de red basal, $a = 0.233$ nm y $c / a = 1.63$ (Kingery *et al.*, 1976).

2.1.4. Depósito en Baño Químico

Diferentes autores han buscado aportar en la generación conocimiento en el área de la optoelectrónica, desarrollos en óptica se enfocaron en la sustitución de películas metálicas semitransparentes absorbentes de luz por películas delgadas de óxidos metálicos y la innovación de películas de óxidos metálicos semiconductores con alta transparencia como elementos calefactores sobre vidrio (Jarrett, 1957). Desde la incursión en nuevos procesos de síntesis y crecimiento de películas delgadas hasta la determinación de agentes precursores que permitan la obtención de arreglos bien definidos y cristalinos (Cheng *et al.*, 2003). Una técnica que cada vez comienza a tener más peso en la actualidad es la técnica de Depósito en Baño Químico (Figura 16), que consiste en la inmersión del sustrato dentro de un baño acuoso reactivo que, mediante el control de parámetros y el cuidado del equilibrio químico de los reactivos, permite la formación de estos dispositivos de película delgada.

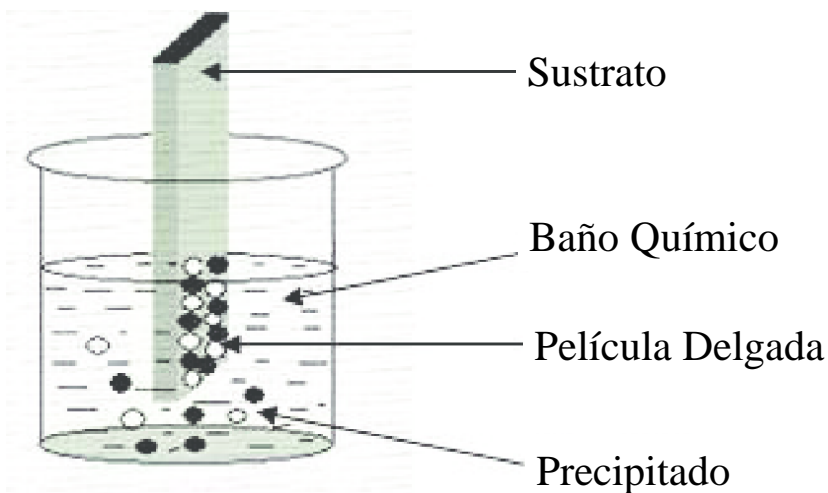


Figura 16. Depósito en Baño Químico.

Fuente: Modificado de More *et al.*, (2015).

El CBD es una técnica utilizada para depositar películas delgadas de semiconductores sobre sustratos inmersos en soluciones diluidas que contienen iones metálicos y una fuente de iones de hidróxido, sulfuro o seleniuro (Nair *et.al.*, 1998).

Pioneros como Doña & Herrero, (1994), buscaron reportar algunos estudios del depósito por baño químico, así como el primer acercamiento a una interpretación mecanística del proceso de deposición. De igual manera se buscó direccionar estudios de un material con menor toxicidad a los previamente reportados de sulfuro de cadmio (CdS) y sulfuro de plomo (PbS),

como lo es el sulfuro de zinc (ZnS), directos a este tipo de dispositivos gracias a estudios como el de Bhattacharjee & Lu, (2006), que se enfocó en explorar la posibilidad de producir luminiscencia multicolor a partir de nanopartículas de ZnS, y no al compuesto anteriormente estudiado que partía de una unión controlada de zinc y cadmio, ZnxCd1-xS (Ubale & Kulkarni, 2005).

Diversos autores han registrado el tipo de materiales y reactivos a utilizar en el depósito de películas delgadas mediante esta técnica, a continuación (Tabla 4), se muestra el estado del arte en la síntesis de materiales depositados como películas delgadas, registro obtenido mediante la búsqueda sistemática de información relacionada con el Depósito en Baño Químico:

Tabla 4. Estado del Arte, Síntesis de películas delgadas: Precursor Catiónico, Aniónico, Ión hidroxilo y agente quelante (Anexo II).

Referencia	Material	Proceso	Preparación	Precursores y agente quelante
Ho Yeon y col., 2015	CdS	CBD	Baño ultrasónico por 10 min: acetona y agua desionizada, secados con gas nitrógeno.	Nitrato de Cadmio Citrate de Sodio Amoniac y Tiourea
Chavez-Urbiola y col., 2019	CdS	CBD	Baño ultrasónico por 5 min: acetona, isopropanol y agua, secados con gas nitrógeno.	Nitrato de Cadmio Citrate de Sodio Amoniac y Tiourea
Yuan y col., 2014	PbS/CdS	CBD	PbS en sustratos de vidrio FTO-CdS Sumergiendo en solución a 40°C por 60 min: películas de 100 nm	Nitrato de Cadmio y Plomo Citrate de Sodio Amoniac y Tiourea
Lee y col., 2018	ZnS	CBD	En condiciones ácidas se utilizó tioacetamida como fuente de azufre, Acetato de zinc. 121.5 nm	Acetato de Zinc, Tioacetamida, EDTA disódico, Hexametilentetramina
Elidrissi y col., 2001	ZnS	Spray pirólisis	Cloruro de zinc 0.07M, tiourea 0.07M en agua desionizada sustratos de 300 a 500°C, aire	Cloruro de Zinc, tiourea, agua desionizada, sales de zinc: acetato, sulfato, nitrato de zinc.
Ouafi y col., 2018	CdS	CBD	En sustrato de vidrio, cloruro de cadmio y cloruro de armonio en agua a temperatura ambiente	Cloruro de Cadmio, Cloruro de Amonio, agua destilada,

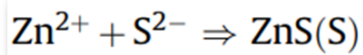
La técnica de deposición por baño químico (CBD) se centra en el control del equilibrio químico de los reactivos utilizados, por lo tanto, es importante conocer y estudiar aquellos agentes que darán lugar a la solución reactiva acuosa. Se han realizado estudios de crecimiento de películas delgadas teniendo como base al semiconductor ZnS (Oladeji & Chow, 1999; Ben-Nasr *et al.*, 2006).

El depósito por baño químico CBD tiene entre otras ventajas, su amplia utilización para la deposición de películas delgadas en diferentes sustratos puede hacerse en condiciones de laboratorio, y por ejemplo, es comúnmente utilizado en el depósito de películas de PbS (Chalapathi *et al.*, 2021).

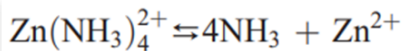
Mediante esta técnica, de depósito de películas delgadas, se tienen dos posibles mecanismos de crecimiento (Figura 17); el *Mecanismo ion-por-ion*, donde un ion metálico reacciona directamente con un ion de azufre, formando el sulfuro de zinc sobre el sustrato, permitiendo la formación de películas delgadas de ZnS. Y el *Mecanismo clúster-por-clúster*, donde se llevan a cabo una serie de reacciones intermedias o formación de complejos metálicos que posteriormente reaccionarán con el azufre para la formación de películas delgadas de ZnS.

Depósito en Baño Químico

Mecanismo ion-por-ion



Mecanismo clúster-por-clúster



Modelo

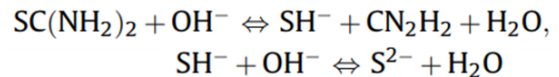
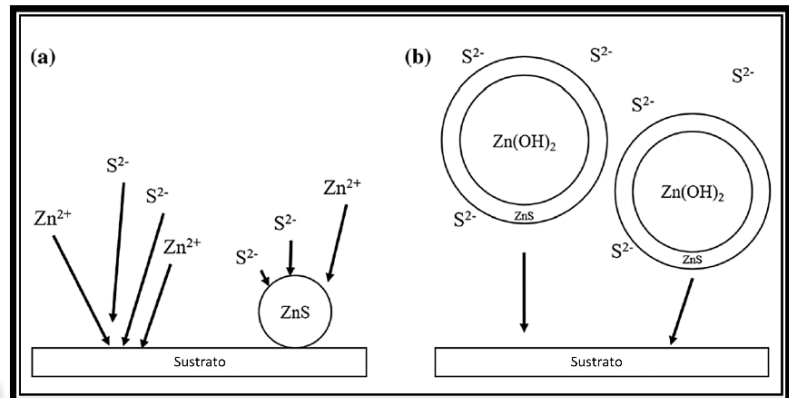


Figura 17. Depósito en Baño Químico. Mecanismo ion-por-ion y clúster-por-clúster de ZnS

Fuente: Elaboración propia, modificado de Lee *et al.*, (2018).

Varios autores se han dedicado a determinar concentraciones óptimas de estos agentes en la elaboración de películas delgadas por CBD: Reportar un método sin usar amoníaco o hidracina (Goudarzi *et al.*, 2008). Depositar películas delgadas de ZnS policristalino mediante trietanolamina y citrato trisódico como agentes complejantes. (Göde *et al.*, 2007).

Diversos autores indican de manera superficial algunas condiciones de síntesis a utilizar al momento de depositar películas mediante el baño químico y, por ejemplo, realizar estudios sobre el CBD de películas delgadas de ZnS a partir de soluciones de amoníaco e hidracina (Liu *et al.*, 2008) como se muestra en la Tabla 5:

Tabla 5. Parámetros de Síntesis de Películas Delgadas de ZnS mediante la técnica CBD (Anexo III).

Referencia	Agente catiónico	Agente aniónico	Quelante	Sustrato	Lavado de sustratos	Temp.	Tiemp.	pH
Liu <i>et al.</i> , (2008)	Sulfato de Zinc 0.010 – 0.100 M	Tiourea 0.8 – 4 M	Amoniaco 0.07 – 0.37 M	Vasos comerciales	Sustratos depositados en un limpiador ultrasónico y finalmente secado con N ₂	80 °C		10
Göde <i>et al.</i> , (2007)	2,5 ml Acetato de Zinc 1M	2,5 ml Tiourea 1M	Trietanolamina Amoniaco Citrato de Sodio	Vidrio	Sustrato atacado con ácido clorhídrico diluido (5%), limpiado con agua desionizada, propanol, metanol. Nuevamente con agua desionizada y secado al aire.	80 - 72 °C	3.0, 3.5, 4.0 y 4.5 h	
Goudarzi <i>et al.</i> , (2008)	6ml Acetato de Zinc 1M	45 ml Tioacetamida 0,4M	15ml Na ₂ EDTA 0,2M	Vidrio comercial	Sustratos limpiados primero con ácido sulfocromático, luego con alcohol isopropílico y finalmente lavados con agua desionizada. Secados durante una hora en un horno a 90 °C.	70 – 73 °C	Entre 0,5 y 7 h	6 mediante NaOH 1M
Bhattacharjee & Lu, (2006)	Nitrato de Zinc	Tiourea		Vidrio de cuarzo	Spin Coating 3000 rpm, se preparó previamente un sol de sílice disolviendo ortosilicato de tetraetilo en 2-propano y luego agregando agua destilada.			
Oladeji & Chow, (1999)	Sulfato de Zinc	Tiourea	Sulfato e hidróxido de NH ₄ e Hidracina	Vidrio de cuarzo	Sustrato limpio retenido con un teflón. El sustrato es vidrio de cuarzo o vidrio de cal sodada recubierto de Sn2O.	21,8– 80 °C		

Para controlar el mecanismo de reacción que se tendrá en la reacción es de suma importancia tener control en el equilibrio químico de la deposición. En una reacción química, indica Atkins, (2006) *“el equilibrio químico es el estado en el que, tanto los reactivos, como los productos están presentes en concentraciones que ya no tienen tendencia a cambiar con el tiempo, de modo que no hay cambios observables en las propiedades del sistema”*. Respetando este equilibrio es posible llevar a cabo un depósito de película delgada de ZnS controlado. Las películas preparadas por este método tienen buena uniformidad y adherencia, y el grosor de las películas se puede controlar fácilmente variando el número de ciclos y otros parámetros técnicos.

2.1.4.1. Recubrimiento SILAR

Capas iónicas por adsorción y reacción sucesiva (SILAR, por sus siglas en inglés *successive layer adsorption and reaction*) o método de reacción y adsorción de capas iónicas sucesivas fue introducido por Nicolau, (1985).

No requiere sustratos de alta calidad y puede operar a temperatura ambiente sin necesidad de vacío, al igual que la técnica de CBD, lo que permite reducir considerablemente costes de depósito de películas delgadas. El procedimiento SILAR incluye la inmersión secuencial del sustrato (Figura 18) en precursores catiónicos y aniónicos y el enjuague del sustrato en el medio. Ha atraído mucho interés debido a que es amigable con el medio ambiente y menos costoso (Deshmukh *et al.*, 2018).

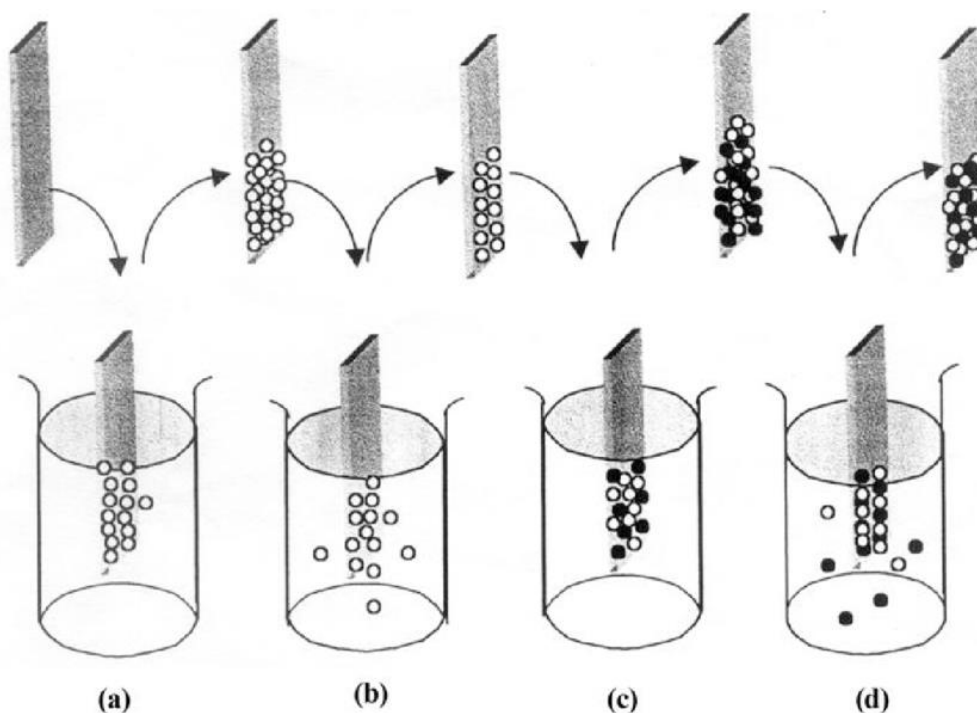


Figura 18. Esquema del método SILAR para el depósito de películas delgadas (a) Precursor catiónico, (b) Agua intercambio iónico, (c) Precursor aniónico y (d) Agua intercambio iónico.

Fuente: Modificado de Pathan & Lokhande, (2004).

La propuesta de Nicolau, (1985), tiene por base una serie de reacciones de forma alternativa, de los iones solvatados en la interfaz sólido-solución debido a las soluciones para cationes y aniones. Este método permite no sólo depositar películas delgadas de materiales que

contengan componentes catiónicos y aniónicos, como lo es el caso de las películas delgadas de ZnS, sino que, también permite realizar dopaje controlado de otro tipo de materiales catiónicos y aniónicos.

El proceso SILAR, indica Deshmukh *et al.*, (2018), que es una técnica bien conocida como un método acuoso a baja temperatura para depositar grandes áreas de películas delgadas de semiconductores. Los sustratos, entre muchos otros, pueden ser de vidrio, cuarzo o algún material polimérico. Estos son sumergidos en una solución de sal de catión soluble a dopar (como lo puede ser el dopaje de cobre sobre películas delgadas de ZnS) y luego, en una solución que contiene una sal soluble del anión, siendo un método por pasos para el depósito de películas delgadas. Finalmente, el sustrato que sostiene la película en crecimiento se enjuaga con agua desionizada de alta pureza después de cada inmersión, para así lograr un depósito de películas delgadas conformadas por precursores catiónicos y aniónicos o el dopaje mismo de otro material sobre películas delgadas previamente obtenidas.

2.1.4.2. Constante producto solubilidad

El producto de las concentraciones iónicas que se encuentren en el equilibrio, siempre y cuando el comportamiento de una sal iónica en equilibrio de disolución tenga un comportamiento ideal, es una constante llamada producto solubilidad, o producto de solubilidad, K_{sp} (Atkins, 2006).

Debido a que la base de la técnica de depósito del baño químico es el equilibrio químico entre los componentes de la reacción, autores como Tec-Yam, (2012), han realizado análisis rigurosos sobre la distribución de especies solubles en el baño para predecir el rango de pH óptimo que maximiza la calidad óptica de las películas de ZnS. Como es indicado (Atkins, 2006), el producto solubilidad puede emplearse en sales poco solubles debido a que las concentraciones en equilibrio son mínimas, permitiendo tener un comportamiento cercano al ideal.

Esta constante es indispensable en depósito de películas delgadas por CBD y por el Método de Reacción y Adsorción de Capas Iónicas Sucesivas debido a que, al tratar con equilibrio químico dentro de un solo reactor, necesitamos controlar muy bien el cómo será llevada a cabo dicha reacción (Dona, 1994).

2.1.5. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización nos permiten observar o estimar las propiedades de los materiales con los que se realizan investigaciones en el ámbito de la ciencia, la tecnología y la innovación, con el fin de obtener un criterio más amplio sobre el comportamiento, composición y las propiedades de los materiales estudiados.

Los elementos científicos para desarrollar dispositivos de películas delgadas se centran en sus características y funciones morfológicas, ópticas y eléctricas. Uno de los principales desafíos es depositar esos materiales semiconductores como capas delgadas con su espesor entre fracciones de nanómetros y varios micrómetros (Asim & Mohamed-Shaabani, 2017; Brauman & Szuromi, 1996; Jilani, 2017). Los materiales cuyas conductividades eléctricas se denominan semiconductores, y se encuentran entre los metales y los materiales aislantes (Smith & Hashemi, 2006; Mathieu & Fanet 2013), el uso de técnicas de caracterización ópticas y eléctricas permite confirmar el tipo de materiales semiconductores con los que se trabajan.

La caracterización de materiales permite a los investigadores determinar la estructura de un material, sobre cómo se relaciona con sus propiedades macroscópicas y cómo se comportará en aplicaciones tecnológicas (Smith & Hashemi, 2006). Por tal motivo, las técnicas de caracterización son herramientas de suma importancia al realizar investigación con materiales sintetizados a escalas nanométricas debido a que, a simple vista no es posible tener comprensión total de estos, con respecto a la teoría.

2.1.5.1. Espectroscopía

La espectroscopía permite la identificación y caracterización de espectros producidos por la materia que interactúa o emite la radiación electromagnética. Originalmente, la espectroscopia se definió como el estudio de la interacción entre la radiación y la materia en función de la longitud de onda. Ahora, la espectroscopía se define como cualquier medida de una cantidad en función de la longitud de onda o frecuencia a partir de estudios que iniciaron la generación de conocimiento en la física moderna, como indica Boya, (2004), se muestra a continuación el espectro electromagnético dentro del estudio de espectrofotometría (Figura 19):

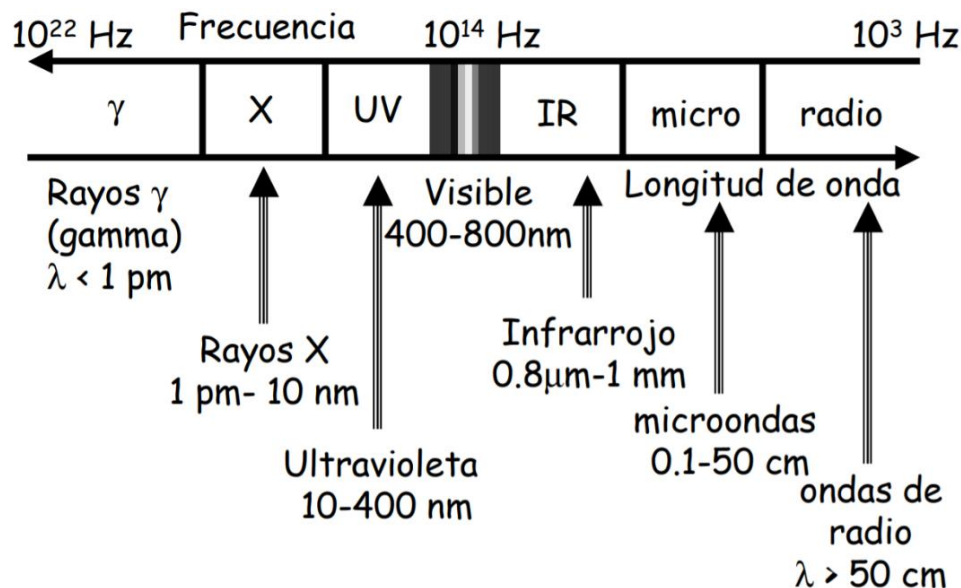


Figura 19. Espectro electromagnético, técnicas espectroscópicas: Espectrofotometría

Fuente: modificado de Gauglitz & Moore, (2014).

La espectroscopia es la ciencia que se ocupa de la investigación y la medición de los espectros producidos cuando los materiales interactúan con la radiación electromagnética o la emiten (Meer, 2018). Las propiedades ópticas han sido analizadas por espectroscopia UV-vis; la brecha energética se ha medido con datos ópticos obtenidos por espectroscopia UV-vis a través del modelo Tauc (Ec. 1).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (1)$$

2.1.5.1.1. Espectrofotometría UV-vis

La espectroscopia es la ciencia que estudia cómo interactúan la materia y la energía, centrándonos en energía que es transmitida por radiación, por lo tanto, mide las características y el comportamiento de absorción y transmisión de la materia, cuando se somete a radiación electromagnética, lo que es, el análisis de la respuesta de la interacción de radiación-materia. La espectroscopia es particularmente el enfoque teórico de la ciencia, el fundamento teórico que rige el proceso de medición del espectro electromagnético (ATA Scientific, 2020).

Como indica Vandeginste *et al.*, (1998), al medir una señal, se registra la magnitud de respuesta de un dispositivo de medición espectroscópica en función de una variable

independiente. Un espectro se mide en el dominio de la longitud de onda. Las señales en estos dominios se traducen directamente en información química que podemos interpretar como respuesta de esta vinculación entre la radiación y la materia directamente interpretables en términos de la identidad o cantidad de sustancias químicas en la muestra.

En algunos casos, se puede considerar un dominio de medición que es complementario a otro dominio. Donde cada valor en el dominio complementario contiene información sobre todas las variables en el otro dominio. En esta terminología, la longitud de onda y la frecuencia de la radiación emitida por una fuente de luz en espectrometría no son dominios complementarios ya que un valor de frecuencia corresponde a una sola longitud de onda (por la relación $\nu = 1/\lambda$) y no a un rango de longitudes de onda como podría obtenerse mediante otras técnicas (Vandeginste *et al.*, 1998).

Por lo que la espectrometría es el método utilizado para adquirir una medida cuantitativa del espectro. Es la aplicación práctica donde se generan los resultados, ayudando en la cuantificación de, por ejemplo, absorbancia, densidad óptica o transmitancia. La espectroscopia es la ciencia teórica y la espectrometría es la medida práctica en el equilibrio de la materia a nivel atómico y molecular (ATA Scientific, 2020).

2.1.5.2. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD), como se indica en la base de datos JoVE Science Education, (2022): *“es una técnica utilizada en la ciencia de los materiales para determinar la estructura atómica y molecular de un material. Esto se hace irradiando una muestra del material con rayos X incidentes y luego midiendo las intensidades y los ángulos de dispersión de los rayos X que son dispersados por el material”*. Smith & Hashemi, (2006), indican que debido a que las longitudes de onda de los rayos X son similares a la distancia interplanar entre átomos en materiales sólidos cristalinos; por lo tanto, cuando un haz de rayos X choca con un sólido cristalino, se pueden generar picos de difracción de intensidad variables.

La intensidad de los rayos X dispersados se representa en función del ángulo de dispersión y la estructura del material se determina a partir del análisis de la ubicación, en ángulo y las intensidades de los picos de intensidad dispersados (JoVE Science Education, 2022).

2.2. Antecedentes

El inicio del uso de películas delgadas data de varias décadas situación que ha contribuido a la tecnología moderna a través de su uso en diversos dispositivos, y por tanto al uso de estos en diferentes aplicaciones (Heavens, 1972). En la actualidad, se busca la síntesis de estas películas con materiales y procesos menos tóxicos y más económicos. Como ejemplo de estos usos múltiples, se encuentra el uso del flúor (Figura 20.a y b) para ajustar propiedades ópticas y electrónicas de grafeno GQDs, debido a su electronegatividad y muestra propiedades adecuadas debido a ser químicamente inertes, biocompatibilidad, toxicidad baja y alta fotoluminiscencia como lo reportó Luo *et al.*, (2017).

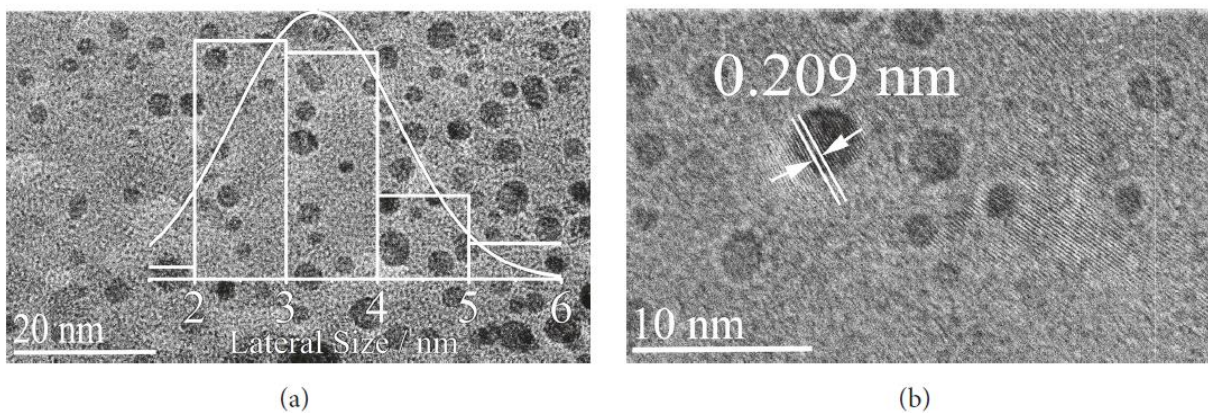


Figura 20. (a) Imagen TEM (recuadro: distribución de diámetro) de F-GQDs. (b) Imagen HRTEM de F-GQDs.

