

# UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES

CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



## “OBTENCIÓN DEL SULFURO DE INDIO ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) PARA SU EVALUACIÓN PRELIMINAR COMO MATERIAL SEMICONDUCTOR”

*Trabajo para optar al grado de Licenciatura en Ciencias Químicas*

**Postulante:** *Univ. Maria Estela Ticona Cruz*

**Tutores:** *Dr. Saúl Cabrera Medina*  
*: Dr. Eduardo Palenque*

**Tribunal:** *Dr. Waldo Yapu Machicado*

La Paz – Bolivia

2014

## DEDICATORIA

*Este trabajo está dedicado con mucho cariño y amor a mis queridísimos padres Adrian y Genoveva por todo su amor, comprensión y apoyo que me dan, a mi hermana Karina.*



## AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento a Dios que nunca me abandono en esta trayectoria y a muchas personas que sin su colaboración este trabajo no se hubiera realizado.

En primer lugar, mi agradecimiento a mi queridísimo tutor Dr. Saúl Cabrera Medina por darme la oportunidad de iniciarme en este maravilloso mundo de la investigación, por su comprensión y por la ayuda durante el desarrollo de este trabajo, a la carrera de Ciencias Químicas a los docentes que me inculcaron su conocimiento cada día.

Quisiera también agradecer a la Dra. María Eugenia García por la ayuda y la paciencia durante la materia de Prácticas Profesionales.

Agradezco al Lic. Reimhard Mayer Falk por el patrocinio de su empresa FALK Ecoenergía.

A las diferentes instituciones: IGEMA, Dr. Mario Blanco e Wilma Ticona y IMETMAT, Dr. Ing. Rodny Balanza en la parte de caracterización estructural DRX, SEM, a la Carrera de Física Dr. Eduardo Palenque, Leonardo Apaza.

Un agradecimiento al proyecto de “Energía e Hidrocarburos para el Desarrollo Sostenible” (financiado con fondos ASDI), al proyecto de “Desarrollo de Ciencia y Tecnología para la Generación de Productos Petro y Gas Químicos en Bolivia”, financiado con fondos IDH, al Área de Química Inorgánica y del Estado Sólido, que me ha permitido realizar mi labor de investigadora, a los compañeros que con el paso del tiempo se han convertido en grandes amigos, pero especialmente a mis amigas de grupo, Marisol, Vanessa, Mery, Karen y Jimena con las que sufrimos y reímos durante el trabajo en el laboratorio. A mis mejores amigas Susana, Jimena y Yaquelin que en las alegrías, tristezas y problemas durante

nuestra vida universitaria siempre estuvimos juntas, agradezco por su linda amistad. A su vez a HGCH que en todo momento estuvimos apoyándonos mutuamente durante estos años y pasando lindos momentos juntos.

Y un agradecimiento muy especial a mis queridísimos padres Adrian y Genoveva que en los momentos difíciles y de alegría siempre han estado ahí y gracias por su cariño, apoyo y colaboración, a mi querida hermana Karina que siempre ha sido un gran ejemplo y me ha estado apoyando en todo momento.

Muchas Gracias y que Dios los Bendiga



## INDICE GENERAL

DEDICATORIA .....	i
AGRACIEMENTOS.....	ii
INDICE GENERAL.....	iii
INDICE DE ILUSTRACIONES.....	vii
INDICE DE TABLAS.....	ix
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCION</b>	
1.1. Introducción.....	2
<b>CAPITULO 2. ANTECEDENTES, JUSTIFICACION Y OBJETIVO</b>	
2.1. Antecedentes.....	4
2.1.1. Procesos de obtención del $\text{In}_2\text{S}_3$ .....	4
2.1.2. Películas delgadas del $\text{In}_2\text{S}_3$ depositados en láminas de vidrio.....	4
2.1.3. Semiconductor $\text{In}_2\text{S}_3$ .....	7
2.2. Justificación.....	9
2.3. Objetivos.....	10
2.2.1. Objetivo General.....	10
2.2.2. Objetivos Especificos.....	10
<b>CAPITULO 3. MARCO TEORICO</b>	
3.1. Materiales Semiconductores.....	12