Fuente: Luo *et al.*, (2017).

Es relevante observar, como indica Bates, (1995), la forma en que la conductividad eléctrica de las películas delgadas evoluciona después de su preparación, los efectos de la temperatura sobre la conductividad, la variación de la conductividad con la intensidad de campo (ruptura de la ley de Ohm), la estructura física de tales películas y la interpretación teórica de su comportamiento. Efectos térmicos, químicos y eléctricos que se producen en los dispositivos semiconductores sobre los materiales y los procesos de crecimiento utilizados en su fabricación. (Holland, 1978).

De igual forma, se ha buscado el uso de nanoesferas de Sílica (NS) para formar este tipo de películas delgadas como se muestra en la Figura 21, en donde las modificaciones en su

síntesis posibilitan la deposición y el control de más capas de sílice, con el objetivo de lograr un fácil escalado en superficies mayores.

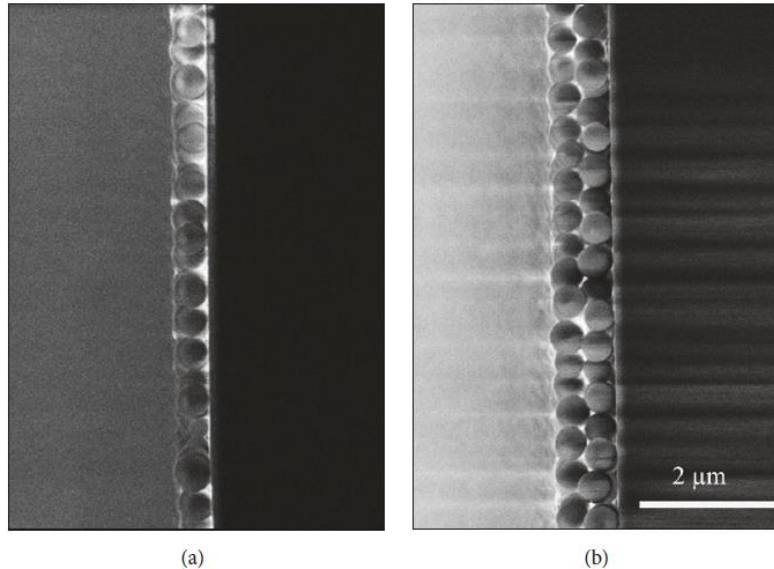


Figura 21. Sección transversal de una muestra obtenida por deposición de NS de 540 nm de diámetro para una fracción volumétrica de 7.0% y aceleración de (a) $2.1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-2}$ y (b) $1.0 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-2}$.

Fuente: Kasmi *et al.*, (2018)

Los campos eléctricos que emanan de un sustrato pueden influir en la orientación de las películas metálicas. Al comparar las distribuciones de tamaño antes y después de los tratamientos térmicos, y al examinar la migración de sus cristales hacia los límites originales de la película claramente definidos, los investigadores pudieron monitorear el comportamiento exacto de los cristalitas, que eran extremadamente pequeños (*Materials Science Correspondent*, 1972).

2.2.1. Revolución Tecnológica, la Nanotecnología en México.

Realizando el Análisis artículos científicos que mencionan instituciones mexicanas que respaldan investigación sobre temas de nanotecnología, González-Alvarado, (2015); Pérez-Hernández & Calderón-Martínez, (2014); Foladori, (2016), Indican que la Nanotecnología se “trata de una Revolución Tecnológica reciente, porque requirió del desarrollo de los

microscopios atómicos a finales de los años ochenta y durante los noventa para que las nuevas manifestaciones de la materia pudiesen ser medidas con precisión, siendo posible afirmar que la transferencia de tecnología es un tema novedoso y complejo que se apoya en la investigación, documentación y difusión de buenas prácticas”.

Según Foladori, (2016), la Iniciativa Nacional de Nanotecnología de Estados Unidos en 2001 fomentó la inversión en Investigación y Desarrollo de nanotecnologías en diferentes países. En México, la Secretaría Económica y Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, ubicaron un fideicomiso público para desarrollos tecnológicos específicos tales como: manufactura avanzada, tecnologías de la salud, agroalimentario, biotecnología, nanotecnología.

Elevar la competitividad supone que el desarrollo de tecnologías sofisticadas (high-technologies) podría conducir al desarrollo y al bienestar de un país. Como indica Foladori, (2016); pero esta “no es ninguna garantía de bienestar”. Como resultó en México, que incrementó su competitividad a partir del Tratado de Libre Comercio de América del Norte en 1994 y hasta el 2000, pero al mismo tiempo tuvo un aumento significativo los niveles pobreza y brechas de desarrollo social. (Foladori, 2016; Morales-Sánchez *et al.*, 2019).

Capítulo III

Metodología

3. Metodología

Partiendo de la influencia que tienen las variables pH, temperatura y tiempo de depósito en películas delgadas de sulfuro de zinc (ZnS), se plantea la modificación de la metodología propuesta por Ordaz-Fernández *et al.*, (2019), como se muestra en la Tabla 6 y en el primer grupo de la Tabla 7 (PD1), cuyos recubrimientos fueron obtenidos de buena calidad macroscópica, es decir, homogéneos y bien adheridos a su sustrato.

Tabla 6. Sulfato de Zinc, Acetato de Zinc, Citrato de Sodio, Tiourea, Hidróxido de Potasio, Buffer pH – 10, Tioacetamida.

Fuente: Ordaz-Fernández *et al.*, (2019)

Componentes	Volúmenes de cada componente por fórmula de reacción (ml)						
	Q2	Q3	A	B	C	D	E
ZnSO ₄ 0.1 M	10	10	10	10	10	10	10
CH ₄ N ₂ S 0.1 M	15	15	15	15	15	15	15
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0.5 M	10	10	10	10	10	10	10
KOH 0.5 M	2	2.5	3	3.3	2.8	2.5	2
Buffer pH 10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura °C	90	90	70	70	70	70	70
Tiempos de depósito (min)	30, 60, 120 y 180		30, 90 y 150			30, 60, 120 y 180	

Los parámetros de síntesis que sean propuestos a partir de la metodología anterior (Tabla 6) permitirán establecer las condiciones ideales para el depósito de películas delgadas de sulfuro de zinc mediante un reactor sencillo como se mostrará más adelante (Figura 23).

De igual manera, se trabajará en el Laboratorio B1. Procesamiento Químico de Películas, del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) Unidad Querétaro.

Las mediciones de propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales se realizarán tanto en el Tecnológico Nacional de México, Campus Querétaro, como en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro.

3.1. Diagrama general de síntesis y deposición de películas delgadas de ZnS.

A continuación, se presenta el diagrama general de síntesis y deposición de películas delgadas (Figura 22), que se llevó a cabo su seguimiento y desarrollo dentro del periodo del programa de posgrado en el Tecnológico Nacional de México, Campus Querétaro y en el CINVESTAV del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro.

De este modo, el objetivo del Proyecto fue Sintetizar películas delgadas de ZnS sobre sustrato de vidrio, utilizando la técnica de Deposición por Baño Químico (CBD) y caracterizar sus propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas.

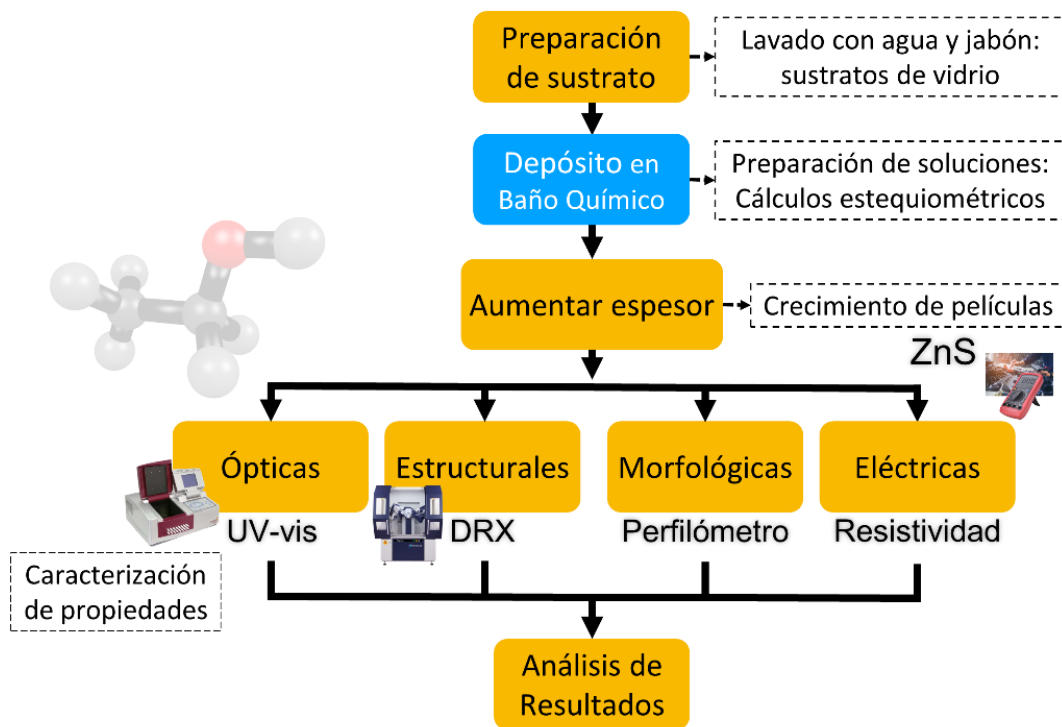


Figura 22. Ruta crítica del desarrollo y síntesis de proyecto de investigación.

Fuente: Elaboración propia

Para alcanzar estos objetivos en el diagrama anterior se ha resumido el procedimiento general. Se comenzó a trabajar en la preparación del sustrato, luego, preparando a tres temperaturas

diferentes, dos períodos de tiempo para la deposición del baño químico después de preparar soluciones químicas mediante cálculos estequiométricos.

A continuación, se centró la investigación en la determinación de las condiciones de crecimiento de películas delgadas para aumentar el espesor, y también se comenzaron a caracterizar las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas en comparación con las que se encuentran con las películas delgadas tradicionales de Sulfuro de Cadmio y Sulfuro de Plomo, como es el caso en la valoración y el cálculo de resistividad eléctrica.

El sistema de depósito de películas delgadas (Figura 23) por la técnica de depósito en baño químico se centra en el reactor donde se llevará a cabo el equilibrio químico, dentro de la Solución Acuosa Reactiva, para la conformación de las películas delgadas de ZnS.

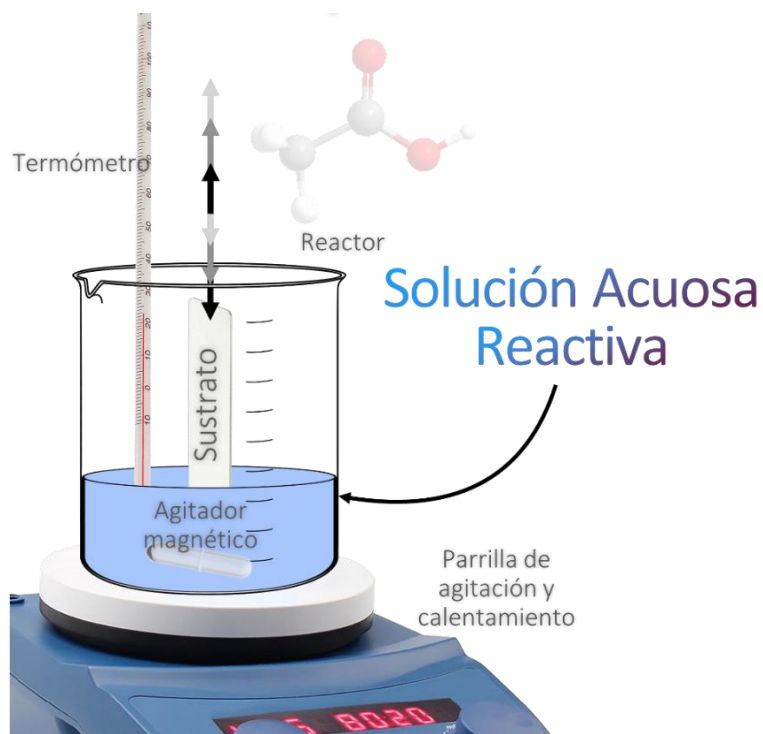


Figura 23. Descripción del sistema: Depósito en baño químico de películas delgadas ZnS

Fuente: Elaboración propia

3.2. Proceso de síntesis de películas delgadas de ZnS.

La síntesis de estos materiales por la técnica DBQ se llevó a cabo en tres etapas:

- Preparación del baño químico,
- Crecimiento de los recubrimientos,
- Lavado vigoroso de los sustratos con las películas.

La síntesis de ZnS se realizó en un reactor donde posteriormente se adicionaron los compuestos de soluciones acuosas diluidas de tiourea, sulfato de zinc, citrato de sodio (el agente complejante de los iones metálicos) e hidróxido de potasio, utilizando como sustrato: porta-muestras de vidrio comercial.

Una vez iniciado el CBD, se agregó en un vaso de precipitado de 100 ml (reactor) el agente precursor metálico, de azufre, de hidrólisis y el agente complejante, así como buffer de pH – 10 continuamente. Los sustratos de vidrio se sumergieron en la solución química del reactor, colocado dentro de un tanque de temperatura controlada dentro de un baño María por tiempos determinados. Finalmente, las películas depositadas sobre los sustratos fueron lavadas vigorosamente con agua y un trozo de algodón; posteriormente, secados y almacenados para su posterior caracterización óptica y estructural.

Los instrumentos propuestos para ser empleados en la caracterización de formulaciones y recubrimientos fueron los siguientes: analizador multiparamétrico de pH CONSORT C3010, espectrofotómetro UV-Visible Hach DR6000 (EUV), espectrofotómetro de fluorescencia, difractómetro de rayos X Rigaku (DRX) y perfilómetro Bruker Contour GT.

En primer lugar, el estudio experimental se centró en reproducir el método de síntesis de Ordaz Fernández *et al.*, (2019). Una vez reproducido y obtenido el espesor ya conocido de alrededor de 50 nm, el estudio se enfocó en aumentar la concentración de Tiourea a 0.2 – 0.5 M, se reportaron los resultados obtenidos y como segunda intervención, se sustituyó el hidróxido de potasio por amoníaco.

Con los resultados obtenidos, se participó tanto en su divulgación en un foro académico internacional *Ad Hoc* y en la publicación de dos artículos científicos. Se realizó una estancia de investigación en el CINVESTAV del IPN Unidad Querétaro, bajo la supervisión y

asesoramiento del Doctor Rafael Ramírez Bon, líder del Laboratorio B1 sobre Procesamiento Químico de Películas.

A continuación, en la Tabla 7 se muestra los parámetros del diseño de experimentos utilizado en este trabajo de investigación, a partir de la propuesta hecha de los parámetros identificados como óptimos (Ordaz-Fernández et al., 2019), y una vez llevada a cabo una revisión sistemática bibliográfica exhaustiva, para realizar el depósito de las películas delgadas de ZnS sobre sustratos (en este caso de vidrio). En esta tabla se pueden observar las concentraciones de los reactivos utilizados, pH, temperatura y tiempo de depósito. Cada grupo fue etiquetado por las letras PD y el número de grupo respectivo.

Tabla 7. Parámetros de Síntesis determinados como ruta metodológica (Anexo IV).

Fuente: Modificado de Ordaz-Fernández *et al.*, (2019)

Grupo de películas	Sulfato de Zinc		Citrato de Sodio		Hidróxido de Potasio		Solución Buffer pH - 10	Tiourea		Agua desionizada	Temperatura	pH	Tiempo de deposición				
	M	mL	M	mL	M	mL		M	mL				min	min	min	min	min
PD1	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,1 M	15 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	60 min	90 min	90 min
PD2	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,3 M	15 mL	0 mL	90 °C	10,5	30 min	60 min	60 min	90 min	120 min
PD3	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,3 M	15 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	90 min	90 min	120 min
PD4	0,1 M	20 mL	0,5 M	20 mL	0,5 M	4 mL	20 mL	0,3 M	30 mL	6 mL	90 °C	10	30 min	60 min	90 min	90 min	120 min
PD5	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	1 M	4 mL	10 mL	0,3 M	15 mL	3 mL	90 °C	12	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
PD6	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,37 M	18,9 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	90 min	120 min	120 min
PD7	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,5 M	15 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	90 min	90 min	120 min
PD7 Serie D	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	1 M	15 mL	3 mL	70 °C	11	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min
PD7 Serie T	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,5 M	15 mL	3 mL	70 - 80 °C	11	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min

En la Tabla 7 se observan los primeros siete grupos de películas delgadas a sintetizar (PD1 a PD7). Para cada grupo se obtuvieron cinco películas, las cuales fueron retiradas en los tiempos establecidos 30, 60, 90, 120 y 150 min para cada grupo respectivamente. En esta tabla se pueden observar en las columnas de color amarillo los tiempos de deposición de 30 y 60 min que se mantuvieron constantes en los siete grupos de películas mostrados. Los tiempos posteriores variaron para comparar entre los distintos grupos el efecto del tiempo de deposición sobre la formación de las películas. El grupo de películas PD1 es la referencia presentada anteriormente en la Tabla 6, obtenidos de los resultados de Ordaz-Fernández et al., (2019). Con base en esta referencia, se marcaron de color verde las variaciones de

concentración de Tiourea a 0,3 M en los grupos de películas PD2 a PD5. Asimismo, en el grupo PD2 se identificó de color violeta claro la omisión de agua desionizada en la reacción. En el grupo PD4 se duplicó el volumen, manteniendo las mismas concentraciones que el grupo PD3. Finalmente, en los grupos PD5, PD6 y PD7-DT en color violeta mostraron las variaciones dadas. Partiendo de los parámetros antes mostrados, se realizó el depósito de películas.

Así, a partir de la tabla anterior se realizó la propuesta general de obtención y determinación de las mejores condiciones de parámetros de deposición de películas delgadas de ZnS (Tabla 8). Se realizó la comparación de las películas delgadas de ZnS sobre los sustratos de vidrio en dos grupos principales:

Tabla 8. Parámetros de síntesis. Comportamiento variación de Tiourea y pH (Anexo V).

Fuente: Elaboración propia publicada en Serrano-Romero *et al.*, (2021),

Grupo	Sulfato de Zinc		Citrate de Sodio		Hidróxido de Potasio		Buffer pH Solución - 10	Tiourea		Agua Desionizada	T	pH	Tiempo de deposición				
	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL		0,1 M	15 mL				30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
PD1-11	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,1 M	15 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	60 min	90 min	90 min
PD3-10	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,3 M	15 mL	0 mL	90 °C	10	30 min	60 min	60 min	90 min	120 min
PD3-11	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,3 M	15 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	90 min	90 min	120 min
PD3-12	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	1 M	4 mL	10 mL	0,3 M	15 mL	3 mL	90 °C	12	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
PD5-11	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,5 M	15 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	90 min	90 min	120 min

El primer grupo, etiquetado como el grupo PD(1,3,5)-11, presenta variación de tiourea; mientras que, en los grupos de películas que inician con la etiqueta “PD3”, se observó el efecto de la variación de pH (10,11,12) en el CBD. La preparación de las películas delgadas utilizó cinco etapas, obteniendo el depósito para dispositivos optoelectrónicos en condiciones de laboratorio (Figura 24.a), deposición química; (Figura 24.b), remoción de la muestra del reactor; (Figura 24.c), lavado de la muestra; (Figura 24.d), etiquetado de la muestra, y (Figura 24.e), observación bajo luz ultravioleta.



Figura 24. Preparación de película delgada desde la deposición dentro de la cámara de reacción a través de extracción, lavado y etiquetado.

Fuente: Elaboración propia. Serrano-Romero *et al.*, (2021)

Cada paso se controla bajo los mismos parámetros para evitar la contaminación del reactor, los sustratos con películas finas depositadas o la zona de trabajo. Así como, mantener las mismas variables desde que los sustratos están sumergidos dentro del reactor, hasta que se evalúan bajo luz ultravioleta. La reacción en un vaso de precipitados de 100 ml, el reactor, con una temperatura controlada a 90° Celsius por el instrumento de tanque digital de temperatura constante.

3.2.1. Caracterización de las películas delgadas de ZnS.

El tanque digital de temperatura constante mantuvo la reacción de deposición del baño químico. El depósito de sustratos se realizó en grupos de cinco muestras por reacción, retirando cada uno de los sustratos a los 15, 30, 60, 90 y 120 minutos respectivamente, y lavando las finas películas ya depositadas sobre los sustratos. Las muestras fueron etiquetadas y luego colocadas a través de luz ultravioleta.

Se buscó un método estandarizado de medición de propiedades eléctricas de los materiales obtenidos debido a que se iniciaron las mediciones mediante tinta elaborada en laboratorio con materiales caseros (Figura 25.a, b, c y d), con tinta conductiva de bajo costo y con tinta conductiva de buena calidad. Éstas se colocaron a mano utilizando cinta adhesiva para delimitar el área de contacto. Estas tintas permiten la medición de resistividad eléctrica de las películas depositadas. Lo anterior bajo el fundamento de medición “a cuatro puntas”, o método

de Kelvin, en donde se colocan contactos conductores (las tintas) en cuatro puntos de forma equidistante, y se mide la variación de la resistividad eléctrica entre cada contacto.

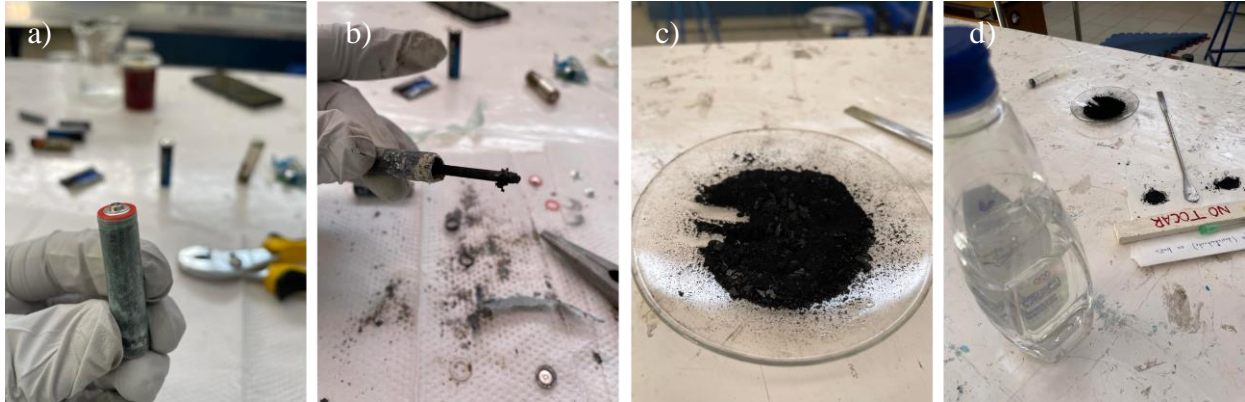


Figura 25. Preparación de tinta conductiva a partir de productos caseros; a) Preparación de baterías para extracción de materiales conductivos, b) extracción de componentes de batería, c) producto conductivo extraído de baterías y d) uso de vinagre y esmalte para consistencia.

La preparación de componentes a medir se realizó a pulso mediante una cortadora de vidrio de metal que no permitió obtener componentes idénticos, de distancias homogéneas de 1cm^2 . Después se utilizó una cortadora de punta de diamante, sin embargo, realizar el corte a pulso impide tener exactitud y precisión en el corte de los componentes.

En CINVESTAV se cuenta con equipos especializados para el trabajo, estudio e investigación de películas delgadas, en particular, se cuenta con un equipo que permite insertar los contactos de aluminio sobre películas delgadas mediante máscaras. Mediante el evaporador térmico se pudieron poner los contactos para las mediciones eléctricas. En el Anexo VII se presentan imágenes del área de trabajo, los equipos y los materiales utilizados dentro del laboratorio para realizar el depósito de películas delgadas de ZnS por Baño Químico.

Siguiendo en todo momento protocolos de cuidado Covid-19 establecidos por la Secretaría Nacional de Salud y adecuados al estado de Querétaro mediante su publicación oficial en la Sombra de Arteaga (Apéndice 2) y las instituciones en las que se trabajó. Al igual que protocolos de buenas prácticas de laboratorio (Cervantes-Peralta *et al.*, 2021).

Capítulo IV

Resultados

4. Resultados

A partir del diseño de experimentos propuesto anteriormente, como resultados se obtuvieron películas delgadas de ZnS por depósito en baño químico sobre sustratos de vidrio CORNING Cat. No. 2947N – 25 x 75 (*Microscope Slides*) y películas delgadas de ZnS dopadas con Cobre (Cu) a través de las dos técnicas de dopaje establecidas, en el mismo depósito en baño químico en una relación 1:10 entre el ZnS con respecto al material dopante estándar de Cu y mediante la técnica SILAR, habiendo preparado previamente las películas delgadas de ZnS y posteriormente dopándolas con cobre (agente impurificante) en una solución de nitrato de cobre (0.1M). Las películas obtenidas fueron de buena calidad (Figura 26.a).

Para analizar las películas preparadas en términos de transmitancia y perfilometría, en ciertas muestras destacadas se eliminó material depositado en uno de los lados del sustrato mediante ácido clorhídrico para medir los cambios entre el depósito total y de uno sólo de los lados de los sustratos (Figura 26.b), debido a que el depósito se realiza en ambos lados del sustrato.

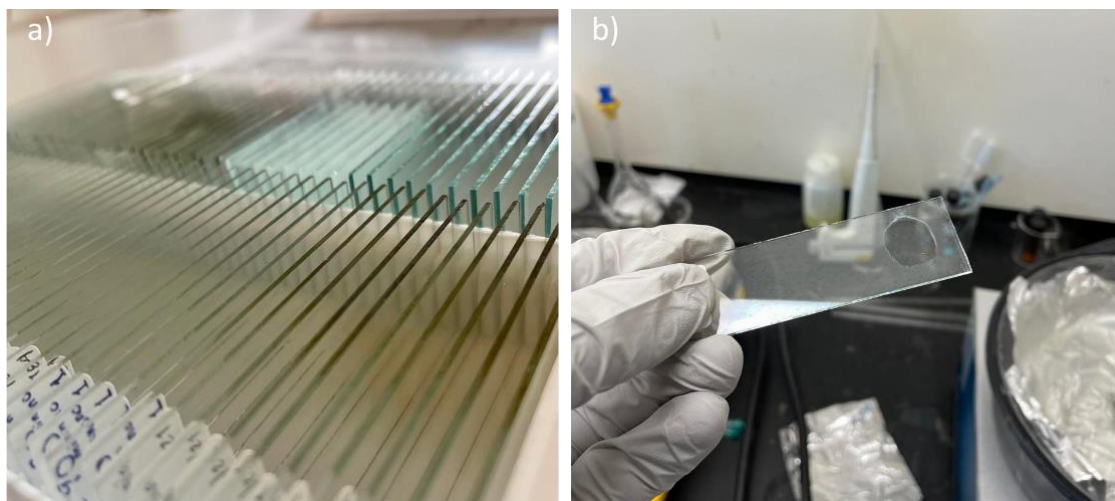


Figura 26. a) Películas delgadas de ZnS depositadas por CBD, b) Muestra lista para análisis.

Fuente: Elaboración propia

Las películas ZnS obtenidas mediante depósito en baño químico utilizando los parámetros de la Tabla 7 presentaron buena adherencia al sustrato, homogéneas y transparentes (Figura 26.a). Cabe mencionar que estas películas fueron depositadas utilizando dos reactores diferentes, uno de los cuales se implementó en el laboratorio de materiales del ITQ y el otro reactor utilizado pertenece a Cinvestav Unidad Querétaro. Observándose en ambos casos películas de buena calidad.

4.1. Propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-vis

Se analizaron las propiedades ópticas de las películas depositadas, mediante un Espectrofotómetro UV-VIS (*Hatch DR6000*). En primer lugar, se muestran los depósitos de los primeros 7 grupos de películas mostrados en la Tabla 7, de parámetros de síntesis propuestos, con tiempos de depósito de 30 minutos (Figura 27.a, b) y 60 minutos (Figura 28.a, b). Las brechas de energía prohibida (E_g) de las películas delgadas de ZnS se calcularon mediante el análisis de Tauc (Eq. 1) una vez sintetizadas, y los valores optoelectrónicos que se están buscando.

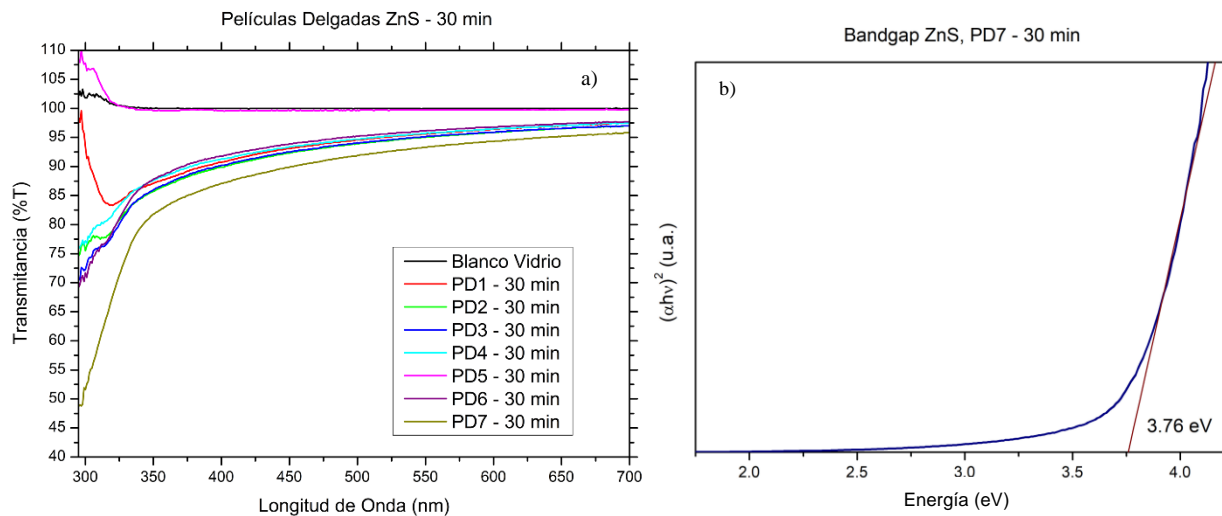


Figura 27. (a) Se agrupan los espectros de transmitancia PD1 a PD7 a 30 min de tiempo de deposición. b) ZnS *Band gap* estimado utilizando el modelo Tauc del grupo PD7 a los 30 min.

Fuente: Elaboración propia publicada, Serrano-Romero *et al.*, (2021)

El primer conjunto de grupos presentado en el gráfico muestra los diferentes espectros de transmitancia de los siete grupos de películas con un tiempo de depósito de 30 minutos, tomando como comparación la referencia de vidrio. A excepción de la muestra PD5, donde la concentración de hidróxido de potasio se incrementó mientras que los otros parámetros permanecieron iguales, las películas mostraron una buena deposición de ZnS en los sustratos de vidrio. Las películas transparentes se muestran en el espectro visible, iniciando el borde de absorción a una longitud de onda de 340 nm.

Se utilizó PD7 para estimar el *band gap* del material a través de la gráfica Tauc (Figura 27.b) con un valor estimado de 3,76 eV. El mejor resultado obtenido a los 30 minutos fue del grupo PD7, donde hubo una relación de 1 a 5 entre sulfato de zinc y tiourea. Se presentan los espectros de transmitancia obtenidos del grupo PD1 al grupo PD7 de películas delgadas depositadas a los 60 minutos de tiempo de deposición.

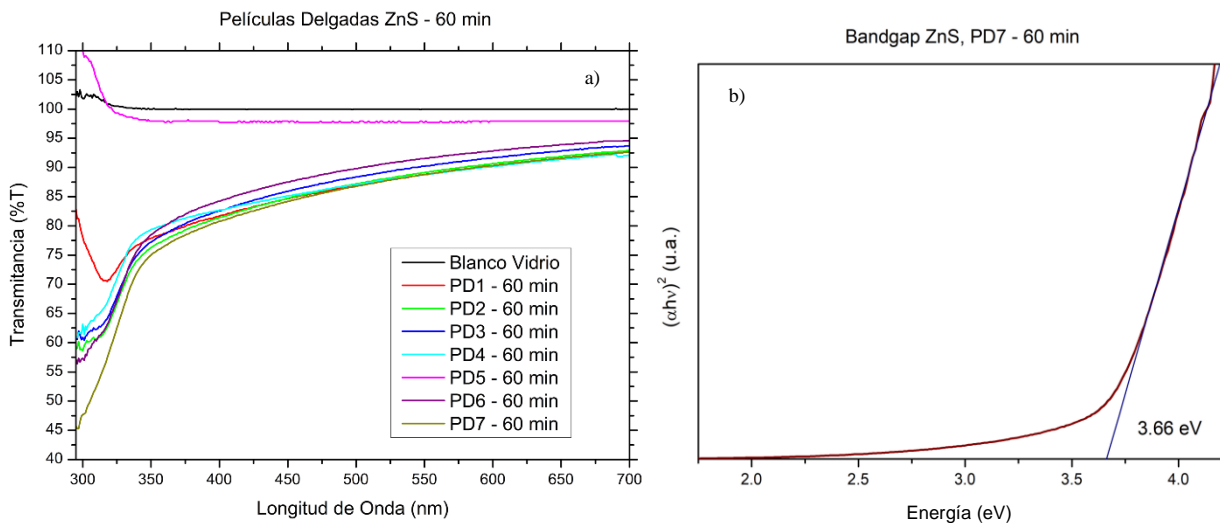


Figura 28. (a) Se agrupan agrupa los espectros de transmitancia PD1 a PD7 a 60 min de tiempo de deposición. (b) ZnS *Band gap* estimado utilizando el modelo Tauc del grupo PD7 a los 60 min

Fuente: Elaboración propia publicada en Serrano-Romero *et al.*, (2021)

Se sugiere a partir de los resultados obtenidos (Figura 28.a) que fueron sintetizadas películas más gruesas en función de la disminución del porcentaje de transmitancia de las diferentes muestras, sin considerar el grupo PD5, que presentaba una ligera interacción por debajo de la referencia de vidrio, pero ahora considerando un crecimiento de película de 60 min.

De la misma manera, el *band gap* para el perfil ZnS se estimó mediante la gráfica Tauc, 3.66 eV (Figura 28.b).

Ambos resultados muestran la banda media estimada entre el parámetro ZnS reportado anteriormente en la literatura, Smith & Hashemi, (2006), (Anexo VI), y completamente diferente a otros materiales semiconductores depositados en películas delgadas. Confirmando que no solo se han logrado las condiciones de baño químico adecuadas para sintetizar ZnS,

sino que también, se ha alcanzado el valor de *band gap* característico para este material, y una disminución para la transmitancia debido al crecimiento de la película delgada.

A continuación, se presenta la Figura 29 donde se muestran tres juegos de cinco películas depositadas del grupo PD7 con variación de Tiourea a 1 M y 70 °C, bajo condiciones similares.

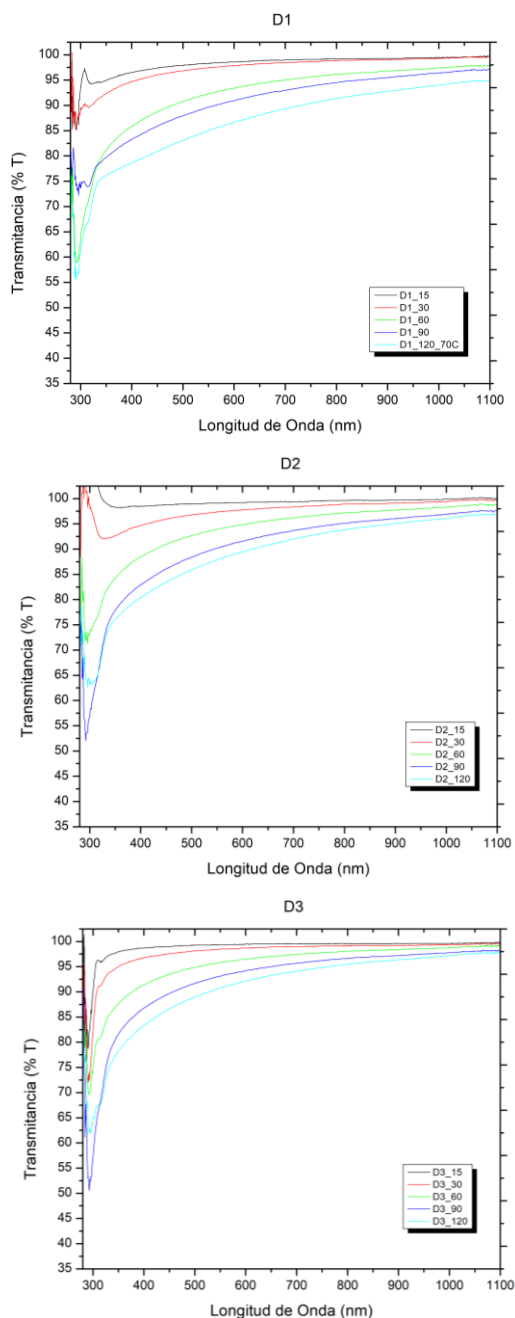


Figura 29. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS del grupo PD7 con modificaciones de Tiourea a 1 M y 70 °C. Etiquetados como serie D (D1, D2 y D3).

En esta Figura 29 se pueden observar tres juegos de depósito de películas delgadas del grupo PD7 con condiciones similares, se realizó el depósito a 70 °C a pH de 11. Se retiraron las muestras a 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. La solución de Tiourea 1M mostró coloración oscura de tonalidad café/negrucza al fondo del recipiente, dando la sensación de que la solución misma pudiera tener esa misma coloración, indicando una posible contaminación de la solución donadora de iones azufre. El precipitado comenzó a formarse desde el término de la incorporación de los reactivos lo que significa que la reacción misma pudo verse afectada en los tres grupos. La Figura 30 muestra la repetición de tripletes de depósito de películas delgadas de ZnS del grupo PD7 con variaciones de temperatura, a 70 y 80 °C, serie T.

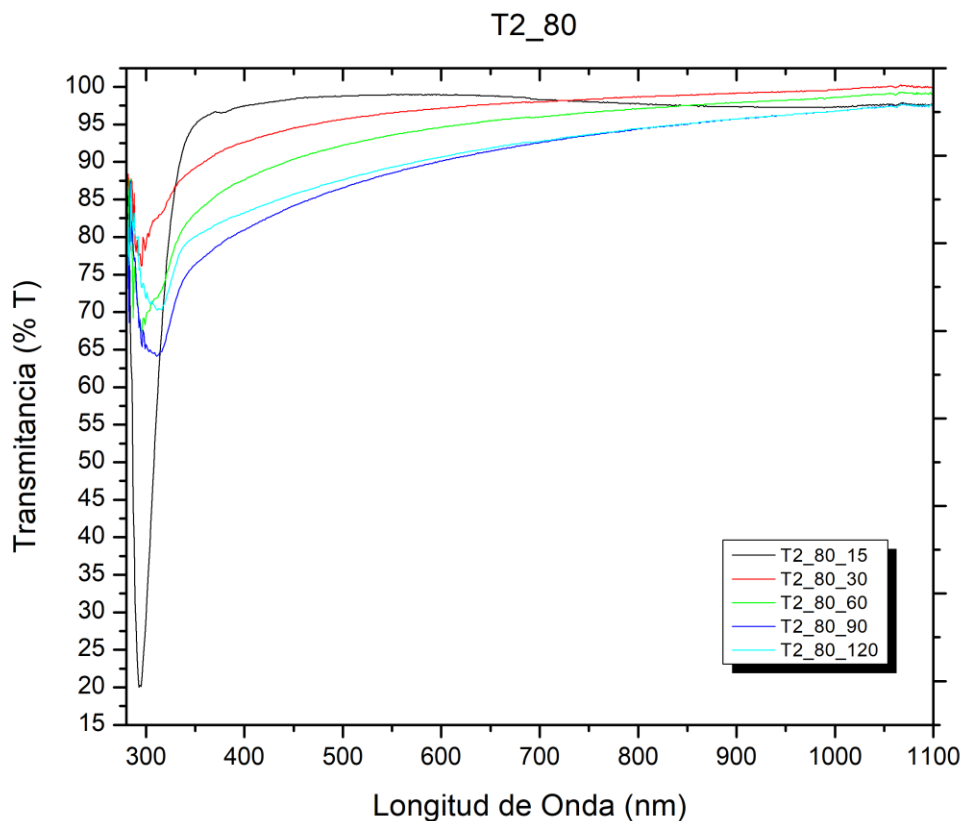


Figura 30. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS, con parámetros de depósito del grupo PD7 trabajando a 80 °C, serie T.

En esta Figura 30 se puede observar un comportamiento inusual en la primera señal, con tiempo de depósito de 15 minutos. Se observó este comportamiento con el grupo de trabajo de películas delgadas de Cinvestav (Sandoval-Paz, M.G. & Ramírez-Bon, R., 2011). Reportando que los sustratos de vidrio interferían con el análisis de UV-vis, absorbiendo en aproximadamente 295 nm, con un borde de absorción sumamente definido. Lo cual significa que, en las siguientes dos figuras (Figura 31 y 32) interactuó el sustrato de vidrio con el

espectro ultravioleta mientras se llevaba a cabo el análisis por la técnica de caracterización UV-vis. Este mismo fenómeno se presentó en las Figura 30, 31 y 32, en esta última (Figura 32) en menor proporción. Siendo más definido a 15, 30 y 120 °C, a continuación (Figura 31):

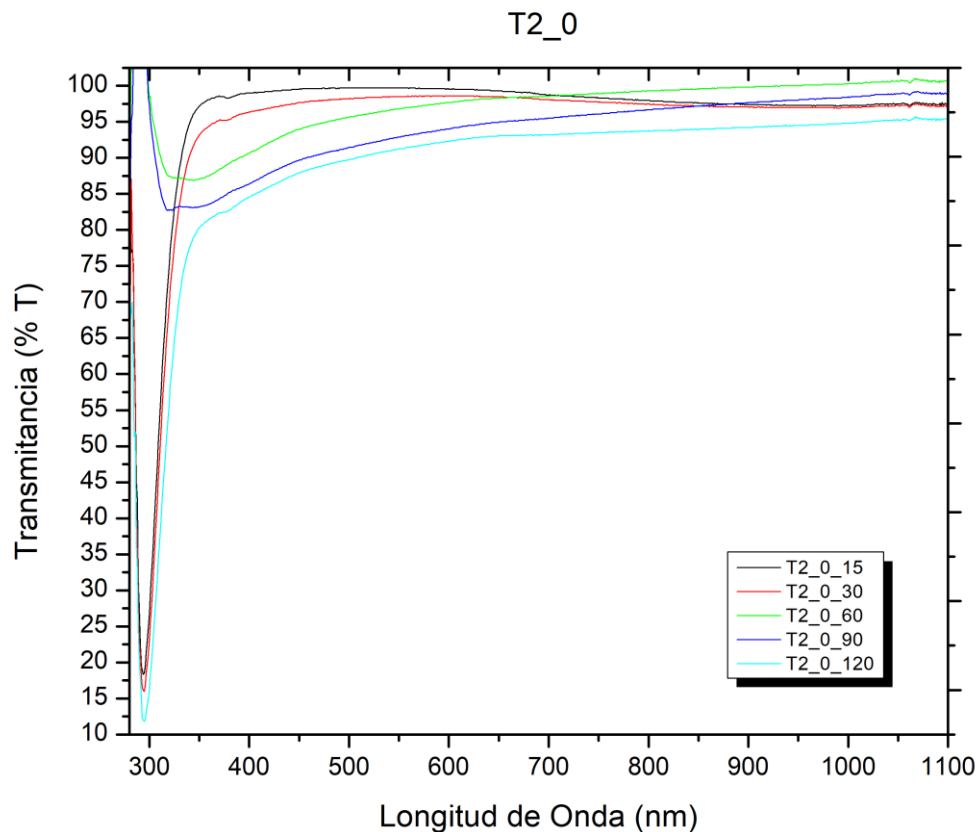


Figura 31. Espectros de transmittancia de películas delgadas de ZnS, con parámetros de depósito del grupo PD7 trabajando a 70 °C, serie T.

En esta Figura 31 se puede observar que a menor temperatura el fenómeno de interacción del sustrato a 295 nm se presentó a 15, 30 y 120 minutos teniendo un valle a 360 nm lo cual se asemeja al comportamiento común donde se ha encontrado que el borde de absorción del ZnS se encuentra cerca de ese valor de longitud de onda, indicando que, aún con el ruido que pueda generar el sustrato, así como la interacción que tiene el espectro ultravioleta con el vidrio mismo generando estas caídas totalmente definidas.

En la Figura 32 se presenta el primer grupo de películas depositadas de la serie de depósitos preparados con la solución de Tiourea con coloración distinta y precipitado oscuro al fondo del

contenedor, en este caso se presentan bordes de absorción más suavizados a los presentados previamente, sin embargo, muestran un comportamiento similar en tiempos de retiro mayores.

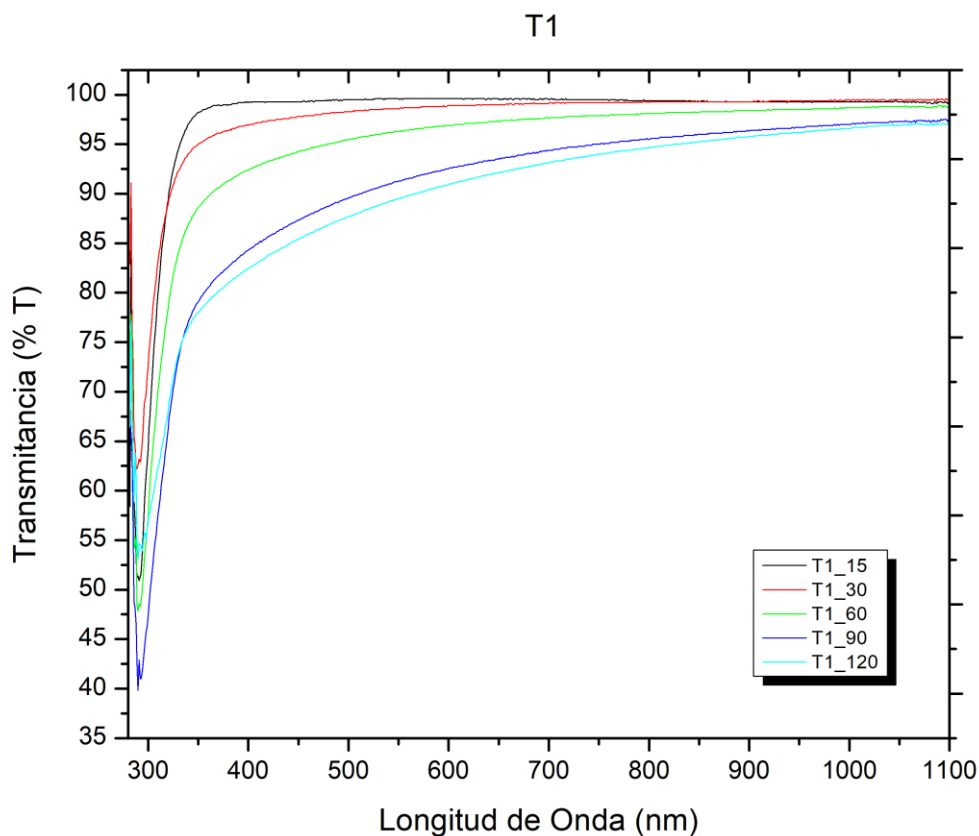


Figura 32. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS, con parámetros de depósito del grupo PD7 trabajando a 70 °C, serie T.

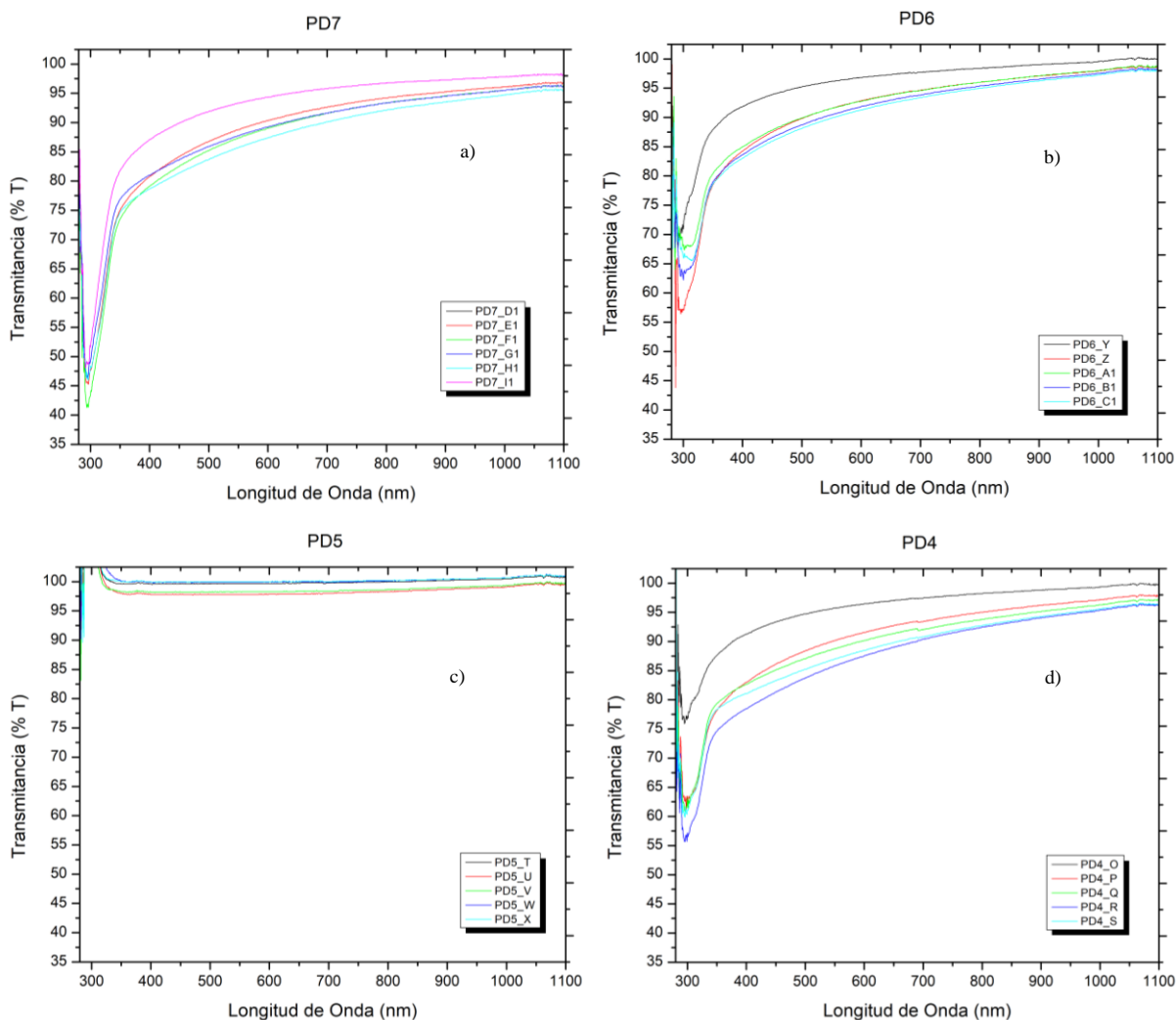
En esta Figura 32 se puede observar que a 15 minutos se presenta un comportamiento completamente similar al de la Figura 30 y 31 lo cual significa que, pese a haber tenido una coloración distinta inicial, el comportamiento de reacción y depósito se mantuvo constante en cada serie del grupo de trabajo con la solución de Tiourea antes descrita.