3.1.1. Tipo de Semiconductores.....	14
3.2. Aplicaciones Tecnológicas del $\text{In}_2\text{S}_3$ .....	21
3.2.1. Fotocatálisis.....	21
3.2.2. Baterías Ion Litio.....	22
3.2.3. Sistemas Fotovoltaicos.....	23
3.3. Caracterización de potenciales de materias primas para la obtención de $\text{In}_2\text{S}_3$ ... ..	24
3.3.1. Azufre en Bolivia.....	24
3.3.2. Indio en Bolivia.....	26
3.4. Síntesis del sulfuro de Indio ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) por el Método de Baño Químico (CBD).....	28
3.4.1. Formación de la Película.....	30
3.4.2. Parámetros que Afectan el Proceso CBD.....	33
3.5. FALK Ecoenergía.....	34
<b>CAPITULO 4. METODOLOGIA DE SINTESIS Y CARACTERIZACION</b>	
4.1. Método de Síntesis del $\text{In}_2\text{S}_3$ .....	36
4.1.1. Proceso de la Síntesis.....	37
4.1.2. Diseño Experimental.....	37
4.2. Métodos de Caracterización.....	39
4.2.1. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV – V).....	39



4.2.2. Difracción de Rayos X - DRX.....	41
4.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido - SEM .....	43
4.2.4. Caracterización Eléctrica.....	45
4.2.4.1. Medición de Resistividad.....	45

## **CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES**

5.1. Resultados y Discusiones.....	48
5.1.1. Mecanismo de Formación del $\text{In}_2\text{S}_3$ (Espectroscopia UV - Visible).....	48
5.1.2. Caracterización Estructural de las partículas de $\text{In}_2\text{S}_3$ .....	53
5.1.2.1. Difracción de Rayos X - DRX.....	53
5.1.2.2. Microscopia electrónica de Barrido.....	58
5.1.3. Caracterización de la Medición de Resistividad.....	60
5.1.3.1 Evaluación Preliminar de la deposición del material $\text{In}_2\text{S}_3$ en vidrio.....	60
5.1.3.2. Caracterización de la propiedad eléctrica.....	62

## **CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

6.1. Conclusiones.....	66
6.2. Recomendaciones.....	67

## **CAPITULO 7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

7.1. Referencias Bibliográficas.....	70
--------------------------------------	----

## ÍNDICES DE ILUSTRACIONES

<b>Ilustración 1.</b> Estructura cristalina del $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ $\text{In}_\text{T}^{3+}$ e $\text{In}_\text{O}^{3+}$ indican cationes de $\text{In}^{3+}$ en posiciones tetraédricas y octaédricas, respectivamente. ....	8
<b>Ilustración 2.</b> Resistividad eléctrica de los aislantes, semiconductores y conductores. ....	12
<b>Ilustración 3.</b> Diagrama de bandas de energía para aislantes, semiconductores y conductores. ....	13
<b>Ilustración 4.</b> a) Celda unidad de la estructura de diamantina. b) Ampliación del vértice superior de la red de diamantina de a) .....	15
<b>Ilustración 5.</b> Representación bidimensional de un cristal a bajas temperaturas .	16
<b>Ilustración 6.</b> Cristal de silicio con un enlace covalente roto a altas temperaturas. ....	17
<b>Ilustración 7.</b> Red de Cristal con un átomo de silicio desplazado por un átomo de impureza pentavalente.....	20
<b>Ilustración 8.</b> Red de cristal con un átomo de silicio desplazado por un átomo de impureza trivalente.....	21
<b>Ilustración 9.</b> Sistema de la deposición por baño químico .....	30
<b>Ilustración 10.</b> Diagrama esquemático del mecanismo ion – ion a) Difusión de iones ( $\text{M}^+$ representa $\text{In}^{+3}$ o $\text{Zn}^{2+}$ ). b) Nucleación. c) crecimiento cristales. d) Coalescencia y crecimiento de película .....	31
<b>Ilustración 11.</b> Diagrama esquemático del mecanismo cluster – cluster a) formación de MOH ( $\text{M}^+$ representa $\text{In}^{+3}$ o $\text{Zn}^{2+}$ ). b) Nucleación. c) Reacción de intercambio. d) Formación de películas. ....	32
<b>Ilustración 12.</b> Caracterizar las condiciones de Síntesis del $\text{In}_2\text{S}_3$ en relación a la Temperatura y Relación molar S/In .....	38
<b>Ilustración 13.</b> Espectrofotómetro UV-VIS ThermoScientific GENESYS™ 10S ...	41