En las siguientes Figuras 33 a,b,c,d se muestran los últimos cuatro grupos de películas depositadas buscando los mejores parámetros de síntesis de ZnS sobre sustratos de vidrio. La Figura 33 a, arrojó los mejores resultados, permitiendo asumir que las películas delgadas obtenidas de ZnS se obtuvieron con espesores mayores en función al porcentaje de transmittancia mostrado, Figura 33 b, son las películas delgadas con comportamiento similar

al del grupo 4, sin embargo, tienen un comportamiento similar aún con el paso de tiempo de retiro de muestras con borde de absorción estable en 340 nm.

Figura 33 c, no se obtuvieron películas delgadas, los parámetros se mantuvieron estables y se varió únicamente el pH aun pH de 12; no se depositó el material sobre los sustratos de vidrio, se muestra la comparación de los sustratos manteniéndose prácticamente permitiendo el paso total de luz sin interacción con el material, indicando que no se depositó el material sobre los sustratos del grupo de muestras PD5.

Finalmente, Figura 33 d, el grupo 4 tuvo un comportamiento similar al grupo 6, sin embargo, se presentan distintos valores de transmitancia conforme se retiraron las muestras del reactor. Se tiene una tendencia hacia el rojo a mayores tiempos de depósito, a 90 °C.



Figuras 33. a Grupo PD7, b Grupo PD6, c Grupo PD5, d Grupo PD4

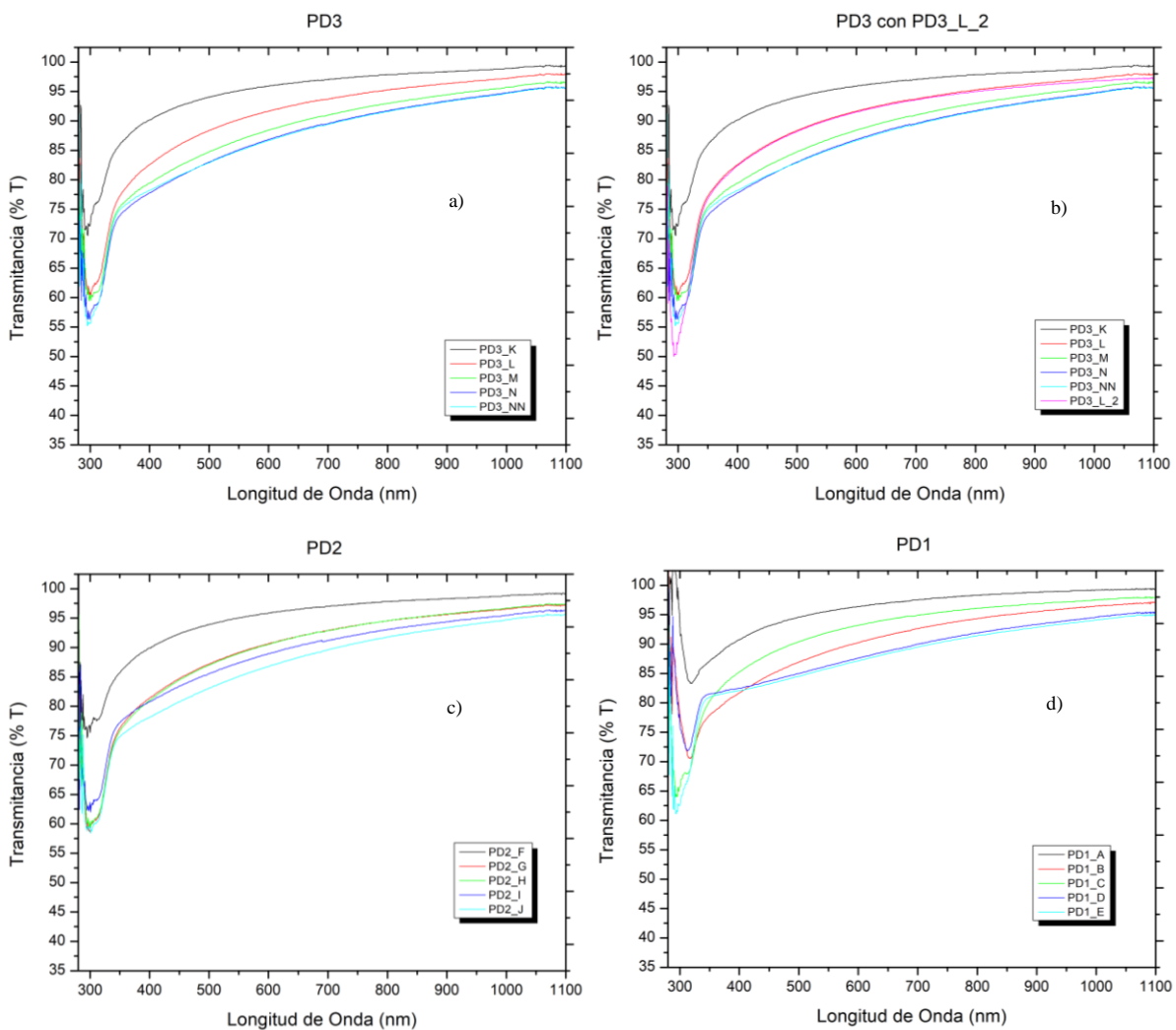
En estas Figuras 33 a-d, se puede observar que, con base en la referencia de parámetro de síntesis (Tabla 7), las variaciones presentadas en la metodología de síntesis dentro de la reacción fueron:

- *Grupo 7*, manteniendo los parámetros sin alteraciones, se aumentó la concentración de Tiourea a 0.5M lo cual significa que, a mayor concentración de Tiourea, mejores resultados fueron obtenidos, como se publicó (Tabla 8) en Serrano-Romero *et.al.*, (2021).
- *Grupo 6*, se cambió la concentración de tiourea, de un valor inicial de 0.3M a 0.378M dando mayor homogeneidad en el comportamiento de absorción de las películas delgadas a distintos tiempos,
- *Grupo 5*, Se mantuvo mismos parámetros que con el grupo anterior, a 50 mL y variando la concentración de hidróxido de potasio al doble de concentración, en este caso no nos fue de ayuda únicamente duplicar la concentración de KOH, pues no se obtuvo el depósito de película delgada,
- *Grupo 4*, Tiourea 3:1 Zn a 100 mL de reacción (que es el doble en volumen de reactor, pero manteniendo mismas concentraciones molares) esto permitió tener mayor superficie de sustrato depositada con la película delgada de ZnS,

En las siguientes Figuras 34 a,b,c,d se muestran los primeros grupos de ZnS. donde entre los grupos 3 y 3 L sólo se incluyó un resultado analizado siguiendo los pasos de síntesis siguientes: ZnSO₄, Citrato de Sodio, KOH, solución amortiguadora, Tiourea y Agua, al seguir esta metodología justo en el paso de Citrato de Sodio a KOH, la solución se torna de transparente a translúcida opaca.

- *Grupo 3*, Con base en la referencia, se cambió la concentración de Tiourea de 0.1M a 0.3M, manteniendo los demás parámetros fijos.
- *Grupo 3_L*, Se mantuvo mismos parámetros que con el grupo anterior, sin embargo, se agregó un resultado más que no había sido contemplado.
- *Grupo 2*, Con base en la referencia, no se agregaron los 3mL de Agua para 50 mL.

- *Grupo 1*, Metodología de referencia propuesta en un inicio $ZnSO_4$ 0.1M, Citrato de Sodio 0.5M, KOH 0.5M, solución amortiguadora pH-10, Tiourea 0.1M y Agua desionizada (Tabla 6), Metodología inicial propuesta por Ordaz-Fernández *et al.*, (2019).



Figuras 34. a Grupo 3, b Grupo 3 con muestra L, c Grupo 2, d Grupo 1

4.1.1. Propiedades ópticas Películas Delgadas de ZnS dopadas con Cobre

El dopaje de cobre se realizó mediante la técnica SILAR, consistente en la inmersión de las películas delgadas en una solución de sulfato cúprico de 0,1M durante 4 segundos, sobre las películas delgadas ZnS obtenidas previamente por CBD, como se puede ver (Figura 35).

Películas delgadas dopadas con cobre mostraron que, aunque se observa un borde de absorción definido desde el espectro visible a los 120 minutos, las muestras con tiempos de deposición de 15, 60 y 90 minutos mostraron un comportamiento similar que tendió a un mayor porcentaje de transmitancia.

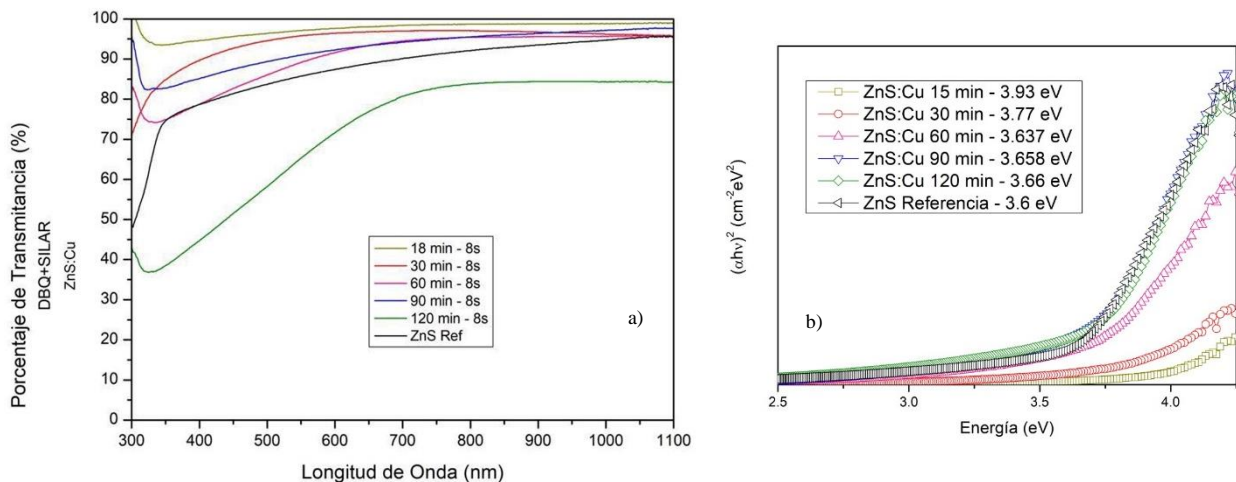


Figura 35. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS en diferentes tiempos de deposición dopadas con cobre mediante la técnica SILAR por 8 segundos.

La Figura 35 muestra el depósito de películas delgadas de ZnS dopadas con Cu mediante la técnica SILAR, se sumergieron las películas previamente depositadas de ZnS por 8 segundos. A simple vista, las películas se tornaron de un tono transparente semi opaco, a un tono marrón oscuro. En los resultados de transmitancia podemos observar que el borde de absorción de la muestra con mayor tiempo de depósito (turquesa, 120 min), comienza en alrededor de 690 nm. Indicando que el material depositado absorbe desde el espectro visible, mostrando coloración a simple vista.

El *band gap* estimado de cada una de las películas delgadas de sulfuro de zinc dopadas con cobre por medio de la técnica SILAR presentaron un comportamiento inusual, donde a mayor

tiempo de depósito inicial de película delgada mostró un *band gap* más cercano a la referencia de ZnS, 3.6 eV, siendo de 3.66 eV. Mientras que aquella con menor tiempo de depósito de ZnS, con mismo dopaje de 8 segundos, presentó un *band gap* de 3.93 eV.

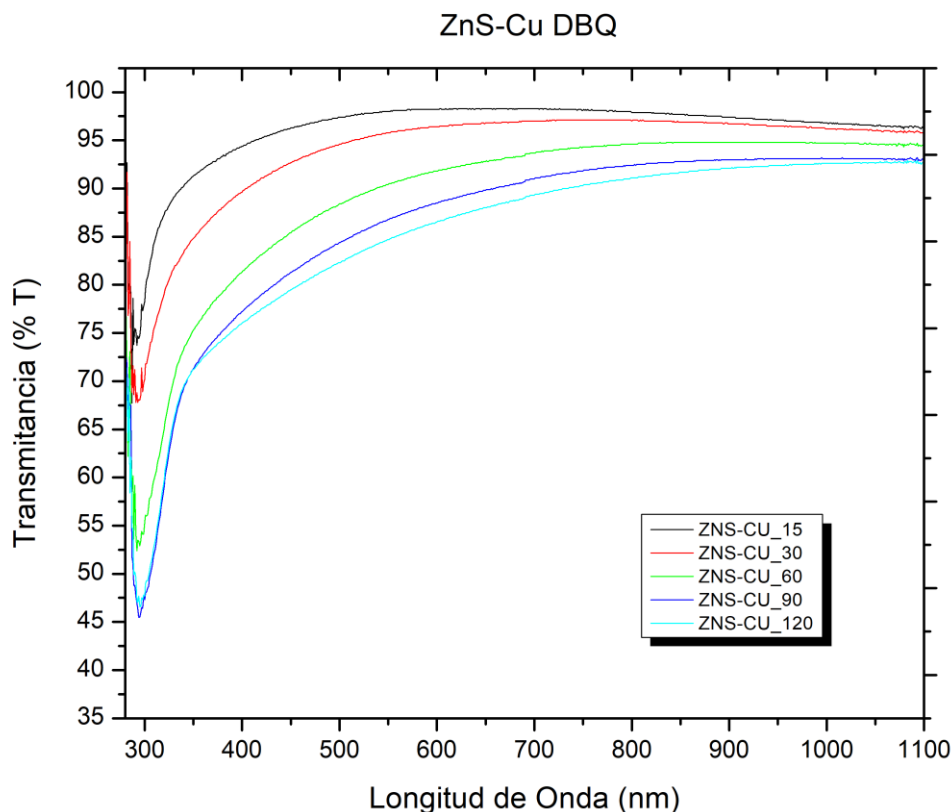


Figura 36. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS en diferentes tiempos de deposición dopadas con cobre en el mismo Baño Químico en una relación Zn 1:10 Cu.

En esta Figura 36 se puede observar el dopaje con cobre de películas delgadas de ZnS en el Depósito por Baño Químico de sulfuro de zinc con una relación del precursor donador de cobre 10 a 1 con el precursor de zinc (Zn 1:10 Cu), los resultados mostraron, a diferencia del dopaje de cobre mediante la técnica SILAR, una ligera variación de los espectros de transmitancia teniendo un comportamiento particular en aproximadamente 700 nm lo cual significa que se encuentra presente el cobre en la red de película delgada de ZnS.

A simple vista se percibe una coloración suave en comparación con el depósito inicial con una tonalidad amarillenta-marrón clara, indicando que el material absorbe en el espectro visible.

De esta misma forma, las Figura 37 y 38 muestran tripletes 2 y 3 del dopaje de cobre sobre películas delgadas de ZnS mediante la técnica de dopaje SILAR. Sumergiendo las películas delgadas previamente depositadas con ZnS. Ambos dopajes muestran características similares, teniendo un comportamiento similar cerca de los 700 nm.

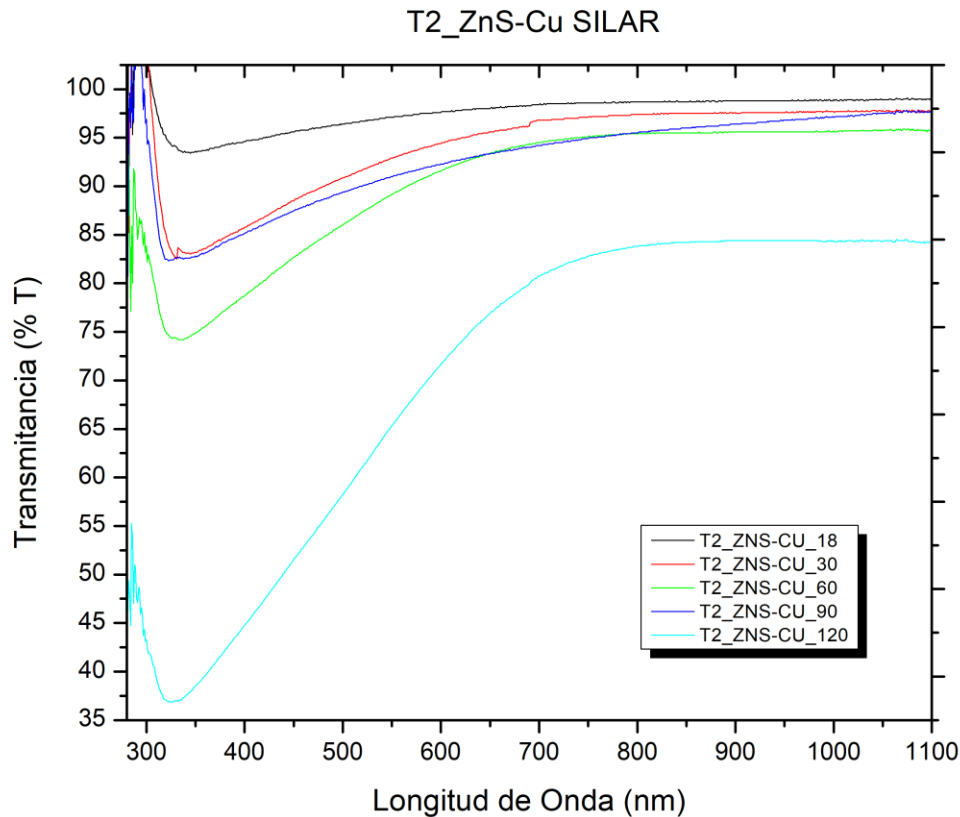


Figura 37. Espectros de transmittancia de películas delgadas de ZnS en diferentes tiempos de deposición dopadas con cobre mediante la técnica SILAR por 8 segundos.

En esta Figura 37 se puede observar que la única señal definida es la de depósito de ZnS a 120 minutos lo cual significa que a 8 segundos de dopaje por técnica SILAR, la cual consiste en sumergir el sustrato a dopar sobre la solución del material a depositar, seguido por el sumergimiento en agua desionizada, el cobre logra incorporarse a la red de ZnS, tanto en la Figura 36 como en la Figura 37 el comportamiento del dopaje sobre las primeras películas retiradas a tiempos relativamente bajos son similares. Mostrando una señal mucho más definida a 120 minutos de depósito del ZnS, con un borde de absorción cerca de 690 nm.

La Figura 38 muestra, a diferencia de la figura anterior, que las señales a 60 y 90 minutos presentan comportamientos más definidos, con respecto a las muestras a mismos tiempos de depósito de las figuras 36 y 37.

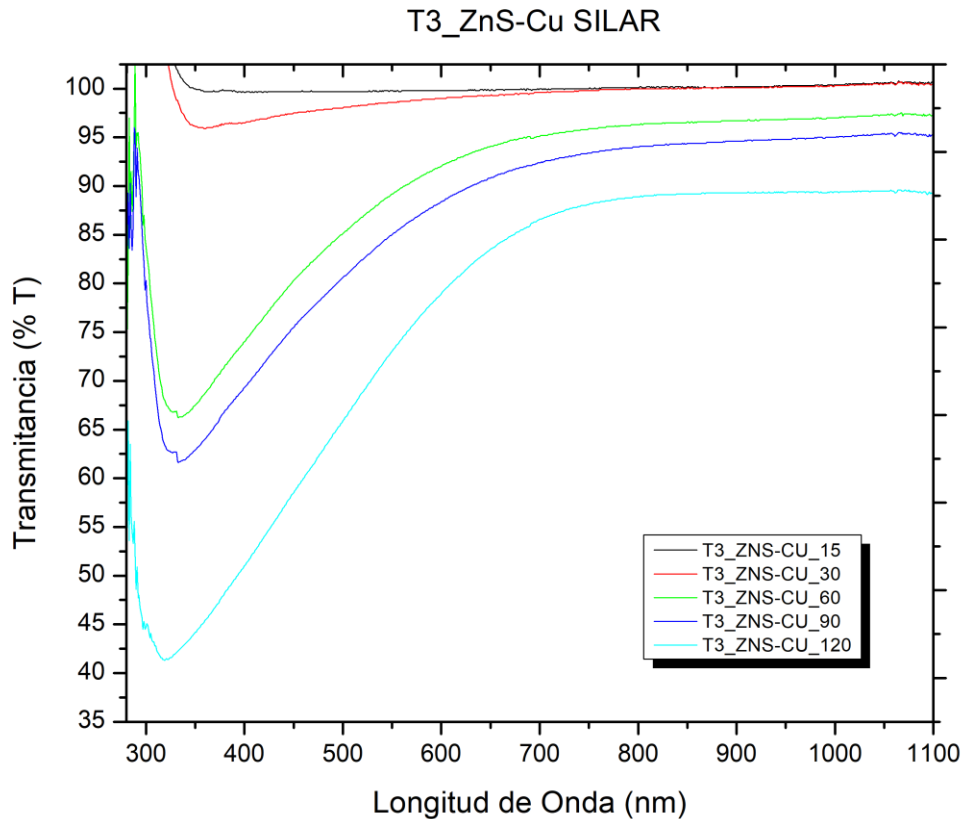


Figura 38. Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnS en diferentes tiempos de deposición dopadas con cobre mediante la técnica SILAR por 4 segundos.

En esta Figura 38 se puede observar que el grupo de películas T3 de dopaje de cobre SILAR se realizó sumergiendo las películas delgadas de ZnS en solución de cobre por 4 segundos, permitiendo no sólo observar señales definidas a tiempos mayores, sino que se presenta un desplazamiento hacia el rojo conforme aumentó el tiempo de depósito previo de películas delgadas, se tiene una tendencia hacia longitudes de onda mayores.

En particular con el dopaje de cobre, esta tendencia se presenta dentro del espectro de luz visible, lo cual significa que esta tendencia del depósito de ZnS se mantiene aún al ser dopado por partículas metálicas de cobre, el cobre tiene una estructura cúbica FCC, la cuál es mucho más cercana a la estructura de Zinc Blenda (estructura cúbica igualmente centrada en las

caras). Lo que atribuiría que se mantengan las mismas propiedades al dopar el material con estructuras similares, lo que permitiría una mayor difusión del material dopante sobre las películas delgadas previamente depositadas.

4.2. Propiedades eléctricas mediante mediciones de resistividad eléctrica

Con respecto a la evaluación de foto resistores de PbS, la Figura 39 a, b muestra los componentes preparados en laboratorio mediante cortadora y tinta conductiva a pulso.



Figura 39. a) Primeros Foto-resistores preparados, b) Foto-resistores de PbS acondicionados por un método manual con contactos de pintura conductiva de Cu, Ag y Pt.

La Figura 39 muestra la imagen en dos partes de una serie de veinte foto-resistores de película fina de PbS (Figura 39b) y ocho de ellos como muestra de dimensiones (Figura 39a). La caracterización óptica de los foto-resistores de PbS se realizó a partir de una técnica de Espectroscopía de Reflexión y Transmisión con la que se identificó el borde de absorción característico ubicado alrededor de los 625 nm. También se logró cuantificar una alta reflexión de la región ultravioleta, visible e infrarroja cercana del espectro electromagnético (35 al 60%). Por lo que estos materiales pueden también servir como buenos filtros de radiación ultravioleta (Gómez-Barrales *et. al.*, 2022).

Dentro de los resultados obtenidos en medición de resistividad eléctrica, los siguientes resultados fueron recientemente publicados (Gómez-Barrales *et. al.*, 2022) con colegas de laboratorio como parte de la colaboración de estudio a nivel licenciatura y posgrado del Tecnológico Nacional de México, Campus Querétaro.

En la Figura 40 se presentan los resultados obtenidos de los foto-resistores de PbS con iluminación y en oscuridad.

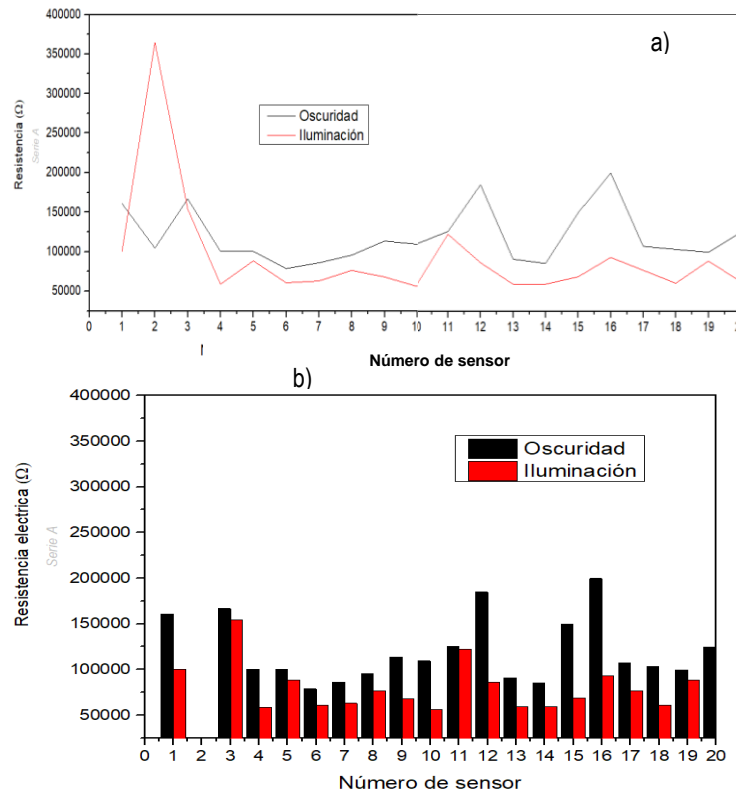


Figura 40. Resistencia eléctrica de los foto-resistores de PbS en condiciones de iluminación y oscuridad, a) análisis por gráfica de líneas b) por gráfica de barras.