<b>Ilustración 14.</b> Equipo de Difractómetro RIGAKU GEIGERFLEX, Laboratorio de Geología – UMSA.....	42
<b>Ilustración 15.</b> Equipo de SEM, PHILIPS/FEI XL -30, IMETMAT - UMSA.....	45
<b>Ilustración 16.</b> Sistema para medir la resistividad de Semiconductor. ....	46
<b>Ilustración 17.</b> Mecanismo de descomposición de la tioacetamida (Begoña Zamorano, 2007) .....	49
<b>Ilustración 18.</b> Espectro UV-Vis, formación del complejo de $\text{In}_2\text{S}_3$ .....	50
<b>Ilustración 19.</b> Espectro UV-Vis, formación de la hidrólisis del $\text{In}_2\text{S}_3$ .....	52
<b>Ilustración 20.</b> Espectro UV-Vis, formación del $\text{In}_2\text{S}_3$ .....	53
<b>Ilustración 21.</b> Espectro de difracción de rayos X, precipitado de $\text{In}_2\text{S}_3$ . Variando la temperatura del sistema .....	55
<b>Ilustración 22.</b> Espectro de difracción de rayos X, precipitado de $\text{In}_2\text{S}_3$ . Variando la relación molar S/In .....	57
<b>Ilustración 23.</b> Imágenes del SEM: relación molar 16/2 y relación molar: 64/2 ....	58
<b>Ilustración 24.</b> a) Partículas más pequeñas con mayor microdominio cristalino $737 \text{ \AA}$ , b) partículas más grandes con menor microdominio cristalino $470 \text{ \AA}$ (material amorfo) .....	59
<b>Ilustración 25.</b> a) Deposición del $\text{In}_2\text{S}_3$ en lámina de vidrio a una relación molar 16/2, b) Deposición del $\text{In}_2\text{S}_3$ en la lámina de vidrio con relación molar 64/2.....	60
<b>Ilustración 26.</b> Espectros UV-VIS productos depositados sobre vidrio.....	61
<b>Ilustración 27.</b> Resistividad en función de la temperatura: relación molar 16/2 y relación molar. 64/2 .....	63

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Localización de los yacimientos de metal indio en Bolivia, (Balderrama, 2013).....	27
<b>Tabla 2.</b> Muestra de $\text{In}_2\text{S}_3$ variando la temperatura .....	38
<b>Tabla 3.</b> Muestra de $\text{In}_2\text{S}_3$ variando la relación molar S/In. ....	39
<b>Tabla 4.</b> Tamaño promedio de microdominios cristalinos del $\text{In}_2\text{S}_3$ variando la temperatura.....	54
<b>Tabla 5.</b> Tamaño promedio de microdominios cristalinos del $\text{In}_2\text{S}_3$ variando la relación molar S/In .....	56