Se muestran los resultados de la resistencia eléctrica promedio de los fotosensores de PbS en condiciones de iluminación y de oscuridad. De la Figura 40 a es clara la tendencia en la disminución de la resistencia eléctrica cuando los sensores son expuestos a la iluminación, mientras que su resistencia es mayor en la oscuridad Figura 40 b. Esto demuestra que los sensores tienen potencial para funcionar como foto-resistores (Díaz-Grijalva, *et al.*, 2020).

La Figura 41 muestra el comportamiento eléctrico de los sensores medidos en condiciones de oscuridad e iluminación como una función del tiempo. Se puede observar de nuevo la dispersión de los datos entre sensores, que resulta aún más significativa en condiciones de oscuridad (Figura 41b). En condiciones de iluminación (Figura 41a), exceptuando el sensor número 2, el grupo de sensores presentan mucho menor dispersión en los datos de resistencia eléctrica en los 5 minutos de medición (Gómez-Barrales *et al.*, 2022).

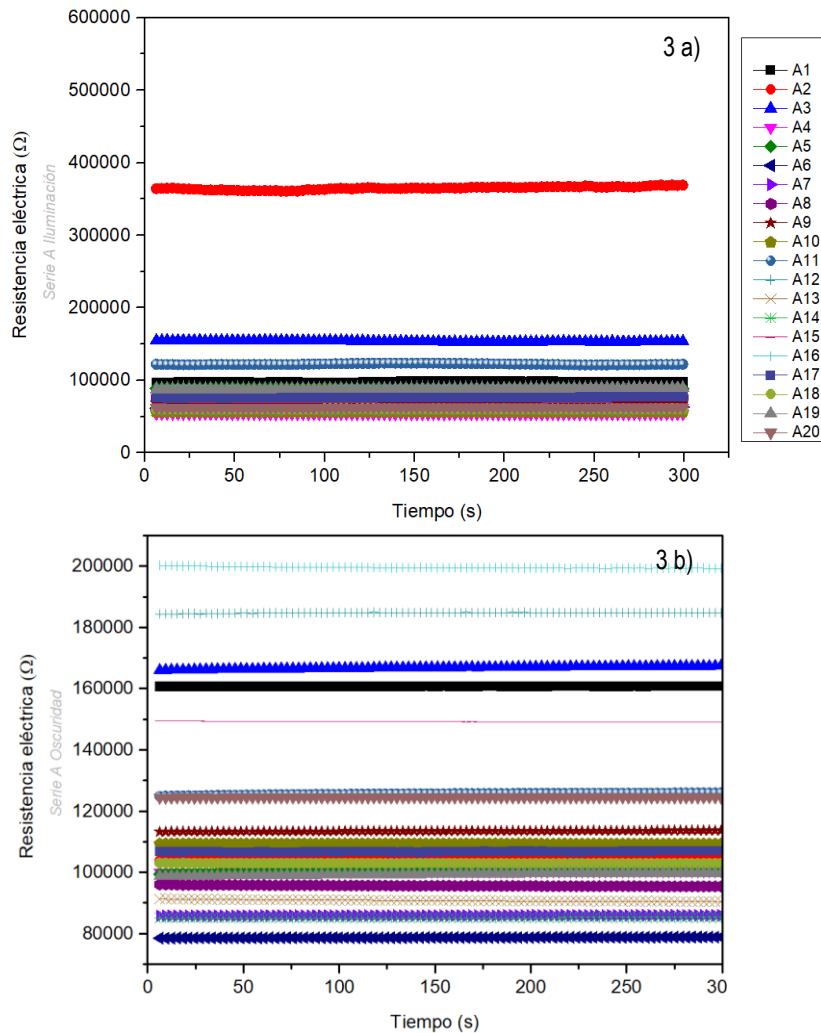


Figura 41. Resistencia eléctrica de los foto-resistores serie A medidas en condiciones de iluminación (a) y oscuridad (b) en función del tiempo.

Estos resultados mostrados en la Figura 41, corroboran lo antes analizado, el método de acondicionamiento manual de los sensores no es óptimo, la heterogeneidad de la aplicación manual de la pintura conductiva y las diferencias en las distancias entre los contactos, afectaron la precisión de la respuesta de los foto-resistores.

Sin embargo, se insiste en la homogeneidad de los datos de resistencia eléctrica en el tiempo, que es una característica que, sí se puede relacionar con la calidad de los materiales sintetizados, de forma independiente a las áreas de oportunidad del método de acondicionamiento manual.

La Figura 42 muestra la resistencia eléctrica por unidad de área medida de los componentes.

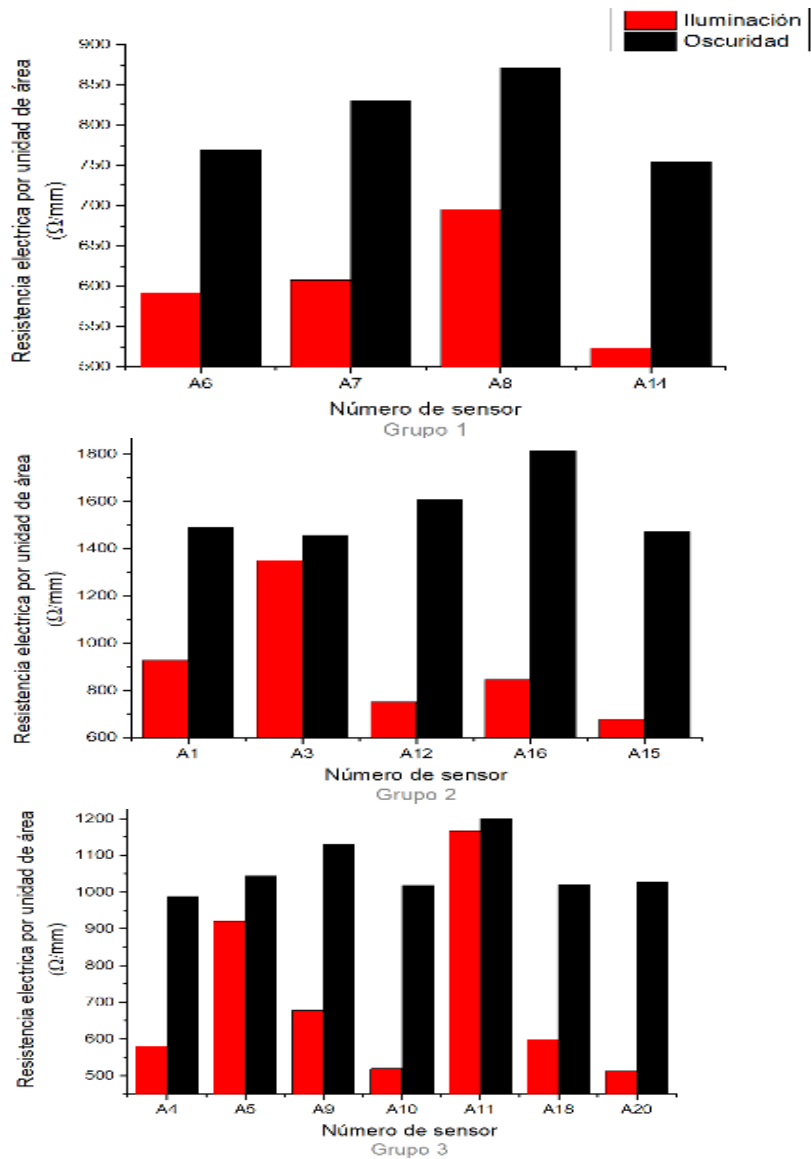


Figura 42. Resistencia eléctrica por unidad de área (mm²) de los foto-resistores en condiciones de oscuridad y de iluminación de grupos de sensores iguales espesores.

Al valorar la resistencia eléctrica pero ahora por área de muestra, es posible identificar tres grupos que presentan valores similares en condiciones de oscuridad como se muestra en la Figura 42. Estas similitudes son consistentes con los espesores similares entre muestras.

4.3. Propiedades morfológicas mediante perfilómetro óptico y de contacto

La Figura 43 ilustra la morfología de la superficie, el espesor nanométrico y el grado de rugosidad de los recubrimientos de ZnS producidos en este trabajo. Así como la Cinética de crecimiento de películas PD1-11, Figura 44 (a) espesor y (b) rugosidad.

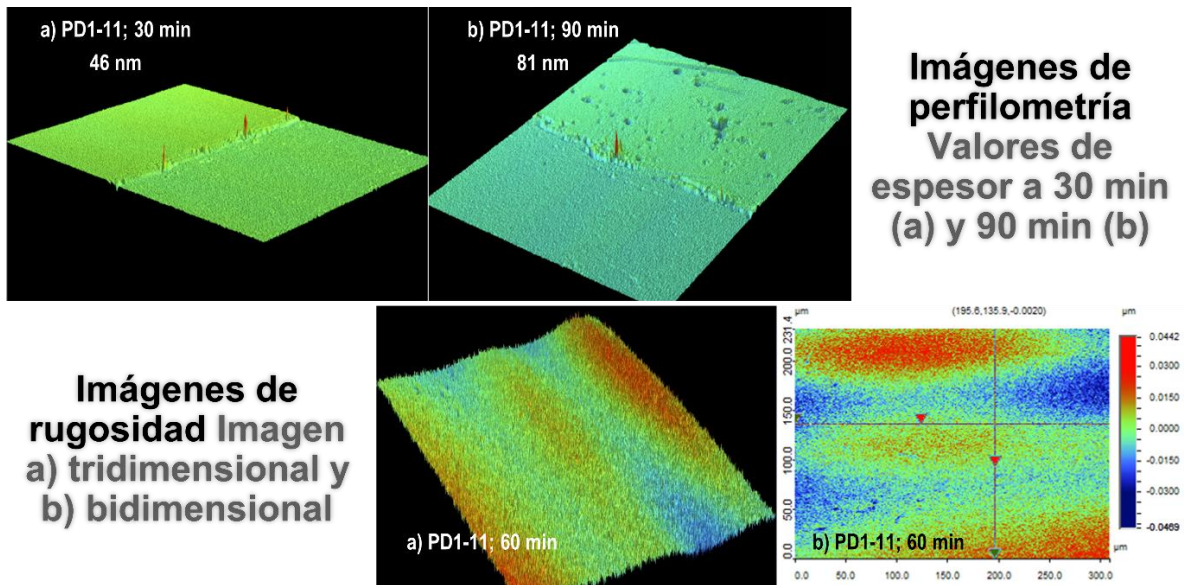


Figura 43. Imágenes de perfilometría de contacto, rugosidad tridimensional y bidimensional.

La figura anterior (Figura 43) se divide en dos secciones, la primera sección de perfilometría de contacto muestra el espesor de película PD1-11 a dos tiempos de depósito, arrojando como valor de espesor 46nm a 30 minutos y 81nm a 90 minutos de depósito. El segundo grupo de imágenes presenta la rugosidad superficial de las películas depositadas PD1-11 a 60 minutos de deposición de forma bidimensional y tridimensional. Lo cual significa que el espesor del material, mediante la metodología propuesta, crece en función al tiempo de depósito de película delgada de ZnS.

Analizando la cinética de crecimiento de las películas delgadas, la Figura 44 presenta en detalle la correlación del espesor y rugosidad de las películas en función al tiempo de deposición de ZnS por Depósito en Baño Químico.

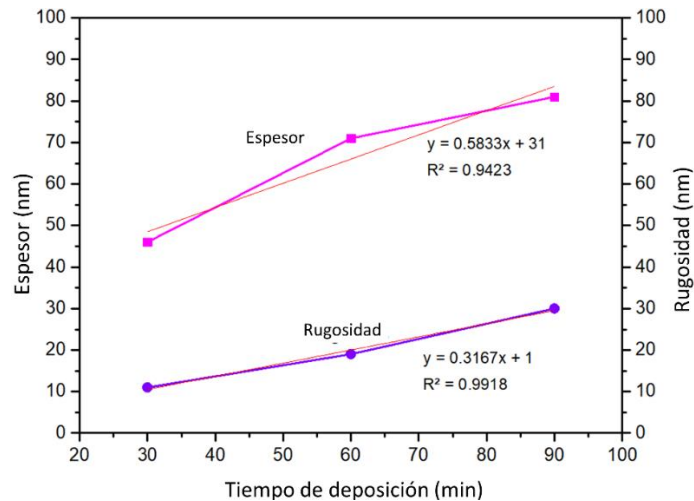


Figura 44. Espesor y rugosidad de las películas depositadas en función al tiempo de depósito.

El espesor y rugosidad de las películas delgadas de ZnS mediante la técnica de depósito por baño químico creció en función a tiempo de deposición. Observando un comportamiento con tendencia a estancamiento del crecimiento de espesor por encima de los 90 minutos de depósito. Lo que va acorde a la etapa de Terminación de las etapas de crecimiento de películas delgadas. Donde el reactor mismo comenzará a atacar la película ya depositada.

En los datos obtenidos de la técnica de caracterización de Perfilometría Óptica se presentan tres resultados de relevancia. Análisis de película delgada de ZnS sobre sustrato de vidrio (Figura 45), película delgada de ZnS depositada a 75°C sobre sustrato de cuarzo (Figura 46) y película delgada de ZnS dopada con cobre (Figura 47), las muestras presentadas se prepararon a un tiempo de deposición de 120 minutos.

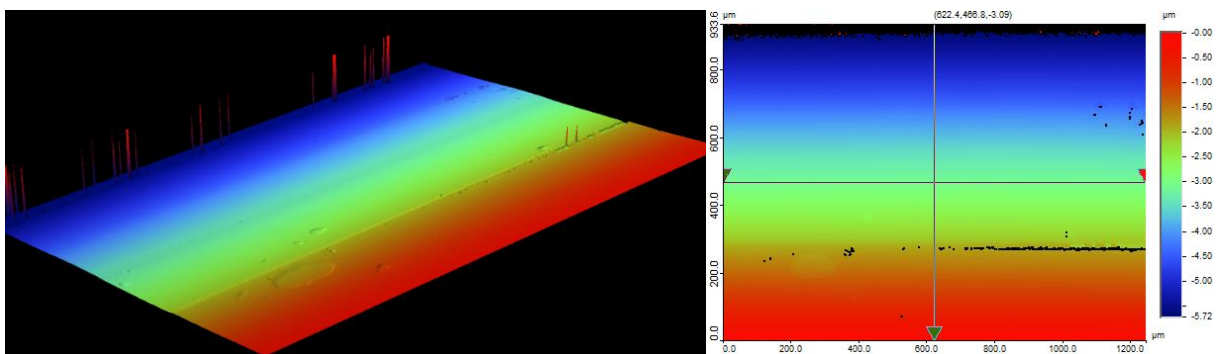


Figura 45. Imágenes de perfilometría de contacto, rugosidad de películas delgadas de ZnS depositadas sobre sustrato de vidrio a 120 minutos, grupo PD7.

En la Figura 45 se observa la imagen de perfilometría óptica y rugosidad de película delgada de ZnS de la película perteneciente al grupo PD7 con un crecimiento de película de 120 minutos. Pese a ser una película con rugosidad dentro del promedio de valores obtenidos, no se presentó una superficie completamente lisa, pues se presentaron asperezas en algunas regiones de la muestra observada. El valor de rugosidad obtenido se separa en $S_a = 2.929\mu m$, $S_q = 3.327\mu m$, $S_{sk} = -1.271$ y $S_{ku} = 1.724$. Que como indica Yong *et al.*, (2020), son parámetros de rugosidad superficial donde S_a es la altura media, S_q altura cuadrada media, S_{sk} asimetría y S_{ku} curtosis.

Se realizó el análisis de perfilometría óptica de película delgada de ZnS depositada sobre sustrato de Cuarzo (Figura 46). Se presentan perfilometría óptica y rugosidad de la muestra.

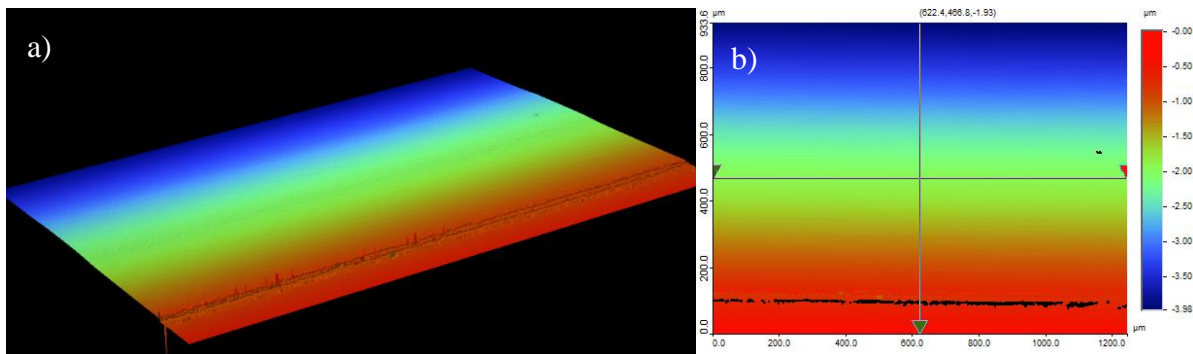


Figura 46. a) Imágenes de perfilometría de contacto, b) rugosidad de películas delgadas de ZnS depositadas sobre sustrato de cuarzo a 120 minutos a 75°C.

A diferencia de la película depositada sobre sustrato de vidrio, en la Figura 46 se observa una película completamente lisa a lo largo de la superficie del material depositado. El valor de rugosidad obtenido se separa en $S_a = 2.032\mu m$, $S_q = 2.287\mu m$, $S_{sk} = -1.277$ y $S_{ku} = 1.753$. Lo que indica que se obtuvo una película más homogénea sobre el sustrato de cuarzo y de menor rugosidad que la depositada sobre sustrato de vidrio.

En cuanto a la muestra analizada de película delgada de ZnS dopada con cobre dentro del mismo baño químico (Figura 47), se observó que se obtuvo una superficie mucho más lisa que aquella de ZnS. Se presentan perfilometría óptica y rugosidad de la muestra dopada con cobre. Donde se identificó en este mismo trabajo que pudo haber existido una sustitución iónica de cobre suplantando al zinc, habiendo una reducción de la película de ZnS.

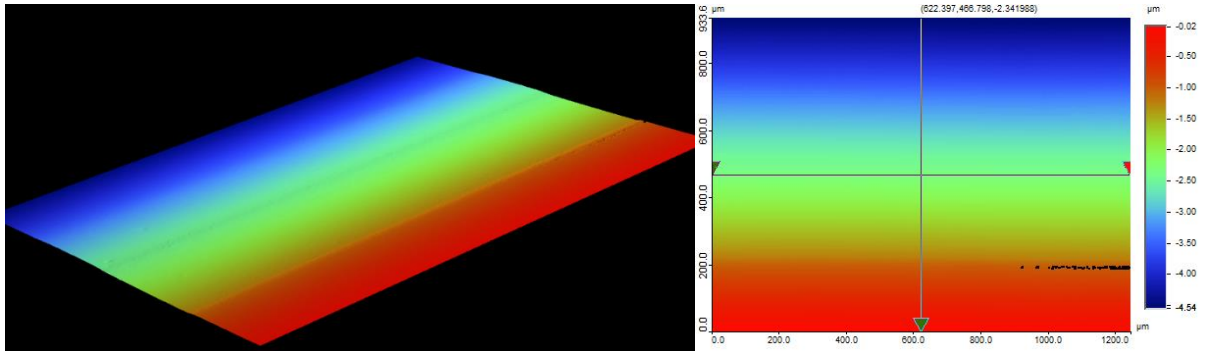


Figura 47. Imágenes de perfilometría de contacto, rugosidad de películas delgadas de ZnS depositadas sobre sustrato de vidrio a 120 minutos dopadas con cobre.

La Figura 47 muestra una superficie lisa a lo largo del sustrato con un ligero cambio del relieve en el centro de la película. . El valor de rugosidad obtenido se separa en $S_a = 2.301\mu m$, $S_q = 2.624\mu m$, $S_{sk} = -1.28$ y $S_{ku} = 1.754$. Lo que indica que se obtuvo una película más homogénea sobre el sustrato de cuarzo y de menor rugosidad que la depositada sobre sustrato de vidrio.

4.4. Resultados extraordinarios

Como resultados extraordinarios se presentan mediciones de Ángulo de Contacto de las películas delgadas de ZnS para medir el comportamiento hidrófobo o hidrofílico de las películas

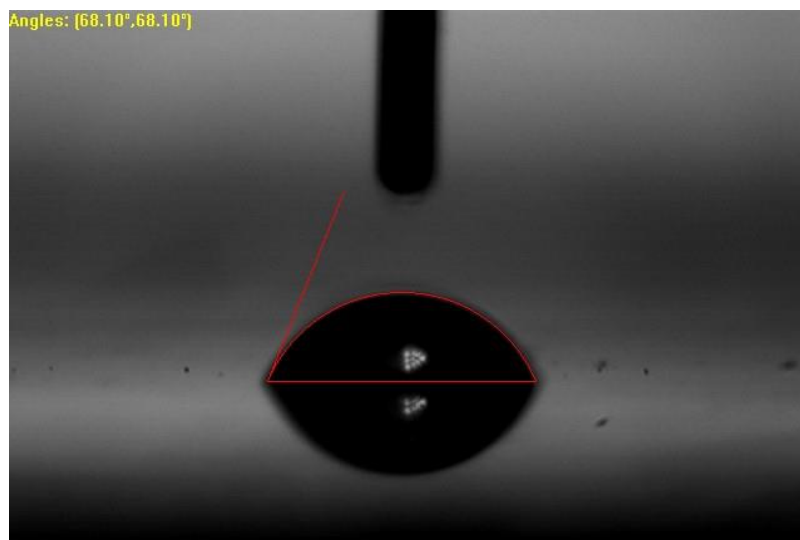


Figura 48. Ángulo de contacto de películas delgadas de ZnS depositadas sobre sustrato de vidrio a 120 minutos, grupo PD7.

En la Figura 48 se presenta el análisis realizado de ángulo de contacto sobre la misma película delgada de ZnS analizada por perfilometría óptica (Figura 45) donde se presentó el análisis de película delgada de ZnS sobre sustrato de vidrio. Se obtuvo como resultado un valor de ángulo de contacto de 68.10° .

En el caso de la película delgada de ZnS sobre sustrato de Cuarzo, claramente se presentó un valor mayor de ángulo de contacto, de 92.10° .

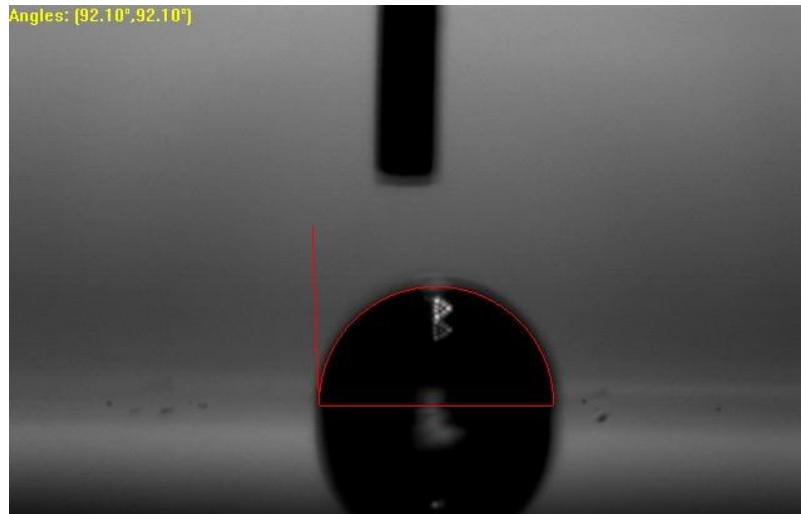


Figura 49. Ángulo de contacto de películas delgadas de ZnS depositadas sobre sustrato de cuarzo a 120 minutos a 75°C .

Caso contrario con la película de ZnS dopada con cobre, con un valor de ángulo de 22.70° .

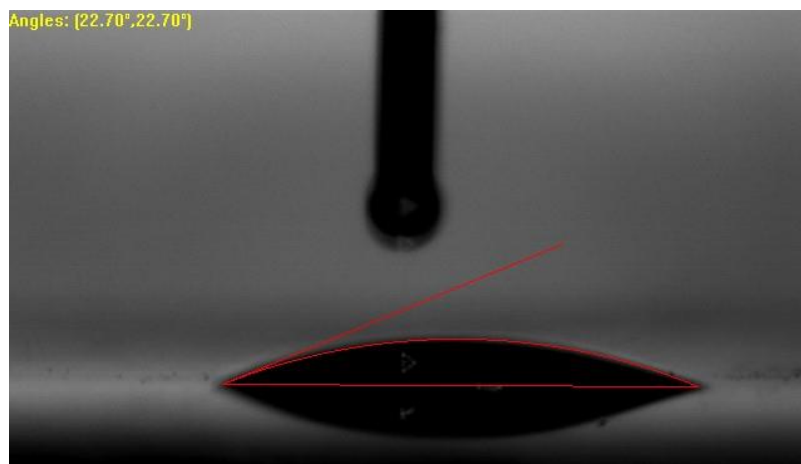


Figura 50. Ángulo de contacto de películas delgadas de ZnS depositadas sobre sustrato de vidrio a 120 minutos dopadas con cobre.

Capítulo V

Conclusiones

5. Conclusiones

El depósito por baño químico ha permitido la generación de un material con propiedades optoelectrónicas de bajo costo, debido al uso de pocos recursos de mano de obra y materiales de laboratorio, así como el trabajo de depósito en tecnologías de laboratorio, en lugar de requerir forzosamente tecnologías sofisticadas donde se tiene la necesidad de trabajar con equipos complejos, altas energías y uso de recursos materiales y reactivos mayores a los utilizados en el Depósito de Películas Delgadas en Baño Químico.

Los resultados de espesor junto con las propiedades ópticas muestran el gran potencial de nuestros materiales para ser aplicados como capa amortiguadora en celdas solares policristalinas. Considerando esta aplicación, hemos identificado un área importante mejorable que es el control del grado de rugosidad de las películas de ZnS, ya que este factor afecta directamente el acoplamiento de las capas de materiales en las heteroestructuras fotovoltaicas.

Según Neira & Cañas, (2007), los materiales que sean menos hidrofílicos tendrán un ángulo de contacto de entre 0° y 30° , como se observó en la medición de ángulo de contacto de la película delgada de ZnS dopada con cobre, con un valor de 22.70° . Al obtener un valor de ángulo de contacto de 68.10° de la película delgada de ZnS, indica la presencia de un comportamiento hidrófilo con tendencia a ser hidrófobo. Ya que, si la superficie del material es hidrófoba el ángulo de contacto será mayor que 90° . Como se obtuvo con la película delgada de ZnS analizada, depositada sobre cuarzo.

Todavía se requiere espesar películas delgadas para mejorar la eficiencia por encima de 50 nm en tiempos de deposición inferiores a 60 minutos para trabajar y realizar pruebas óptimas en los materiales sintetizados. Para comprobar su eficacia, es se recomienda en trabajos futuros caracterizar las películas delgadas sintetizadas mediante difracción de rayos X, y microscopía electrónica de barrido (XRD, SEM), así como adentrarse en el análisis de ángulo de contacto y de resistividad eléctrica directamente con materiales de ZnS mediante métodos estandarizados de medición.

Se obtuvieron películas delgadas mediante el depósito en baño químico de ZnS tanto en el Tecnológico Nacional de México, Campus Querétaro, como en el CINVESTAB del IPN Unidad Querétaro de 46 nm y 81 nm cuyo espesor se incrementó en función al tiempo.

Se caracterizaron las propiedades ópticas y eléctricas mediante Espectrofotómetro UV-vis y pruebas de Resistividad Eléctrica de las películas obtenidas de PbS y CdS, en resistividad eléctrica, a través de la colaboración con compañeros del Tecnológico Nacional de México, Campus Querétaro.

Se caracterizaron sus propiedades morfológicas a través de Perfilómetro y se encuentra el proyecto en lista de espera para uso de Difractómetro de Rayos X (DRX).

Se determinó el potencial desarrollo de dispositivos optoelectrónicos a partir de las películas obtenidas, principalmente como elementos de tipo ventana en celdas fotovoltaicas, así como dispositivos foto-resistores susceptibles a cambios en la resistividad eléctrica en función a la presencia o ausencia de luz.

Referencias bibliográficas

- Abken, A. E., Halliday, D. P., & Durose, K. (2009). Photoluminescence study of polycrystalline photovoltaic CdS thin film layers grown by close-spaced sublimation and chemical bath deposition. *Journal of Applied Physics*, 105(6): 105-124. <https://doi.org/10.1063/1.3074504>
- Abud, M. J., Molina, G. G., Pacheco, A., & Pizarro, G. (2017). Un Enfoque Multidimensional Para Abordar La Agenda 2030. Bienestar más allá del ingreso, herramienta de combos + evaluación rápida integrada (RIA). Curso Virtual. Unidad 1. Nueva York: Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. Pp 100.
- Argueta, K. (2019). Enfoque de la agenda 2030 en planes y programas públicos de México. Una propuesta metodológica de implementación centrada en la Gestión por Resultados para el Desarrollo. México: Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. Pp 92.
- Arteaga, O. (2016). Natural optical activity vs circular Bragg reflection studied by Mueller matrix ellipsometry. *Thin Solid Films*, 617: 14–19. doi:10.1016/j.tsf.2016.01.012
- ATA Scientific. (2020). Understanding Spectrometry and Spectroscopy | ATA Scientific. PARTICLE SCIENCE - GUIDE. <https://www.atascientific.com.au/spectrometry/>
- Atkins, P. & De Paula, J. (2006). *Physical Chemistry*. (8th ed.). W. H. Freeman. pp. 200–202. ISBN 0-7167-8759-8.
- Bates, L. (1955). Electric and Magnetic Properties of Thin Films. *Nature*, 176: 416–417. <https://doi.org/10.1038/176416b0>
- Ben Nasr, T., Kamoun, N., Kanzari, M., & Bennaceur, R. (2006). Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 500(1-2): 4–8. doi:10.1016/j.tsf.2005.11.030
- Bhattacharjee, B., & Lu, C.-H. (2006). Multicolor luminescence of undoped zinc sulfide nanocrystalline thin films at room temperature. *Thin Solid Films*, 514(1-2): 132–137. doi:10.1016/j.tsf.2006.02.096
- Bolívar, G. (s.f.). Sulfuro de zinc (ZnS): estructura, propiedades y usos. Consultado en 2021. Disponible en: <https://www.lifeder.com/sulfuro-de-zinc/>

- Boteroa, M., Gordilloa, G., Calderón, C. (2013). Preparación y estudio de películas delgadas de ZnS y ZnS:In. *Revista Colombiana de Física*, 45(2): 168-171.
- Boya, L. J. (2004). The thermal radiation formula of Planck (1900). arXiv preprint physics/0402064.
- Brauman, J. I., & Szuromi, P. (1996). Thin Films. *Science*, 273(5277), 855 – 855. <https://doi.org/10.1126/science.273.5277.855>
- Celik, I., Song, Z., Heben, M. J., Yan, Y., & Apul, D. S. (2016). Life cycle toxicity analysis of emerging PV cells. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2016-Novem*, 3598–3601. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2016.7750343>
- Cembrero Cil, J., Pérez Puig, M. A., Rayón Encinas, E., Cembrero Coca, P., Pascual Guillamón, M., Marí Soucase, B., & Busquets Mataix, D. J. (2013). *Introducción A La Nanotecnología. Desarrollo De Un Proceso Teórico Práctico Mediante La Técnica De Electrodeposición. Colección Académica. Editorial UPV.*
- Cervantes Peralta, M., Gutiérrez Rico, L. M., Reynoso Zarate, A. F., Canihua Rojas, J., López Galán, E. E., Munarriz Aedo, J. S., Flores de Garay, I., Beatriz Sales Dávila, & Guerrero Lázaro, J. M. (2021). *MANUAL DE BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO.*
- Chavez-Urbiola, I. R., Pintor-Monroy, M. I., Willars-Rodriguez, F. J., Vorobiev, Y. V., Ramírez-Bon, R., & Quevedo-López, M. A. (2019). Effects of aluminum doping upon properties of cadmium sulfide thin films and its effect on ITO/CdS:Al/NiOx/Ni/Au diodes. *Journal of Applied Physics*, 126(11). <https://doi.org/10.1063/1.5087153>. Disponible en: <https://investigadores.unison.mx/en/publications/effects-of-aluminum-doping-upon-properties-of-cadmium-sulfide-thi>
- Chalapathiab, H., Park, S.H., & Choi, W.J. (2021). Two-step chemical bath deposition enhanced mobility of PbS thin films. 136: 97-111.
- Cheng, J., Fan, D., Wang, H., Liu, B., Zhang, Y., & Yan, H. (2003). Chemical bath deposition of crystalline ZnS thin films. *Semiconductor Science and Technology*, 18(7): 676–679. [doi:10.1088/0268-1242/18/7/313](https://doi.org/10.1088/0268-1242/18/7/313)
- Cheng, J., Fan, D., Wang, H., Liu, B., Zhang, Y., & Yan, H. (2003). Chemical bath deposition of crystalline ZnS thin films. *Semiconductor Science and Technology*, 18(7): 676–679.

doi:10.1088/0268-1242/18/7/313

Connor, N. (9 de marzo de 2020). ¿Qué es el nivel de Fermi en semiconductores? *Definición. Radiation Dosimetry*. Página en línea disponible en: <https://cutt.ly/angpc9G>

Doña, J. M. and Herrero, J. (1994). Process and Film Characterization of Chemical-Bath-Deposited ZnS Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(1): 205-210. doi:10.1149/1.2054685

Foladori, G. (2016). Políticas Públicas en Nanotecnología en América Latina. *Problemas Del Desarrollo*, 47(186), 59–81. doi:10.1016/j.rpd.2016.03.002

Göde, F., Gümüş, C., & Zor, M. (2007). Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method. *Journal of Crystal Growth*, 299(1): 136–141. doi:10.1016/j.jcrysgr.2006.10.266

Gómez-Barrales, P. D., Gutiérrez-Gil, A. A., Serrano-Romero, M., Jiménez-Flores, Y., Alcántara-Téllez, M. D. C., Chávez-Urbiola, I. R., & Ortuño-López, M. B. (2022). Materiales foto-resistores sintetizados por crecimiento químico en solución. *NTHE*.

González-Alvarado, T. (2015). Implicaciones empresariales por la desarticulación del sistema de innovación mexicano. *Ciencia, Docencia y Tecnología*, 26(51), 131-152. Recuperado a partir de <http://pcient.uner.edu.ar/cdyt/article/view/114>

Greco, F., Zucca, A., Taccola, S., Menciassi, A., Fujie, T., Haniuda, H., Takeoka, P. Dario and & Mattoli, V. (2011). Ultra-thin conductive free-standing PEDOT/PSS nanofilms. *Soft Matter*, 7(22): 10642-10650.

Griffith, J. S., & Orgel, L. E. (1957). Ligand-field theory. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 11(4), 381–393. <https://doi.org/10.1039/QR9571100381>

Heavens, O. (1972). Thin Films in Detail. *Nature*. 237: 118. <https://doi.org/10.1038/237118c0>

Hernández-Montes, G. (2019). El Zinc: El metal más versátil. Red de Apoyo a la Investigación (RAI) de la UNAM. © 2019 Academia de Ciencias de Morelos, A.C. Consultado en 2020. Disponible en: <http://www.acmor.org/articulo/el-zinc-el-metal-mas-versatil>

Ho Yeon, D., Chandra Mohanty, B., Lee, S. M., & Soo Cho, Y. (2015). Effect of band-aligned double absorber layers on photovoltaic characteristics of chemical bath deposited

- PbS/CdS thin film solar cells. *Scientific Reports*, 5(September): 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep14353>
- Holland, L. (1978). Thin films and the electronics industry. *Nature* 276: 305. <https://doi.org/10.1038/276305b0>
- Jarrett, A.H. (1957). A. Technology of Thin Films. *Nature* 179: 501–502. <https://doi.org/10.1038/179501b0>
- Jilani, A. (2017). Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating (M. S. Abdelwahab (ed.); p. Ch. 8). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/65702>
- JoVE Science Education Database. (2022). Ingeniería de los materiales. X-ray Diffraction. JoVE, Cambridge.
- Kingery, W. D., Bowen, H. K., & Uhlmann, D. R. (1976). Introduction to ceramics (Vol. 17). John Wiley & Sons. 2nd edition Revised. New Jersey, USA.
- Lammana, E., Matteocci, F., Calabrò, E., Serenelli, L., Salza, E., Martini, L., Menchini, F., Izzi, M., Agresti, A., Pescetelli, S., Bellani, S., Del Río Castillo, A.E., Bonaccorso, F., Tucci, M., Di Carlo, A. (2020). Mechanically Stacked, Two-Terminal Graphene-Based Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell with Efficiency over 26%. *Joule Cell Press* 4(4): 865 – 881.
- Lee, D., Ahn, H., Shin, H., Um, Y. (2018). ZnS Buffer Layers Grown by Modified Chemical Bath Deposition for CIGS Solar Cells. *Journal of Electronic Materials*. 47: 3483–3489. [doi:10.1007/s11664-018-6188-7](https://doi.org/10.1007/s11664-018-6188-7)
- Li, W., Zhang, Y., Deng, P., Xu, Z., Mo, S.K., Yi, M., Ding, H., Hashimoto, M., Moore, R.G., Lu, D.H., Chen, X., Shen, Z.X., Xue, Q.K. (2017). Stripes developed at the strong limit of nematicity in FeSe film. *Nature Phys.* 13: 957–961. <https://doi.org/10.1038/nphys4186>
- Liqiang, J., Yichuna, Q., Baiqi, W., Shudan, L., Baojiang, J., Libina, Y., Weia, F., Honggangab, F., & Jiazhong, S. (2006). Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(12): 1773-1787.
- López de Romaña D., Castillo, D.C., Diazgranados D. (2010). El Zinc En La Salud Humana - II. *Rev. chil. nutr.*; 37(2): 240-247. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-75182010000200014>.

- Mariappan, R., Ragavendar, M., & Ponnuswamy, V. (2011). Growth and characterization of chemical bath deposited Cd $1-x$ Zn x S thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(27), 7337–7343. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.088>
- Materials Science Correspondent (1972). Thin Films: New Light on Epitaxy. *Nature* 239: 254–255. <https://doi.org/10.1038/239254a0>
- Mathieu, H. & Fanet, H. (2013). Física de semiconductores y componentes electrónicos. 1ed. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México. ISBN 978-607-02-2948-0
- Meer, F. van der. (2018). Near-infrared laboratory spectroscopy of mineral chemistry: A review. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 65, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.jag.2017.10.004>
- Mills, B. (s.f.). Electron configurations. Consultado en 2021. Disponible en: <http://www.benjamin-mills.com/teaching/chemistry/GCSE/electron-configurations/>
- Mokurala, K., Baranowski, L. L., De Souza Lucas, F. W., Siol, S., Van Hest, M. F. A. M., Mallick, S., Bhargava, P., & Zakutayev, A. (2016). Combinatorial Chemical Bath Deposition of CdS Contacts for Chalcogenide Photovoltaics. *ACS Combinatorial Science*, 18(9), 583–589. <https://doi.org/10.1021/acscmbosci.6b00074>
- Morales-Sánchez, M.A., Amaro-Rosales, M., & Stezano-Pérez, F.A. (2019). Tendencias tecnológicas en el sector biotecnológico: análisis de patentes en México y Estados Unidos. *Economía: teoría y práctica*, (51), 17-44.
- Nave, C. (2010). HyperPhysics. Consultado en 2022, Disponible en: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hph.html>
- Nair, P.K., Nair, M.T.S., García, V.M., Arenas, O.L., Peña, Y., Castillo, A., Ayala, I.T., Gomezdaza, O., Sánchez, A., Campos, J., Hu, H., Suárez, R., Rincón, M.E. (1998). Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 52: 313-344.
- Nakatsuka, S., Nose, Y., & Shirai, Y. (2016). Band offset at the heterojunction interfaces of CdS/ZnSnP₂, ZnS/ZnSnP₂, and In₂S₃/ZnSnP₂. *Applied Physics*. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4950882>
- Neira, G., & Cañas, L. (2007). Procedure to measure contact angles in fine divided solids.

Scientia et Technica Año XIII, 36(36), 833–838.

- Nicolau, Y. F. (1985). Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process. *Applications of Surface Science*, 22–23, 1061–1074. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(85\)90241-7](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90241-7)
- Niles, D. W., Herdt, G., & Al-Jassim, M. (1997). An x-ray photoelectron spectroscopy investigation of O impurity chemistry in CdS thin films grown by chemical bath deposition. *Journal of Applied Physics*, 81(4), 1978–1984. <https://doi.org/10.1063/1.364054>
- Oladeji, I. O., & Chow, L. (1999). A study of the effects of ammonium salts on chemical bath deposited zinc sulfide thin films. *Thin Solid Films*, 339(1-2): 148–153. doi:10.1016/s0040-6090(98)01326-1
- Ordaz Fernández, E.A., Ortuño López, M.B., Barreiro Rodríguez, G., Castilla Rosell, S., Yáñez Limón, J.M., & Flores Farías, R. (2018). Síntesis y caracterización de películas delgadas de PbS mediante una fórmula libre de trietanolamina por depósito en baño químico a temperatura ambiente. *Revista Nthe*. (23): 121–27.
- Ordaz Fernández, E.A., González Rostro, A.L., Hernández Pérez, G., Saldaña Salas, M.A., Moreno Olivas, G.A., García Hernández, D.L., Ortuño López, M.B., Barreiro Rodríguez, G., Gómez Guzmán, O., Yáñez Limón, J.M., & Flores Farías, R. (2019). Síntesis y caracterización de recubrimientos de ZnS químicamente depositados. *Revista Nthe*. (31): 81–88.
- Organización de las Naciones Unidas. (2020). *Objetivos de Desarrollo Sostenible*. United Nations Development Programme UNDP.
- Pathan, H. & Lokhande, C. (2004). Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science*. 27. 85-111. [10.1007/BF02708491](https://doi.org/10.1007/BF02708491).
- Pastorino, C. (2021). *Fases Condensadas de Moléculas Flexibles: El Azufre Elemental*.
- Pérez-Hernández, P., & Calderón-Martínez, G. (2014). Analysis of the Technology Commercialization Process in Two Mexican Higher Education Institutions. *Journal of technology management & innovation*, 9(3), 196-209. <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-27242014000300015>

- Qi, L., Mao, G., & Ao, J. (2008). Chemical bath - deposited ZnS thin films: Preparation and characterization. *Applied Surface Science*. 254(18): 5711–5714. doi:10.1016/j.apsusc.2008.03.059
- Ren, Z., Li, H., Zhao, H., Sharma, S., Wang, Z., Zeljkovic, I. (2021). Nanoscale decoupling of electronic nematicity and structural anisotropy in FeSe thin films. *Nat. Commun.* 12: 10-12. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20150-y>
- Richardson, J. J., Björnmalm, M., & Caruso, F. (2015). Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. *Science*. 348(6233): 2491-2502. <https://doi.org/10.1126/science.aaa2491>
- Roduner, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, 35(7): 583-592.
- Roldán Aranda, A. (2011). Dispositivos optoelectrónicos. In Universidad De Buenos Aires. Ediciones de la U. pp 83.
- Saldivar, L., & Walsh, C. (2015). Nanotecnología para el tratamiento de agua. Claves sobre la investigación en México. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, 8(14), 53-69. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2015.14.52513>
- Sanchis-Martínez, J. (2006). Síntesis y evaluación de la capacidad complejante de ligandos nitrogenados derivados de bifenilos sustituidos. Tesis Doctoral. Departamento de Química Orgánica, Universitat de Valencia. España.
- Serrano-Romero, M., Gómez-Guzmán, O., Jiménez-Flores, Y., Flores-Hernández, C. G., Rodríguez-Morales, E., Pineda-Chacón, G., Nogal-Luis, U., & Ortuño-López, M. B. (2021). Nanostructured ZnS obtained by a simple and low-cost chemical deposition method for clean energy thin films devices. *MRS Advances*, 6(45), 996–1000. <https://doi.org/10.1557/s43580-021-00199-7>
- Serrato, A. C., Paulina, B., & Padilla, C. (2018). Estudio de condiciones idóneas para la síntesis química sostenible de materiales semiconductores con propiedades optoelectrónicas, estudio de repetibilidad. *Revista NTHE*, 23: 81–86.
- Ubale, A. U., & Kulkarni, D. K. (2005). Preparation and study of thickness dependent electrical characteristics of zinc sulfide thin films. *Bulletin of Materials Science*. 28(1): 43–47.

doi:10.1007/bf02711171

- Wade, J., Hilfiker, J.N., Brandt, J.R., Liirò-Peluso, L., Wan, L., Shi, X., Salerno, F., Ryan, S.T.J., Schöche, S., Arteaga, O., Jávorfí, T., Siligardi, G., Wang, C., Amabilino, D.B., Beton, P.H., Campbell, A.J., Fuchter, M.J. (2020). Natural optical activity as the origin of the large chiroptical properties in π -conjugated polymer thin films. *Nat. Commun.* 11: 6137. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19951-y> Song, Canli
- Yuan, Y., Li, W., Liu, B., Deng, P., Xu, Z., Chen, X., Wang, L., He, K., Xu, G., Ma, X., Xue, Q.-K. (2018). Edge states at nematic domain walls in FeSe films. *Nano Letters*. 18(11): 7176-7180. doi:10.1021/acs.nanolett.8b03282
- Tec-Yam, S., Rojas, J., Rejón, V., & Oliva, A. I. (2012). High quality antireflective ZnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 136(2), 386–393. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.063>
- Toshiba (2018). Basic Knowledge of Discrete Semiconductor Device. Basis of Semiconductors. Capítulo I. Toshiba Electronic Devices & Storage Corporation.
- Tyona, MD. (2019). Doped zinc oxide nanostructures for photo- voltaic solar cells application. In: Zinc oxide based nano materials and devices, Ahmed M. Nahhas, IntechOpen. Pp 2-19. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86254>.
- UNODC. (2018). Manual para Gestión Basada en Resultados y la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. Viena: Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito (UNODC). Pp 73.
- Vannacci, E., Granchi, S., Calzolari, M., & Biagi, E. (2019). Applications of light emitting diodes as sensors of their own emitted light. *Opto-Electronics Review*, 27(4): 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2019.11.008>
- Varshney, G., Kanel, S., Kempisty, D., Varshney, V., Agrawal, A., Sahle-Demessie, E., Varma, R. & Nadagouda, Mallikarjuna. (2015). Nanoscale TiO₂ films and their application in remediation of organic pollutants. *Coordination Chemistry Reviews*. 306: 4-63. 10.1016/j.ccr.2015.06.011.
- Wang, X., Cui, Y., Li, T., Lei, M., Li, J., & Wei, Z. (2019). Recent Advances in the Functional 2D Photonic and Optoelectronic Devices. *Advanced Optical Materials*, 7(3): 1–17.

<https://doi.org/10.1002/adom.201801274>

- Xiaosheng, F., Tianyou, Z., Ujjal, K.G., Liang, L., Limin, W., Yoshio, B., Dmitri, G. (2011). ZnS nanostructures: From synthesis to applications. *Progress in Materials Science*. 56(2): 175-287. ISSN 0079-6425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001>.
- Yang, K., Li, B., & Zeng, G. (2019). Effects of temperature on properties of ZnS thin films deposited by pulsed laser deposition. *Superlattices and Microstructures*, 130: 409-415.
- Ye, M., Zhang, D., & Yap, Y. K. (2017). Recent advances in electronic and optoelectronic devices based on two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Electronics (Switzerland)*, 6(2): 43-83. <https://doi.org/10.3390/electronics6020043>
- Yong, Q., Jinming, C., Liu, Q., Jiang, F., Wei, D., & Li, H. (2020). Matt Polyurethane Coating: Correlation of Surface Roughness on Measurement Length and Gloss. *Polymers*, 12, 326. <https://doi.org/10.3390/polym12020326>
- Yuan, M., Kemp, K. W., Thon, S. M., Kim, J. Y., Chou, K. W., Amassian, A., & Sargent, E. H. (2014). High-performance quantum-dot solids via elemental sulfur synthesis. *Advanced Materials*, 26(21): 3513–3519. <https://doi.org/10.1002/adma.201305912>

Anexos

Anexo 1. ODS a con las que se relaciona el proyecto propuesto.

A continuación, se integrarán los ODS del diagrama propuesto por la Organización de las Naciones Unidas, (2020) a los que se atacará desde el proyecto propuesto, estableciendo las bases para profundizar en el uso de materiales que no continúen perjudicando el medio en el que nos desarrollamos:


OBJETIVO DE DESARROLLO SOSTENIBLE	OBJETIVO	APLICACIÓN
	Poner fin a la pobreza en todas sus formas y en todo el mundo	El zinc es un componente natural de la litósfera y parte integrante de nuestro entorno. El zinc está presente en rocas y suelos, en el aire, el agua y la biósfera.

Tabla 5. Objetivo de Desarrollo Sostenible No. 1

OBJETIVO DE DESARROLLO SOSTENIBLE	OBJETIVO	APLICACIÓN
	<p>Garantizar una vida sana y promover el bienestar de todos a todas las edades</p>	<p>La incorporación de zinc en los suelos y cultivos contribuiría de forma significativa a aumentar la seguridad alimentaria y a mejorar la salud del ser humano de una manera sostenible.</p>

Tabla 6. Objetivo de Desarrollo Sostenible No. 3


OBJETIVO DE DESARROLLO SOSTENIBLE	OBJETIVO	APLICACIÓN
	<p>Garantizar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todos</p>	<p>Los organismos toman los elementos que necesitan directamente del entorno, es decir, directamente del aire, el agua, o el suelo, o de los alimentos.</p>

Tabla 7. Objetivo de Desarrollo Sostenible No. 6


OBJETIVO DE DESARROLLO SOSTENIBLE	OBJETIVO	APLICACIÓN
	<p>Garantizar el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna para todos</p>	<p>Con los Dispositivos Optoelectrónicos que se estudiarán y fabricarán en el desarrollo de la investigación, se permitira obtener mediante procesos ecoambientales dispositivos más complejos como Celdas Fotovoltáicas con Zinc como materia prima.</p>

Tabla 8. Objetivo de Desarrollo Sostenible No. 7

Pese a que la investigación pretende centrarse en encontrar los parámetros óptimos para generar dispositivos optoelectrónicos simples, de una o dos capas con estudios de dopaje, el proyecto permitirá generar dispositivos más complejos, mediante la síntesis de películas delgadas de más de 50 nm. Lo que nos lleva al siguiente ODS:

OBJETIVO DE DESARROLLO SOSTENIBLE	OBJETIVO	APLICACIÓN
<p>9 INDUSTRIA, INNOVACIÓN E INFRAESTRUCTURA</p> 	<p>Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización inclusiva y sostenible y fomentar la innovación.</p>	<p>Se partirá de generar dispositivos de películas semiconductoras delgadas que permitan fungir como sensores o emisores de luz, o sistemas más complejos para obtención de energía fotovoltaica, sin embargo, se buscará innovar mediante la adición y evaluación de nanopartículas de ZnS, mediante un agente reductor obtenido del Nopal.</p>

Tabla 9. Objetivo de Desarrollo Sostenible No. 9

OBJETIVO DE DESARROLLO SOSTENIBLE	OBJETIVO	APLICACIÓN
<p>11 CIUDADES Y COMUNIDADES SOSTENIBLES</p> 	<p>Lograr que las ciudades y los asentamientos humanos sean inclusivos, seguros, resilientes y sostenibles.</p>	<p>Lográndose escalar, el proyecto permitirá síntesis verde de dispositivos multicapas para captación, emisión o generación de energía fotovoltaica, lo cual permitirá la incorporación en el mercado; finalmente en su utilización en ciudades y comunidades sostenibles.</p>

Tabla 10. Objetivo de Desarrollo Sostenible No. 11


OBJETIVO DE DESARROLLO SOSTENIBLE	OBJETIVO	APLICACIÓN
<p data-bbox="267 304 706 441">13 ACCIÓN POR EL CLIMA</p> 	<p data-bbox="846 457 1037 682">Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos.</p>	<p data-bbox="1037 373 1429 758">El poder trabajar con materia prima amigable con el ambiente, que se encuentra en su estado en equilibrio en la naturaleza misma, permitirá ejercer acción en pro del clima. Generando dispositivos ecoamigables que permitan en todo su ciclo de vida evitar el daño desde su obtención de recursos, hasta su disposición final.</p>

Tabla 11. Objetivo de Desarrollo Sostenible No. 13

Anexo II. Estado del Arte, Síntesis de películas delgadas.