# **CAPITULO 1.**

# **INTRODUCCIÓN**



## 1.1. INTRODUCCIÓN

Bolivia posee grandes recursos naturales, entre ellos se encuentran los minerales azufre e indio, este último teniendo importantes aplicaciones. Estos minerales son explotados y se comercializan en bruto, produciendo beneficios económicos al país. Pero cabe destacar que actualmente Bolivia no tiene ninguna experiencia en la producción de reactivos químicos, teniendo las materias primas necesarias, si bien son necesarios métodos para la producción de reactivos, estos podrían ser comercializados con un valor agregado produciendo así mayores beneficios al país y un avance en la producción de semiconductores con amplio interés tecnológico

La tecnología avanza a pasos agigantados cada día en el campo de semiconductores, estos tienen varias aplicaciones tecnológicas ya sea en fotocatalizadores, baterías de ion litio y como materiales fotovoltaicos, por tanto es necesario el estudio de nuevos materiales con eficiencias razonables y bajos costos de producción por métodos convencionales.

Por tal motivo, en el presente trabajo se realiza el estudio de la síntesis del sulfuro de indio ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) como material semiconductor en lámina delgada que posee propiedades que lo convierten en un material óptimo para varias aplicaciones tecnológicas, entre ellas los sistemas fotovoltaicos. El método de síntesis y los resultados de caracterización muestran que el  $\text{In}_2\text{S}_3$  obtenido posee propiedades de material semiconductor.



**CAPÍTULO 2.**  
**ANTECEDENTES, JUSTIFICACIÓN Y**  
**OBJETIVOS**

## 2.1. ANTECEDENTES

### 2.1.1. Procesos de obtención del $\text{In}_2\text{S}_3$

Numerosos métodos se han empleado para obtener láminas delgadas de  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Por un lado métodos físicos basados en procesos como vaporización por calentamiento térmico de componentes de partida, mediante electrones, o pulsos láser.

Los métodos químicos se basan en una reacción química de materiales de partida en condiciones diversas, entre los que cabe resaltar: co-evaporación, deposición química en fase vapor de compuestos metal-orgánicos (MOCVD), electrodeposición, depósito por baño químico (CDB), rocío pirolítico, proceso hidrotermal y Deposición por Flujo Modulado (MFD). (Shadai, junio, 2011)

Las propiedades cristalinas y la composición de las películas dependen fuertemente de su técnica de crecimiento. (Souad G. Kaleel, 2014).

### 2.1.2. Películas delgadas $\text{In}_2\text{S}_3$ depositados en sustrato de vidrio

El estudio del material sulfuro de indio  $\text{In}_2\text{S}_3$  depositados sobre sustrato de vidrio ha evolucionado a través de los años, se han desarrollado diferentes métodos de síntesis, donde la composición de estos materiales, su estructura cristalina y sus propiedades; depende de gran medida del tipo de técnica a utilizar, los reactivos de partida y los sustratos, esto determina en gran medida la calidad del producto final.

Los primeros reportes del  $\text{In}_2\text{S}_3$  se dieron en el año de 1976 por Kitaev y colaboradores, utilizando soluciones de  $\text{InCl}_3$  y tioacetamida (TA). En 1998 se realizaron las primeras series de estudios de este material, para el cual se utilizó un tercer reactivo, ácido acético, con el fin de controlar el pH y formar complejos



con el  $\text{In}^{3+}$  con lo cual se obtiene una deposición controlada del material. (Uson, 1992)

Artículos recientes obtuvieron películas delgadas de  $\text{In}_2\text{S}_3$  utilizando sustratos de vidrio, en vidrio recubierto con óxido de estaño (TCO) y de silicio cristalino por medio de 2 métodos: Deposición por baño químico (CBD), y por Deposición por Flujo Modulado (MFD) modificaron la temperatura del sustrato ( $310\text{ }^\circ\text{C}$ ), así como la cantidad de evaporación de azufre. Obtuvieron la fase  $\beta$ -  $\text{In}_2\text{S}_3$  con mayor cristalinidad en las películas por MFD que cambió la orientación preferencial en función del sustrato, tal diferencia no se observó en el método de CBD. Las películas depositadas por CBD en menos tiempo formaron óxidos de indio, mientras que las películas por MFD presentaron poco óxido debido a las altas temperaturas utilizadas por este método. Las diferencias en el borde de absorción con respecto al valor de  $\text{In}_2\text{S}_3$  (2.2 eV) se atribuyen a diversos factores como son los cambios estructurales de películas observado por el método MFD o debido al óxido contenido en las películas por CDB. En este último se observó homogeneidad con algunos conglomerados para las capas. (Asenjo C. C., 2007).

En el 2005 B. Yahmadiet *al.* Depositaron películas delgadas de  $\text{In}_2\text{S}_3$  por CBD donde las películas crecieron sobre sustratos de vidrio donde presentaron buena cristalinidad y homogeneidad en la superficie. Independientemente de las condiciones de deposición, todas las películas obtenidas en el sustrato vidrio/ $\text{SnO}_2$  contenían la fase no deseada de  $\text{In}_6\text{S}_7$  aún después del tratamiento térmico. Sin embargo, todas las películas delgadas después del tratamiento térmico mostraron una mejora estructural y morfológica. (B. Yahmadi, 2005). En el mismo año M.G. Sandoval-Paz *et al.* Investigaron las propiedades estructurales y ópticas de películas delgadas de  $\text{In}_2\text{S}_3$  por la técnica de deposición en baño químico. La temperatura de reacción fue de  $30^\circ\text{C}$  durante 48hrs, obtuvieron espesores promedio de 150 nm. Para las películas de  $\text{In}_2\text{S}_3$  la energía de banda prohibida indirecta fue de 2.12 eV y para la  $E_g$  directa de 2.6 eV. El XRD, SEM y el



comportamiento de la  $E_g$  indirecta de las películas con un tratamiento térmico muestran que este último induce una transición estructural de una mezcla de fases cúbica y tetragonal a  $\beta$  tetragonal. En este proceso de transición observaron también la reorientación de la fase cristalina tetragonal. (M.G. Sandoval-Paz, 2005). Otro autor también realizó las propiedades ópticas de películas delgadas de sulfuro de indio para establecer las mejores condiciones así obtener una buena capa de celdas solares una de las aplicaciones de este material. Las películas se obtuvieron por el método de deposición de baño químico (CBD) fueron de sulfuro hidroxilo de indio con espesores desde 68 a 470 nm con una energía de banda gap de 2,46 y 2,73 eV a una temperatura de 300-350°C utilizando un reactor termostaticado a 50°C. (J.F. Trigo, 2008).

En el 2008 Indra Puspitasari *et al.* Prepararon películas de red nanoporosa de  $\text{In}_2\text{S}_3$  para utilizarse como capa buffer en celdas solares tipo CIS ( $\text{CuInS}_2$ ), depositado por el método de deposición por baño químico (CBD) sobre sustratos de vidrio dopados con óxido de indio y estaño (ITO). El análisis de difracción de Rayos X reveló la formación de la fase cúbica de  $\text{In}_2\text{S}_3$  en el sustrato. En la Micrografía Electrónica de Barrido, se observa que la superficie del sustrato está cubierta por la morfología nanoporosa tipo plaquetas. Los estudios de óptica mostraron una diferencia directa de energía de banda de 2,84 eV para las plaquetas, de sulfuro de indio. Así utilizando como precursores el sulfato de indio, variando el tiempo de deposición y a una temperatura de 80°C. La caracterización fotoelectroquímica muestra que las películas delgadas de  $\text{In}_2\text{S}_3$  es un material semiconductor de tipo n. (Matthew Zervos, 2010)

Uno de los materiales alternativos más prometedores es el  $\text{In}_2\text{S}_3$  que es un semiconductor. (Xu Meng, 2011). Los diferentes estudios que realizaron los autores nos indican que las propiedades ópticas de las películas de sulfuro de indio varían entre los 2 – 2,7 eV a su vez varía los resultados al utilizar diferentes

sustratos de vidrio, precursores, métodos de síntesis, temperatura y tiempo de deposición los cuales son muy importantes.