Referencia	Material	Proceso	Preparación	Precusores y agente quelante
Ho Yeon y col., 2015	CdS	CBD	Baño ultrasónico por 10 min: acetona y agua desionizada, secados con gas nitrógeno.	Nitrato de Cadmio Citratato de Sodio Amoniaco y Tiourea
Chavez-Urbiola y col., 2019	CdS	CBD	Baño ultrasónico por 5 min: acetona, isopropanol y agua, secados con gas nitrógeno.	Nitrato de Cadmio Citratato de Sodio Amoniaco y Tiourea
Yuan y col., 2014	Pbs/CdS	CBD	PbS en sustratos de vidrio FTO-CdS Sumergiendo en solución a 40°C por 60 min: películas de 100 nm	Nitrato de Cadmio y Plomo Citratato de Sodio Amoniaco y Tiourea
Lee y col., 2018	ZnS	CBD	En condiciones ácidas se utilizó tioacetamida como fuente de azufre, Acetato de zinc. 121.5 nm	Acetato de Zinc, Tioacetamida, EDTA disódico, Hexametilentetramina
Elidrissi y col., 2001	ZnS	Spray pirólisis	Cloruro de zinc 0.07M, tiourea 0.07M en agua desionizada sustratos de 300 a 500°C, aire	Cloruro de Zinc, tiourea, agua desionizada, sales de zinc: acetato, sulfato, nitrato de zinc.
Ouafi y col., 2018	CdS	CBD	En sustrato de vidrio, cloruro de cadmio y cloruro de armonio en agua a temperatura ambiente	Cloruro de Cadmio, Cloruro de Amonio, agua destilada,

Anexo III. Parámetros de Síntesis de Películas Delgadas de ZnS.

Referencia	Agente catiónico	Agente aniónico	Quelante	Sustrato	Lavado de sustratos	Temp.	Tiemp.	pH
Liu <i>et al.</i> , (2008)	Sulfato de Zinc 0.010 – 0.100 M	Tiourea 0.8 – 4 M	Amoniaco 0.07 – 0.37 M	Vasos comerciales	Sustratos depositados en un limpiador ultrasónico y finalmente secado con N ₂	80 °C		10
Göde <i>et al.</i> , (2007)	2,5 ml Acetato de Zinc 1M	2,5 ml Tiourea 1M	Trietanolamina Amoniaco Citrate de Sodio	Vidrio	Sustrato atacado con ácido clorhídrico diluido (5%), limpiado con agua desionizada, propanol, metanol. Nuevamente con agua desionizada y secado al aire.	80 - 72 °C	3.0, 3.5, 4.0 y 4.5 h	
Goudarzi <i>et al.</i> , (2008)	6ml Acetato de Zinc 1M	45 ml Tioacetamida 0,4M	15ml Na ₂ EDTA 0,2M	Vidrio comercial	Sustratos limpiados primero con ácido sulfocromático, luego con alcohol isopropílico y finalmente lavados con agua desionizada. Secados durante una hora en un horno a 90 °C.	70 – 73 °C	Entre 0,5 y 7 h	6 mediante NaOH 1M
Bhattacharjee & Lu, (2006)	Nitrato de Zinc	Tiourea		Vidrio de cuarzo	Spin Coating 3000 rpm, se preparó previamente un sol de sílice disolviendo ortosilicato de tetraetilo en 2-propano y luego agregando agua destilada.			
Oladeji & Chow, (1999)	Sulfato de Zinc	Tiourea	Sulfato e hidróxido de NH ₄ e Hidracina	Vidrio de cuarzo	Sustrato limpio retenido con un teflón. El sustrato es vidrio de cuarzo o vidrio de cal sodada recubierto de Sn2O.	21,8– 80 °C		

Anexo IV. Parámetros de Síntesis.

Grupo de películas	Sulfato de Zinc	Citrato de Sodio	Hidróxido de Potasio	Solución Buffer pH - 10	Tiourea	Agua desionizada	Temperatura	pH	Tiempo de deposición				
									30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
PD1	0,1 M 10 mL	0,5 M 10 mL	0,5 M 2 mL	10 mL	0,1 M 15 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
PD2	0,1 M 10 mL	0,5 M 10 mL	0,5 M 2 mL	10 mL	0,3 M 15 mL	0 mL	90 °C	10,5	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
PD3	0,1 M 10 mL	0,5 M 10 mL	0,5 M 2 mL	10 mL	0,3 M 15 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
PD4	0,1 M 20 mL	0,5 M 20 mL	0,5 M 4 mL	20 mL	0,3 M 30 mL	6 mL	90 °C	10	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
PD5	0,1 M 10 mL	0,5 M 10 mL	1 M 4 mL	10 mL	0,3 M 15 mL	3 mL	90 °C	12	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
PD6	0,1 M 10 mL	0,5 M 10 mL	0,5 M 2 mL	10 mL	0,378 M 18,9 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
PD7	0,1 M 10 mL	0,5 M 10 mL	0,5 M 2 mL	10 mL	0,5 M 15 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
PD7 Serie D	0,1 M 10 mL	0,5 M 10 mL	0,5 M 2 mL	10 mL	1 M 15 mL	3 mL	70 °C	11	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min
PD7 Serie T	0,1 M 10 mL	0,5 M 10 mL	0,5 M 2 mL	10 mL	0,5 M 15 mL	3 mL	70 - 80 °C	11	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min

Anexo V. Comportamiento variación de Tiourea y pH.

Grupo	Sulfato de Zinc		Citrate de Sodio		Hidróxido de Potasio		Buffer pH Solución - 10	Tiourea	Agua Desionizada	T	pH	Tiempo de deposición				
	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL						10 mL	0,1 M	15 mL	3 mL	90 °C
PD1-11	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,1 M	15 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	90 min	90 min
PD3-10	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,3 M	15 mL	0 mL	90 °C	10	30 min	60 min	90 min	120 min
PD3-11	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,3 M	15 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	90 min	120 min
PD3-12	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	1 M	4 mL	10 mL	0,3 M	15 mL	3 mL	90 °C	12	30 min	60 min	90 min	150 min
PD5-11	0,1 M	10 mL	0,5 M	10 mL	0,5 M	2 mL	10 mL	0,5 M	15 mL	3 mL	90 °C	11	30 min	60 min	90 min	120 min

Anexo VI. Semiconductores comunes de transición directa, valores de *band gap* estimados a 4K y 300K.

Semiconductor		gap (eV)		Naturaleza del gap	Constante dieléctrica relativa $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$
		4K	300K		
C	(c)	5.48	5.45	indirecto	5.57
Si	(c)	1.169	1.12	"	12
SiC	(6H)	-	2.86	"	9.7
Ge	(c)	0.747	0.66	"	16
AlP	(c)	2.52	2.45	"	9.8
AlAs	(c)	2.24	2.16	"	10.1
AlSb	(c)	1.63	1.60	"	10.3
GaP	(c)	2.35	2.25	"	8.4
AlN	(H)	-	6.28	directo	$\bar{\epsilon} = 9.14$
GaN	(H)	-	3.39	"	$\epsilon_{\parallel} = 10.14$ $\epsilon_{\perp} = 9.5$
GaAs	(c)	1.52	1.43	"	11.5
GaSb	(c)	0.81	0.68	"	14.8
InN	(H)	-	1.95	"	-
InP	(c)	1.42	1.27	"	12.1
InAs	(c)	0.42	0.36	"	12.5
InSb	(c)	0.237	0.17	"	15.9
ZnO	(H)	3.40	-	"	$\epsilon_{\parallel} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
ZnS	(H)	3.80	3.68	"	$\bar{\epsilon} = 9.6$
ZnSe	(c)	2.82	2.67	"	9.1
ZnTe	(c)	2.39	2.26	"	8.7
CdS	(H)	2.56	2.42	"	$\bar{\epsilon} = 9.4$
CdSe	(H)	1.84	1.7	"	$\bar{\epsilon} = 10$
CdTe	(c)	1.60	1.44	"	9.6
SiO ₂		8.8	-		3.9

c: estructura cúbica H: estructura hexagonal

Anexo VII. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro. Laboratorio B1. Procesamiento Químico de Películas.



Apéndice

Apéndice I. Introducción a la espectroscopia de Absorción, Transmisión y Reflexión, ANDOR, *Oxford Instruments company*.



Absorption / Transmission / Reflection Spectroscopy

An introduction to Absorption / Transmission / Reflection Spectroscopy

Ultraviolet Visible Near-Infrared (UV-Vis-NIR) spectroscopy is useful to characterize the absorption, transmission, and reflectivity of a variety of technologically important materials, such as pigments, coatings, windows, and filters. This more qualitative application usually requires recording at least a portion of the spectrum for characterization of the optical or electronic properties of materials.

Absorbance spectroscopy, commonly referred to as spectrophotometry, is the analytical technique based on measuring the amount of light absorbed by a sample at a given wavelength. Spectrophotometry, particularly in the visible and UV portions of the electromagnetic spectrum, is one of the most versatile and widely used techniques in chemistry and the life sciences. Molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet (UV) and visible (VIS) is concerned with the measured absorption of radiation in its passage through a gas, a liquid or a solid. The wavelength region generally used is from 190 to about 1000nm, and the absorbing medium is at room temperature. However, in some cases (e.g. in enzyme assays) measurements at temperatures above or below room temperature may be advantageous or necessary. A molecule, or part of a molecule, that can be excited by absorption is called a chromophore. Organic chromophores which absorb strongly in the UV or visible portions of the spectrum nearly always involve multiple bonds such as C=C, C=O or C=N. This molecular excitation energy is usually dissipated as heat (kinetic energy) by the collision of the excited molecule with another molecule (e.g., a solvent molecule) as the molecule returns to the ground state. In other cases, the excitation energy is dissipated by the emission of light in a process called "fluorescence". In both cases, the intensity of the light transmitted by a collection of chromophores is less than the intensity of the incident light. An excited molecule can possess any one of a set of discrete amounts (quanta) of energy described by the laws of quantum mechanics. These amounts are called the "energy levels" of the molecule. In UV/VIS spectrophotometry, the major energy levels are determined primarily by the possible spatial distributions of the electrons and are called electronic energy levels, and to a lesser extent by vibrational energy levels, which arise from the various modes of vibration of the molecule (e.g. the stretching and bending of various covalent bonds).

The energy and wavelength of absorption is defined by the difference between energy levels of an electronic transition. This can be expressed by the following (equation 1):

$$= hc/(E_2 - E_1)$$

where: E_1 is the energy level of the molecule before absorption E_2 is an energy level reached by absorption

If all transitions were between only the lowest vibrational levels of the ground state and the first excited state, then an absorption spectrum would consist of narrow, discrete peak. However, the transition from one electronic level to the next level can occur between many vibrational levels also.

Since energy differences between vibrational levels within an electronic level are small compared to the minimum energy difference between electronic levels, the electronic transition consists of a cluster of very closely spaced spectral peaks. Each peak has significant width, comparable to the spacing between the peaks. This has the effect that the peaks overlap so much that a single broad peak, called an electronic absorption band, results.

For most molecules, absorption wavelengths corresponding to transitions between the ground state and any vibrational level of the first excited state, fall in the range of ultraviolet and visible light. Low-energy transitions are also possible between vibrational levels within a single electronic level. These transitions produce radiation in the infrared range. The figure on the right illustrates the relationship between specific energy transitions in the energy level diagram (upper graph) and the absorbance spectrum (lower graph).

Molecules which absorb photons of energy corresponding to wavelengths in the range 190 nm to about 1000 nm exhibit UV/VIS absorption spectra. The quantized internal energy E_{int} of a molecule in its electronic ground or excited state can be approximated, with sufficient accuracy for analytical purposes, by the following (equation 2):

$$E_{int} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

where: E_{el} is the electronic energy, E_{vib} the vibrational energy, E_{rot} the rotational energy.

Absorption of a photon results in a change of the electronic energy accompanied by changes in the vibrational and rotational energies. Each vibronic transition, i.e. a particular electronic plus vibrational transition, corresponds to an absorption band consisting of rotational lines. In liquids and

solids the rotational lines are broad and overlap so that no rotational structure is distinguishable.

The Beer-Lambert-Bouguer law, generally called the Beer-Lambert law, may be written for a single absorber either gaseous or in solution, i.e. as here in equation (3):

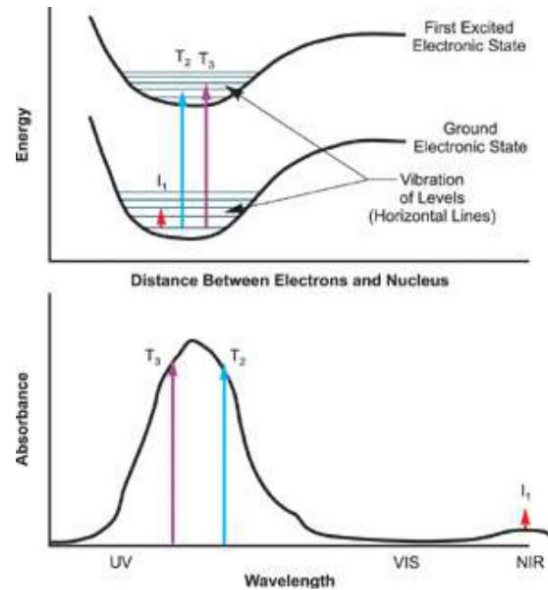
$$A = -\log_{10}(I_T/I_0) = -dc$$

where: I_T is the monochromatic radiant power transmitted by the absorbing medium, I_0 is the monochromatic radiant power incident on the medium, i is the internal transmittance ($=I_T/I_0$), ϵ is the molar (decadic) absorption coefficient, c is the amount concentration, d is the absorption path length, A is the (decadic) absorbance.

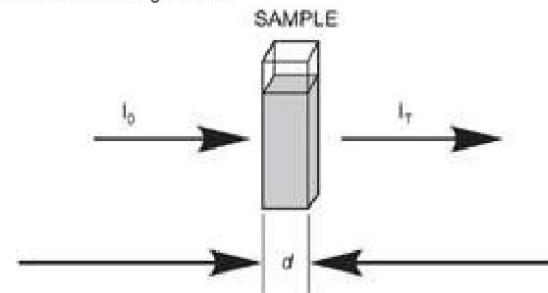
Internal transmittance i , i.e. transmittance of the medium itself disregarding boundary effects, has to be distinguished from the total transmittance. The difference, which is mainly due to reflection losses associated with cell windows, can be compensated by using a matched cell. Absorbance (or absorption factor) is defined by $A = -\log_{10}(i)$ where reflection is assumed to be negligible. The Beer-Lambert law holds only if the absorbing species behave independently of each other and if the absorption occurs in a uniform medium.

Absorbance measurements allow the following: Determination of the concentration of a substance, Kinetic assay of certain chemical reactions, The identification of materials.

The most common use of absorbance measurements is to determine the concentration of a solute. This can be done if the absorption coefficient (ϵ) is known and Beer's law is obeyed. In practice, we do not generally rely on published values of ϵ because this quantity may be very sensitive to idiosyncrasies of reagent preparation and instrument design. Instead, it is normal practice to derive concentrations of unknown samples from a standard curve. The progress of a chemical reaction can be followed using a



Transitions to excited state



Beer-Lambert example

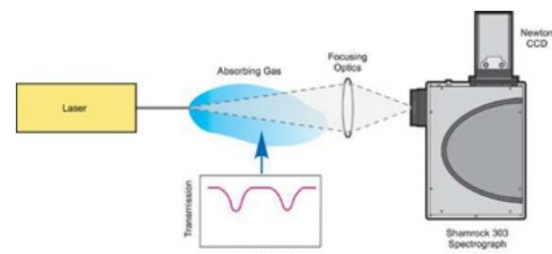


Illustration of Absorption Spectroscopy set-up

spectrophotometer to measure the concentration of either a reactant or a product over time. This forms the basis for the kinetic assays for many enzymes. Finally, most substances have characteristic absorbance spectra and can be identified thereby. This can be done by determining the complete spectrum and comparing it to spectra published in the literature or to the spectra of known reference materials.

Transmission spectroscopy is highly interrelated to Absorption Spectroscopy. This technique can be used for solid, liquid, and gas sampling. Here, light is passed through the sample and compared to light that has not. The resulting spectrum depends on the pathlength or sample thickness, the absorption coefficient of the sample, the reflectivity of the sample, the angle of incidence, the polarization of the incident radiation, and, for particulate matter, on particle size and orientation. In the Beer Lambert Law (equation 3) the term I/I_0 is called transmittance. This form of spectroscopy has a setup similar to the one used for Absorption.

Reflectance spectroscopy is the study of light as a function of wavelength that has been reflected or scattered from a solid, liquid, or gas. As photons enter a mineral, some are reflected from grain surfaces, some pass through the grain, and some are absorbed. Those photons that are reflected from grain surfaces or refracted through a particle are said to be scattered. Scattered photons may encounter another grain or be scattered away from the surface so they may be detected and measured.

All materials have a complex index of refraction (equation 4):

$$m = n - jK$$

where: m is the complex index of refraction n is the real part of the index $j = (-1)^{1/2}$ K is the imaginary part of the index of refraction, sometimes called extinction coefficient.

When photons enter an absorbing medium, they are absorbed according to the Beer-Lambert Law. The absorption coefficient is related to the complex index of refraction by the following (equation 5):

$$= 4K$$

The reflection of light, R , normally incident onto a plane surface is described by the Fresnel equation (equation 6):

$$R = [(n - 1)^2 + K^2] / [(n + 1)^2 + K^2]$$

At angles other than normal, the reflectance is a complex trigonometric function involving the polarization direction of the incident beam.

Scattering can also be thought of as scrambling information. The information is made more complex, and because scattering is a non-linear process, recovery of quantitative information is difficult. Consider the simple Beers Law in equation 3. In transmission, light passes through a slab of material. There is little or no scattering (none in the ideal case; but there are always internal reflections from the surfaces of the medium). In reflectance, however, the optical path of photons is a random walk. At each grain the photons encounter, a certain percentage are absorbed. If the grain is bright, like a quartz grain at visible wavelengths, most photons are scattered and the random walk process can go on for hundreds of encounters. If the grains are dark, the majority of photons will be absorbed at each encounter and essentially all photons will be absorbed in only a few encounters. This process also enhances weak features not normally seen in transmittance, further increasing reflectance spectroscopy as a diagnostic tool. In a mixture of light and dark grains (e.g. quartz and magnetite) the photons have such a high probability of encountering a dark grain that a few percent of dark grains can drastically reduce the reflectance, much more than their weight fraction. A general rule with mixtures is that at any given wavelength, the darker component will tend to dominate the reflectance. The amount of light scattered and absorbed by a grain is dependent on grain size. A larger grain has a larger internal path where photons may be absorbed according to Beers Law. It is the reflection from the surfaces and internal imperfections that influence the scattering. In a smaller grain there are proportionally more surface reflections compared to internal photon path length, or in other words, the surface-to-volume ratio is a function of grain size. Absorptions in a spectrum have two components: continuum and individual features. The continuum is the "background absorption" onto which other absorption features are superimposed. It may be due to the wing of a larger absorption feature.

(1) External Reflection Spectroscopy. In this technique, also known as specular reflectance, light is reflected from a smooth (mirror-like) sample to record its spectrum. External reflectance is a non-destructive, non-contact technique. It is particularly useful for film thickness and refractive index measurements, as well as recording spectra of thin films on metal substrates. External reflection spectra may look different from transmission spectra in many ways, e.g. bands may be shifted to higher wavenumbers, spectra may follow the dispersion in the refractive index, and spectral contrast may not depend linearly on sample thickness.

(2) Internal Reflection Spectroscopy (IRS): for IRS, light is introduced into a suitable prism at an angle exceeding the critical angle for internal reflection. This produces an evanescent wave at the reflecting surface. A sample is brought in contact with or in close proximity to the reflecting surface. From the interaction of the evanescent wave with the sample, a spectrum can be recorded with little or no sample preparation. The IRS technique is non-destructive and can be used for solids, liquids, and powders. For thin films, the IRS spectra are the same as transmission spectra. For thick films, the absorption bands are more intense at longer wavelengths. As the angle of incidence approaches the critical angle, the bands tend to broaden on the long

wavelength side and the minima are displaced to longer wavelengths (lower wavenumbers). Dispersion type spectra are observed very close to and below the critical angle.

(3) Diffuse Reflection Spectroscopy: Spectra of powders and rough surfaces can be recorded by illuminating these surfaces and, with the aid of the appropriate optics, collecting sufficient scattered light for spectral analysis. This has been done routinely in the UV-VIS with integrating spheres and in the infrared with ellipsoids and paraboloids to collect the scattered radiation. Reaction chambers for diffuse reflectance allow the study of catalysis and oxidation reactions in situ. Since diffuse reflection spectra are the result of the interaction of light with the sample in every conceivable way, the spectra may exhibit features of transmission, external reflection and/or internal reflection.

Apéndice II. Medidas de prevención
(<https://www.queretaro.gob.mx/covid19/#medidasV>)

TOMO CLIII

Santiago de Querétaro, Qro., 19 de marzo de 2020

No. 19



La Sombra de Arteaga

PERIODICO OFICIAL DEL GOBIERNO
DEL ESTADO DE QUERETARO

Responsable: Secretaría de Gobierno	Registrado como de Segunda Clase en la Administración de Correos de Querétaro, Qro., 10 de Septiembre de 1921.	Director: Lic. Jorge Serrano Ceballos
--	---	--

(FUNDADO EN EL AÑO DE 1867. DECANO DEL PERIODISMO NACIONAL)

SUMARIO

PODER EJECUTIVO

SECRETARÍA DE SEGURIDAD CIUDADANA

CONSEJO ESTATAL DE SEGURIDAD

Acuerdo de Medidas de Seguridad Sanitaria.

6530

INFORMES AL TELÉFONO 01(442) 238-50-00 EXTENSIONES 5677 Y 5682 O DIRECTAMENTE
EN AV. LUIS PASTEUR No. 3-A NORTE, CENTRO HISTÓRICO, SANTIAGO DE QUERÉTARO, QRO.
<http://www2.queretaro.gob.mx/disco2/servicios/LaSombraArteaga>
sombradearteaga@queretaro.gob.mx

PODER EJECUTIVO

El **CONSEJO ESTATAL DE SEGURIDAD**, en ejercicio de las facultades que le confiere el artículo 18 de la Ley de Seguridad para el Estado de Querétaro y el artículo 5 del Reglamento Interior del Consejo Estatal de Seguridad, y

CONSIDERANDO

1. Que en el Plan Estatal de Desarrollo 2016-2021, se crearon diversos Ejes Rectores, siendo uno de ellos el denominado "Querétaro Humano", del que se desprende la Estrategia I.1 Protección de la salud de manera efectiva, oportuna y con calidad para la población del Estado.
2. Que en referencia a la *Estrategia I.1 Protección de la salud de manera efectiva, oportuna y con calidad para la población del Estado* las líneas de acción se dirigen a fortalecer los programas de prevención y promoción a la salud en la población del Estado y reducir y vigilar los riesgos epidemiológicos que afectan la salud de la población de la entidad, toda vez que la salud de las personas es considerado como un activo que permite el disfrute de una vida sana y productiva que aporte al desarrollo de la entidad, que trasciende a nivel familiar y comunitario.
3. Que la Constitución Política del Estado Libre y Soberano de Querétaro establece que el derecho a la seguridad, a la protección de los bienes y a vivir en un entorno de tranquilidad social, libertad, paz y orden públicos, son derechos fundamentales que esta Constitución reconoce a favor de todas las personas.¹
4. Que autoridades y ciudadanos deben contribuir al establecimiento de las condiciones que permitan a los habitantes del Estado vivir en un ambiente seguro para su desarrollo humano integral.²
5. Que el Sistema Estatal de Seguridad comprende la integración de políticas, planes, servicios, programas, acciones, tecnología, sistemas informáticos, así como las actividades de las instituciones públicas y privadas en materia de seguridad contempladas en las disposiciones jurídicas aplicables, siendo el Consejo Estatal de Seguridad el Órgano Colegiado rector de este Sistema.
6. Que el Consejo Estatal de Seguridad tiene dentro de sus atribuciones el propiciar la realización de programas y acciones conjuntas con enfoque transversal entre las autoridades de seguridad de los tres niveles de gobierno y el emitir acuerdos y resoluciones generales, así como establecer mecanismos de evaluación y seguimiento para el funcionamiento del Sistema Estatal.
7. Que en el Consejo Estatal de Seguridad existe la representación de la totalidad de los Poderes y Municipios del Estado, lo que implica que el Gobierno del Estado se encuentra legitimado y representado en las decisiones, acuerdos y determinaciones del Consejo.
8. Que la protección de la salud es un objetivo que legítimamente puede perseguir el Estado, toda vez que se trata de un derecho fundamental reconocido en el artículo 4º constitucional, en el cual se establece expresamente que toda persona tiene derecho a la *protección de la salud*.³ En este sentido, el derecho a la protección de la salud implica la promoción del bienestar físico y mental de las personas, para contribuir al ejercicio pleno de sus capacidades.⁴

¹ Artículo 2, Constitución Política del Estado Libre y Soberano de Querétaro, publicada en el Periódico Oficial del Gobierno del Estado de Querétaro en fecha 31 de marzo de 2008.

² Artículo 2, Constitución Política del Estado Libre y Soberano de Querétaro, publicada en el Periódico Oficial del Gobierno del Estado de Querétaro en fecha 31 de marzo de 2008.