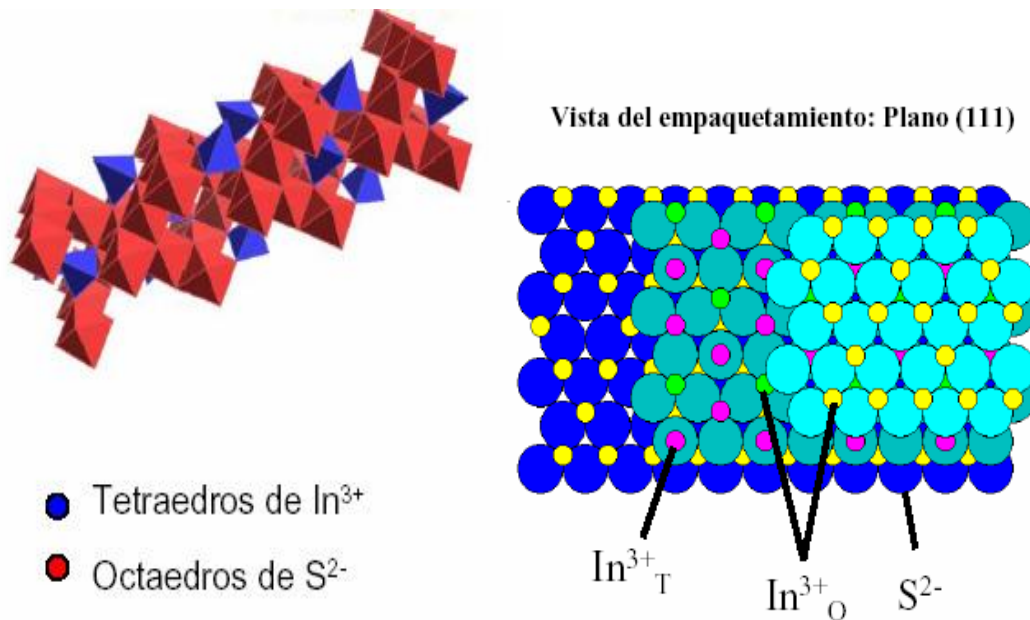
Uno de los materiales prometedores más estudiado es el  $\text{In}_2\text{S}_3$  que es un semiconductor con interesantes aplicaciones tecnológicas como ser: en celdas solares de segunda generación, baterías de ion litio y fotocatalizadores esto debido a su estabilidad, su energía de banda prohibida (2 – 2,8eV) y entre otros. (Shadai, junio, 2011)

### 2.1.3. Semiconductor $\text{In}_2\text{S}_3$

En los últimos años, hubo un crecimiento de interés en los materiales semiconductores en este caso el del  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

El sulfuro de indio  $\text{In}_2\text{S}_3$  es un semiconductor tipo n calcogenuro y es un material no toxico (Xu Meng, 2011), el material compuesto depende de la temperatura y la presión existen en tres modificaciones cristalográficas bien definidas a presión atmosférica:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  (Anita R. Warriar, 2009).

La modificación estable a temperatura ambiente conocida como  $\beta \text{In}_2\text{S}_3$ , tiene una supercelda tetragonal con parámetros de celda ( $a=b= 7,62^\circ\text{A}$ ,  $c= 32,33^\circ\text{A}$ ) formada por tres bloques de espinela con las vacantes de indio ordenadas a lo largo del eje c. los átomos del azufre se encuentran formando un empaquetamiento cúbico compacto y los átomos de indio están distribuidos en los huecos octaédricos y tetraédricos. (Ilustración 1).



**Ilustración 1.** Estructura cristalina del  $\beta$  -  $\text{In}_2\text{S}_3$   $\text{In}_T^{3+}$  e  $\text{In}_O^{3+}$  indican cationes de  $\text{In}^{3+}$  en posiciones tetraédricas y octaédricas, respectivamente.