³ Amparo en Revisión 237/2014, Primera Sala de la Suprema Corte de Justicia de la Nación, sesionado el 4 de noviembre de 2014.

⁴ *Idem*.

1. Que el derecho a la salud tiene una proyección tanto individual o personal como una pública o social, y que esta última consiste en el deber del Estado de atender los problemas de salud que afectan a la sociedad en general.⁵
2. Que el sano esparcimiento es un derecho contenido en el párrafo noveno del artículo 4° de la Constitución cuyo reconocimiento apunta expresamente al sector de los niños y las niñas, pues se trata de una condición necesaria para su desarrollo integral. Asimismo, conforme al mencionado numeral constitucional, a la par del derecho al sano esparcimiento se estatuye la consecuente obligación del Estado para velar por ese y todos los derechos de la niñez.⁶
3. Que la construcción de espacios de esparcimiento y sana diversión se vincula de manera privilegiada a la satisfacción y protección del derecho al sano esparcimiento de los niños y niñas, por encima del esparcimiento de los adultos, lo cual atiende justamente a que los menores de edad requieren de entornos acordes que respondan a las inquietudes y necesidades de su desarrollo de acuerdo a su etapa de vida, sobre todo cuando interactúan con sus padres o familia.⁷
4. Que la Organización Mundial de la Salud declaró en fecha 11 de marzo de 2020, que COVID-19, es considerado como pandemia, luego de que el número de los países afectados se ha triplicado y hay más de 118 000 casos en el mundo.⁸
5. Que la Organización Mundial de la Salud señaló que, si los países se dedican a detectar, realizar pruebas, tratar, aislar y rastrear, y movilizan a su población en la respuesta, aquellos que tienen unos pocos casos pueden evitar que esos casos se conviertan en grupos de casos, y que esos grupos den paso a la transmisión comunitaria por tanto se deben adoptar medidas urgentes y agresivas.⁹
6. Que Tedros Adhanom, Director General de la Organización Mundial de la Salud, afirmó que una de las cosas más importantes es el compromiso político al más alto nivel, debido a que esta pandemia, no se trata sólo del sector de la salud. Es decir, casi todos los sectores del gobierno y todos los enfoques del gobierno, involucrando a todos los sectores, y liderados por el mandatario, es muy crucial.
7. Que, de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, dentro de las medidas de protección básicas contra el COVID-19, se tiene el mantener el distanciamiento social, que consiste en mantenerse al menos a 1 metro de distancia entre una y otra persona, particularmente aquellas que tosan, estornuden y tengan fiebre, toda vez que, cuando alguien con una enfermedad respiratoria, como el COVID-19, tose o estornuda, proyecta pequeñas gotículas que contienen el virus, y si otra persona está demasiado cerca, puede inhalar el virus.¹⁰
8. Que resulta necesario, evitar los contactos con otras personas y las visitas a centros médicos permitirá que estos últimos funcionen con mayor eficacia y ayudará a proteger de posibles infecciones por el virus de la COVID-19.

⁵ *Idem.*

⁶ Amparo Directo en Revisión 5858/2014, Segunda Sala de la Suprema Corte de Justicia de la Nación, sesionado el 2 de septiembre de 2015.

⁷ *Idem.*

⁸ OMS, Alocución de apertura del Director General de la OMS en la rueda de prensa sobre la COVID-19 celebrada el 11 de marzo de 2020, obtenida de <https://www.who.int/es/dg/speeches/detail/who-director-general-s-opening-remarks-at-the-media-briefing-on-covid-19-11-march-2020>

⁹ OMS, Alocución de apertura del Director General de la OMS en la rueda de prensa sobre la COVID-19 celebrada el 11 de marzo de 2020, obtenida de <https://www.who.int/es/dg/speeches/detail/who-director-general-s-opening-remarks-at-the-media-briefing-on-covid-19---11-march-2020>

¹⁰ OMS, Emergencies diseases, obtenido de <https://www.who.int/es/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/advice-for-public>

1. Que las autoridades sanitarias podrán, por causas de epidemia, ordenar la clausura temporal de los locales o centros de reunión de cualquier índole, de conformidad con el artículo 152 de la Ley General de Salud.
2. Que los gobiernos de las Entidades Federativas constituyen autoridades sanitarias¹¹ y por lo tanto pueden ejecutar las medidas referidas en el considerando anterior.
3. Que los Poderes Ejecutivo, Legislativo y Judicial reconocidos por la Constitución Política del Estado Libre y Soberano de Querétaro en su conjunto, conforman al Gobierno del Estado.¹²
4. Que las autoridades sanitarias se encuentran facultadas para utilizar como elementos auxiliares en la lucha contra las epidemias, todos los recursos médicos y de asistencia social de los sectores público, social y privado existentes en las regiones afectadas.¹³
5. Que las instituciones de seguridad, las autoridades civiles y los particulares están obligados a colaborar con las autoridades sanitarias en la lucha contra las enfermedades transmisibles de características epidémicas graves.¹⁴
6. Que el concepto de “gobiernos de las entidades federativas” no debe limitarse, y por el contrario debe incluir a las autoridades municipales, particularmente a los Ayuntamientos que gobiernan cada Municipio, de conformidad con la Fracción I de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, en relación con el artículo 35 de la Constitución Política del Estado Libre y Soberano del Estado de Querétaro, así como con los artículos 2 y 27 de la Ley Orgánica Municipal del Estado de Querétaro.
7. Que en términos del artículo 135 de la Ley General de Salud, los gobiernos de las entidades federativas podrán llevar a cabo programas o campañas permanentes para el control o erradicación de aquellas enfermedades transmisibles que constituyan un problema real o potencial para la seguridad general de la República.
8. Que la Ley General de Salud contempla Medidas de Seguridad Sanitaria, las cuales podrán decretarse para controlar y mitigar pandemias como el COVID-19.¹⁵
9. Que en relación con lo anterior, el Gobierno del Estado de Querétaro tiene facultades para emitir acciones y determinar medidas con el objetivo de controlar el COVID-19, el cual constituye un problema de salud mundial al haberse decretado como pandemia.
10. Que en fecha 13 de marzo de 2020, fue publicado en el Periódico Oficial del Gobierno del Estado “La Sombra de Arteaga”, el Acuerdo que crea el Comité Técnico para la Atención del COVID-19, como un órgano desconcentrado, sectorizado a la Secretaría de Salud del Poder Ejecutivo del Estado de Querétaro, teniendo como objeto coadyuvar con la Secretaría de Salud, en la determinación e implementación de estrategias para la atención del COVID-19, sus complicaciones sanitarias y sociales, de conformidad con las disposiciones jurídicas aplicables y las recomendaciones emitidas por la Organización Mundial de la Salud.
11. Que en sesión celebrada el día 19 de Marzo de 2020, el Consejo Estatal de Seguridad aprobó por unanimidad de los integrantes presentes, las Medidas de Seguridad Sanitaria presentadas por la Secretaría de Salud del Poder Ejecutivo del Estado de Querétaro y el Comité Técnico para la Atención del COVID-19.

¹¹ Artículo 4, Fracción IV, Ley General de Salud, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 7 de febrero de 1984.

¹² Artículo 13, Constitución Política del Estado Libre y Soberano de Querétaro, publicada en el Periódico Oficial del Gobierno del Estado de Querétaro en fecha 31 de marzo de 2008.

¹³ Artículo 148, Ley General de Salud, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 7 de febrero de 1984.

¹⁴ Artículo 147, Ley General de Salud, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 7 de febrero de 1984.

¹⁵ Artículos 402, 403 y 404, Ley General de Salud, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 7 de febrero de 1984.

Por lo anteriormente expuesto, se tiene a bien expedir el siguiente:

ACUERDO DE MEDIDAS DE SEGURIDAD SANITARIA.

PRIMERA.- Los entes públicos cuyos titulares conforman el Consejo Estatal de Seguridad podrán en el ámbito de su competencia, elaborar programas o campañas para el control de la enfermedad transmisible COVID-19, atendiendo a las recomendaciones emitidas por el Comité Técnico para la atención del COVID-19.

SEGUNDA.- El Consejo Estatal de Seguridad reitera la obligación que existe a cargo de los directores o jefes encargados de las escuelas, fábricas, talleres, asilos, oficinas, establecimientos comerciales o de cualquier otra índole y, en general, toda persona que por circunstancia ordinaria o accidentales tenga conocimiento de algún caso de la enfermedad transmisible COVID-19, de dar aviso a las autoridades competentes en materia sanitaria. En caso de omisión, se procederá en términos de las disposiciones aplicables a la imposición de sanciones y medidas de seguridad correspondientes, de conformidad con las disposiciones normativas.

TERCERA.- Las Instituciones de Seguridad se coordinarán con la Secretaría de Salud del Poder Ejecutivo, para la investigación, prevención y control de la enfermedad transmisible COVID-19.

CUARTA.- Los trabajadores de los Servicios de Salud del Estado de Querétaro y de la Secretaría de Salud del Poder Ejecutivo, con el apoyo de las instituciones de Seguridad, por necesidades técnicas de los programas específicos de prevención y control de la enfermedad COVID-19 y por situaciones que pongan en peligro la salud de la población, podrán acceder al interior de todo tipo de local o casa habitación para el cumplimiento de las actividades encomendadas a su responsabilidad, para cuyo fin deberán estar debidamente acreditados por alguna de las autoridades sanitarias, de conformidad con el artículo 143, de la Ley General de Salud.

QUINTA.- En apego a lo dispuesto por el artículo 152, de la Ley General de Salud, las autoridades estatales y municipales, así como las Instituciones de Seguridad y de Salud podrán en el ámbito de su competencia, ejecutar la clausura temporal de los locales o centros de reunión de cualquier índole, a efecto de evitar la propagación de la enfermedad COVID-19.

De igual manera, podrán ejercer sus facultades regulatorias para limitar temporalmente la apertura de comercios o establecimientos que generen la aglomeración de personas.

SEXTA.- Las autoridades estatales y municipales podrán gestionar con las organizaciones sociales la participación ciudadana en las acciones de sana distancia e higiene.

SÉPTIMA.- Las autoridades municipales podrán realizar visitas de verificación para llevar a cabo la revisión física del cumplimiento de las medidas de seguridad sanitaria aplicables a la enfermedad COVID-19 y en caso de incumplimiento, podrán aplicar las sanciones y medidas de seguridad aplicables, de conformidad con la disposiciones normativas.

OCTAVA.- Las instancias de coordinación de protección civil tendrán como función prioritaria el auxilio de la población, para el cumplimiento de las recomendaciones y medidas de seguridad establecidas por las autoridades competentes, para el control y mitigación de la enfermedad COVID-19. En su caso, podrán ejercer sus facultades de regulación y la aplicación de las medidas de seguridad o procedimientos para alcanzar el cumplimiento de las recomendaciones y medidas de seguridad sanitaria.

NOVENA.- El aislamiento de las personas que padezcan la enfermedad COVID-19 se llevará a cabo en sitios adecuados y las Instituciones de Seguridad podrán ejecutar la vigilancia de los inmuebles.

En los asilos de ancianos se deberán reforzar las medidas sanitarias de seguridad y en cualquier momento podrán realizarse verificaciones por parte de las autoridades competentes.

DÉCIMA.- Las autoridades estatales y municipales en el ámbito de su competencia, determinarán acciones que aseguren distanciamiento social, para garantizar el cumplimiento de las recomendaciones de las autoridades sanitarias.

DÉCIMA PRIMERA.- Las instituciones de seguridad estatales y municipales, procederán con la revisión permanente de los espacios públicos y privados que requieran autorización para organizar o realizar eventos que congreguen más de diez personas, a efecto de evitar su funcionamiento y por ende la propagación del COVID-19.

DÉCIMA SEGUNDA. Se solicita a la Secretaría de Planeación y Finanzas del Poder Ejecutivo del Estado de Querétaro y a sus correlativos de los Poderes Legislativo y Judicial, de los Municipios y de los Organismos Constitucionales Autónomos para que, con base en el Decreto de Presupuesto de Egresos del Estado para el presente ejercicio fiscal, lleven a cabo las adecuaciones administrativas y programáticas necesarias para el cumplimiento del presente Acuerdo.

DÉCIMA TERCERA. Las instituciones de Seguridad procederán con la vigilancia y resguardo de los hospitales y centros de salud, así como de los centros de distribución y almacenamiento de alimentos.

DÉCIMA CUARTA. Las personas fallecidas por la enfermedad COVID-19 deberán ser sujetas del procedimiento de incineración, por lo que estará prohibido realizar velaciones o celebraciones funerarias que pongan riesgo a las personas.

En virtud de lo anterior, las Instituciones de Seguridad podrán supervisar el cumplimiento de esta medida de seguridad sanitaria, manteniendo una comunicación directa con los establecimientos autorizados para la ejecución de los servicios funerarios.

DÉCIMA QUINTA. Las Instituciones de Seguridad podrán coordinarse con las autoridades de salud para la ejecución del transporte o traslado de enfermos de COVID-19.

DÉCIMA SEXTA. Los recursos médicos y de asistencia social de los sectores públicos, social y privado existentes en el Estado, podrán ser utilizados como elementos auxiliares en la lucha contra el COVID-19, de conformidad con el artículo 148, de la Ley General de Salud y demás disposiciones aplicables.

DÉCIMA SÉPTIMA. Las Instituciones de Seguridad competentes podrán intervenir en los espacios públicos municipales, para suspender y evitar la concentración y celebración de eventos promovidos por particulares.

DÉCIMA OCTAVA. Las dependencias, entidades, órganos y demás unidades administrativas del sector público, se abstendrán de celebrar sesiones, reuniones, consejos, congresos y en general cualquier evento masivo o que congreguen un número importante de personas, sin importar si se trata exclusivamente de servidores públicos.

DÉCIMA NOVENA. Las personas deberán evitar su concentración en parques, centros deportivos, recreativos, plazas y demás espacios públicos, por lo que los integrantes de las Instituciones de Seguridad podrán conminar a los particulares para que se retiren del lugar.

VIGÉSIMA. Las personas deberán evitar la promoción y participación en festividades o actividades multitudinarias, para dar cumplimiento a la recomendación de distanciamiento social, por lo que las Instituciones de Seguridad, incluyendo las de Protección de Civil, podrán ejercer sus facultades para evitar la congregación de personas y en su caso, aplicarán las medidas de apremio previstas en las disposiciones jurídicas, a efecto de garantizar el cumplimiento de las recomendaciones.

VIGÉSIMA PRIMERA Los integrantes de las Instituciones de Seguridad deberán orientar a los particulares en el cumplimiento de las recomendaciones y medidas seguridad sanitarias.

VIGÉSIMA SEGUNDA. Los permisos otorgados para la celebración de eventos en el territorio del Estado, quedarán sin efectos por razón de interés público, de conformidad con el artículo 10, fracción V, de la Ley de Procedimientos Administrativos del Estado de Querétaro, debiendo las autoridades competentes informar a los interesados.

VIGÉSIMA TERCERA. Las personas que hayan sido diagnosticadas con la enfermedad COVID-19, deberán de abstenerse durante el periodo señalado por las instituciones médicas, de asistir a sitios de reunión, tales como hoteles, restaurantes, fábricas, talleres, centros penitenciarios, oficinas, escuelas, dormitorios, habitaciones colectivas, centros de espectáculos y deportivos, de conformidad con el artículo 150, de la Ley General de Salud.

La Secretaría de Salud del Poder Ejecutivo podrá coordinarse con las Instituciones de Seguridad, para vigilar el cumplimiento de la restricción prevista en el párrafo anterior y en caso de incumplimiento se procederá inmediatamente con las medidas de seguridad sanitarias y sanciones que resulten aplicables, por desobediencia a la determinación de la autoridad competente.

VIGÉSIMA CUARTA. Deberá potencializarse al máximo la información relacionada con la enfermedad COVID-19, exclusivamente por los canales de comunicación oficiales de las autoridades.

VIGÉSIMA QUINTA. La Secretaría de Salud del Poder Ejecutivo podrá determinar los casos en que se deba proceder a la descontaminación, desinfección u otras medidas de saneamiento de lugares, edificios, vehículos y objetos. Las Instituciones de Seguridad podrán colaborar en el cumplimiento de la medida.

VIGÉSIMA SEXTA. Las Instituciones de Seguridad colaborarán en la supervisión del cumplimiento de la totalidad de las recomendaciones generales COVID-19 emitidas por la Secretaría de Salud del Poder Ejecutivo y el Comité Técnico para la atención del COVID-19.

VIGÉSIMA SÉPTIMA. Los sectores productivos deberán ejecutar una planeación estratégica para mantener sus capacidades operativas y económicas, sin afectar o poner en riesgo a los trabajadores.

VIGÉSIMA OCTAVA. La Secretaría de Salud del Poder Ejecutivo conforme a las recomendaciones del Comité Técnico para la atención del COVID-19 emitirá las indicaciones y demás medidas para aplicar progresivamente las acciones de seguridad sanitaria.

En el supuesto de que se potencialice la gravedad de la pandemia del COVID-19 en el Estado de Querétaro, se procederá con la aplicación de la medida de seguridad sanitaria de cuarentena, de conformidad con el artículo 406, de la Ley General de Salud.

En consecuencia, se podrá decretar la inmediata suspensión de trabajos y servicios en el territorio del Estado.

TRANSITORIOS.

PRIMERO. El presente Acuerdo entrará en vigor el día de su publicación en el Periódico Oficial del Gobierno del Estado "La Sombra de Arteaga".

Dado en la Ciudad de Santiago de Querétaro, Qro., a los 19 diecinueve días del mes de marzo del año 2020.

PRESIDENTE DEL CONSEJO ESTATAL DE SEGURIDAD

FRANCISCO DOMÍNGUEZ SERVIÉN
GOBERNADOR DEL ESTADO DE QUERÉTARO
Rúbrica

SECRETARIO EJECUTIVO DEL CONSEJO ESTATAL DE SEGURIDAD

JUAN MARCOS GRANADOS TORRES
SECRETARIO DE SEGURIDAD CIUDADANA DEL
PODER EJECUTIVO DEL ESTADO DE QUERÉTARO
Rúbrica

SECRETARIO TÉCNICO DEL CONSEJO ESTATAL DE SEGURIDAD

JOSÉ ARMANDO ONTIVEROS ZARAGOZA
Rúbrica

VOCALES DEL CONSEJO ESTATAL DE SEGURIDAD**VOCAL**

JUAN MARTÍN GRANADOS TORRES
SECRETARIO DE GOBIERNO
DEL PODER EJECUTIVO DEL ESTADO DE
QUERÉTARO
Rúbrica

VOCAL

ALEJANDRO ECHEVERRÍA CORNEJO
FISCAL GENERAL DEL ESTADO DE
QUERÉTARO
Rúbrica

VOCAL

JAVIER MARRA OLEA
SECRETARIO DEL PLANEACIÓN Y FINANZAS
DEL PODER EJECUTIVO DEL ESTADO DE
QUERÉTARO
Rúbrica

VOCAL

JOSÉ ALFREDO BOTELLO MONTES
SECRETARIO DE EDUCACIÓN
DEL PODER EJECUTIVO DEL ESTADO DE
QUERÉTARO
Rúbrica

VOCAL

JULIO CÉSAR RAMÍREZ ARGUELLO
SECRETARIO DE SALUD
DEL PODER EJECUTIVO DEL ESTADO DE
QUERÉTARO
Rúbrica

VOCAL

TONATIUH CERVANTES CURIEL
SECRETARIO DE DESARROLLO SOCIAL
DEL PODER EJECUTIVO DEL ESTADO DE
QUERÉTARO
Rúbrica

VOCAL

MARIO RAMÍREZ RETOLAZA
SECRETARIO DEL TRABAJO
DEL PODER EJECUTIVO DEL ESTADO DE
QUERÉTARO
Rúbrica

VOCAL

RODRIGO RUIZ BALLESTEROS
SECRETARIO DE LA JUVENTUD
DEL PODER EJECUTIVO DEL ESTADO DE
QUERÉTARO
Rúbrica

VOCAL

ELEAMOR HERNÁNDEZ BUSTOS
DIRECTORA GENERAL DEL SISTEMA PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL DE LA FAMILIA DEL
ESTADO DE QUERÉTARO
Rúbrica

VOCAL

LIC. ROBERTO CARLOS CABRERA VALENCIA
DIPUTADO PRESIDENTE DE LA COMISIÓN
DE SEGURIDAD PÚBLICA
Y PROTECCIÓN CIVIL DE LA LIX LEGISLATURA
DEL ESTADO DE QUERÉTARO
Rúbrica

VOCAL

MGDO. JOSÉ ANTONIO ORTEGA CERBÓN
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL SUPERIOR DE
JUSTICIA DEL ESTADO DE QUERÉTARO
Rúbrica

VOCAL

MIGUEL ÁNGEL CONTRERAS ÁLVAREZ
COMISIONADO ESTATAL DEL SISTEMA
PENITENCIARIO DE QUERÉTARO
Rúbrica

VOCAL

GABRIEL BASTARRACHEA VÁZQUEZ
DIRECTOR GENERAL DE LA COORDINACIÓN
ESTATAL DE PROTECCIÓN CIVIL DEL PODER
EJECUTIVO DEL ESTADO DE QUERÉTARO

Rúbrica

VOCAL

**GRAL. DE BGDA. D.E.M. DANIEL ELPIDIO
NICOLÁS CAMACHO**
COMANDANTE DE LA 17ª ZONA MILITAR
SEDENA

Rúbrica

VOCAL

MTRO. JOSÉ GUADALUPE FRANCO ESCOBAR
DELEGADO DE FISCALÍA GENERAL DE LA REPÚBLICA
EN EL ESTADO DE QUERÉTARO

Rúbrica

VOCAL

ING. ROSENDO ANAYA AGUILAR
PRESIDENTE MUNICIPAL DE
AMEALCO DE BONFIL

Rúbrica

VOCAL

LIC. LILIANA GUADALUPE MONTES RÍOS
PRESIDENTA MUNICIPAL DE
ARROYO SECO

Rúbrica

VOCAL

LIC. LEÓN ENRIQUE BOLAÑO MENDOZA
PRESIDENTE MUNICIPAL DE
CADEREYTA DE MONTES

Rúbrica

VOCAL

LIC. JOSÉ ALEJANDRO OCHOA VALENCIA
PRESIDENTE MUNICIPAL DE
COLÓN

Rúbrica

VOCAL

MTRO. ROBERTO SOSA PICHARDO
PRESIDENTE MUNICIPAL DE
CORREGIDORA

Rúbrica

VOCAL

LIC. ENRIQUE VEGA CARRILES
PRESIDENTE MUNICIPAL DE
EL MARQUÉS

Rúbrica

VOCAL

LIC. RENATA DANIELA CAMPO FERREGRINO
SECRETARIA DEL H. AYUNTAMIENTO
DESIGNADA SUPLENTE Y EN
REPRESENTACIÓN MÉDICO VETERINARIO
ZOOTECNISTA ELVIA MONTES TREJO,
PRESIDENTA MUNICIPAL DE EZEQUIEL MONTES

Rúbrica

VOCAL

LIC. EN F. Y L. LETICIA SERVÍN MOYA
PRESIDENTE MUNICIPAL DE HUIMILPAN

Rúbrica

VOCAL **VOCAL**

L. en E. CELIA AMADOR ENRIQUEZ
PRESIDENTA MUNICIPAL DE
JALPAN DE SERRA
 Rúbrica

MTRA. MARINA PONCE CAMACHO
PRESIDENTA MUNICIPAL DE
LANDA DE MATAMOROS
 Rúbrica

VOCAL **VOCAL**

ING. ISIDRO AMARILDO BÁRCENAS RESÉNDIZ
PRESIDENTE MUNICIPAL DE
PEDRO ESCOBEDO
 Rúbrica

PROF. JUAN CARLOS LINARES AGUILAR
PRESIDENTE MUNICIPAL DE PEÑAMILLER
 Rúbrica

VOCAL **VOCAL**

LIC. ISIDRO GARAY PACHECHO
PRESIDENTE MUNICIPAL DE
PINAL DE AMOLES
 Rúbrica

MTRO. LUIS BERNARDO NAVA GUERRERO
PRESIDENTE MUNICIPAL DE
QUERÉTARO
 Rúbrica

VOCAL **VOCAL**

ING. J. BELEM LEDESMA LEDESMA
PRESIDENTE MUNICIPAL DE
SAN JOAQUÍN
 Rúbrica

LIC. GUILLERMO VEGA GUERRERO
PRESIDENTE MUNICIPAL DE
SAN JUAN DEL RÍO
 Rúbrica

VOCAL **VOCAL**

LIC. JOSÉ ANTONIO MEJÍA LIRA
PRESIDENTE MUNICIPAL DE
TEQUISQUIAPAN
 Rúbrica

LIC. MA. GUADALUPE ALCÁNTARA
DE SANTIAGO
PRESIDENTA MUNICIPAL DE
TOLIMÁN
 Rúbrica

CONSEJEROS CIUDADANOS

CONSEJERO CIUDADANO **CONSEJERO CIUDADANO**

LUIS EDUARDO UGALDE TINOCO
 Rúbrica

C. JESUS MORENO GUTIÉRREZ
 Rúbrica

COSTO POR PERIÓDICO OFICIAL DE GOBIERNO DEL ESTADO "LA SOMBRA DE ARTEAGA"		
*Ejemplar o Número del Día	0.625 UMA	\$ 54.30
*Ejemplar Alrasado	De conformidad con lo establecido en el Artículo 114, Fracción VII de la Ley de Hacienda del Estado de Querétaro.	\$ 162.90

ESTE PERIÓDICO CONSTA DE 90 EJEMPLARES, FUE IMPRESO EN LOS TALLERES GRÁFICOS DEL PODER EJECUTIVO DEL ESTADO DE QUERÉTARO, EN LA CIUDAD DE SANTIAGO DE QUERÉTARO, QRO.

LAS LEYES, DECRETOS Y DEMÁS DISPOSICIONES OFICIALES, OBLIGAN POR EL SÓLO HECHO DE PUBLICARSE EN ESTE PERIÓDICO.