Por encima de los  $420^\circ\text{C}$  los átomos de indio coordinados tetraédricamente tienen movilidad suficiente como para salir de su posición normal dando lugar a un desorden de vacantes tetraédricas formándose la estructura cúbica  $\alpha$   $\text{In}_2\text{S}_3$  con parámetros de celda ( $a = 5,36^\circ\text{A}$ ) u otra fase tetragonal  $\beta$   $\text{In}_2\text{S}_3$  con parámetro de celda ( $a = 10,73^\circ\text{A}$ ).

Y por encima de los  $754^\circ\text{C}$  se produce una redistribución de los átomos de indio dando lugar a la fase  $\gamma$  -  $\text{In}_2\text{S}_3$  con estructura en capas, consistente en bloques de S-In-S-In con los átomos de indio coordinados octaédricamente.

Finalmente existe otra modificación a alta presión 35 Kbar y  $500^\circ\text{C}$  denominada  $\epsilon$  -  $\text{In}_2\text{S}_3$  con una celda unidad romboédrica de parámetros de celda ( $a = 6.56 \text{ \AA}$  y  $c = 17.57 \text{ \AA}$ .) (Begoña Zamorano, 2007)

La fase tetragonal  $\beta$  es la fase más estable a temperatura ambiente. Esta fase cristalina es la más común observada en películas de  $\text{In}_2\text{S}_3$ . La temperatura más alta se ha observado en una fase cúbica en depósitos de películas de  $\text{In}_2\text{S}_3$  en sustratos de vidrio como una mezcla con la fase  $\alpha$ . (Shadai, junio, 2011).

Para obtener un material de alta calidad se debe tener un mejor recubrimiento en capa delgada sobre sustrato de vidrios y que sea un semiconductor como ser el  $\text{In}_2\text{S}_3$  lo cual debe presentar alta cristalinidad, homogeneidad y debe presentar un proceso de síntesis adecuado tomando en cuenta los parámetros de síntesis temperatura, tiempo, concentración y el tipo de sustrato a utilizar. Es por ello que se ha propuesto el objetivo.

## 2.2. JUSTIFICACIÓN

Los materiales semiconductores tienen una amplia gama de aplicaciones a nivel tecnológico, entre las cuales se encuentran los sistemas fotovoltaicos, que generan energías alternativas que actualmente son usadas para abastecer la demanda energética mundial sin la necesidad de usar energías no renovables las cuales se van agotando.

Bolivia tiene muy poca experiencia en el desarrollo de materiales semiconductores pero posee materias primas con alto potencial para el desarrollo de estos materiales.

Es por esto que, el instituto de investigaciones químicas de la UMSA y la empresa FALK Ecoenergía que tienen como misión la investigación de nuevos materiales de alta aplicación tecnológica y el desarrollo de productos en sistemas fotovoltaicos, inician proyectos de investigación en este campo, por tal motivo el trabajo realizado será un aporte a este objetivo.

## 2.3. OBJETIVOS

### 2.3.1. Objetivo General

**“Caracterizar el proceso de obtención del  $\text{In}_2\text{S}_3$  en función de la relación molar (S/In) para su evaluación preliminar como material semiconductor depositado en sustrato de vidrio”.**

### 2.3.2. Objetivos Específicos

- ✚ Sintetizar el sulfuro de indio ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) por el método de baño químico variando la temperatura y la relación molar S/In.
- ✚ Caracterizar el proceso de formación del sulfuro de indio ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) mediante la espectroscopia UV – Visible y las propiedades estructurales de los productos obtenidos mediante la técnica de DRX, microscopia de barrido SEM para determinar la cristalinidad y el tamaño de partícula del material.
- ✚ Identificar las características del material depositado sobre láminas de vidrio e imágenes ópticas.
- ✚ Evaluar el carácter conductor del producto obtenido por el método directo de determinación de resistividad de semiconductores.



## **CAPITULO 3.**

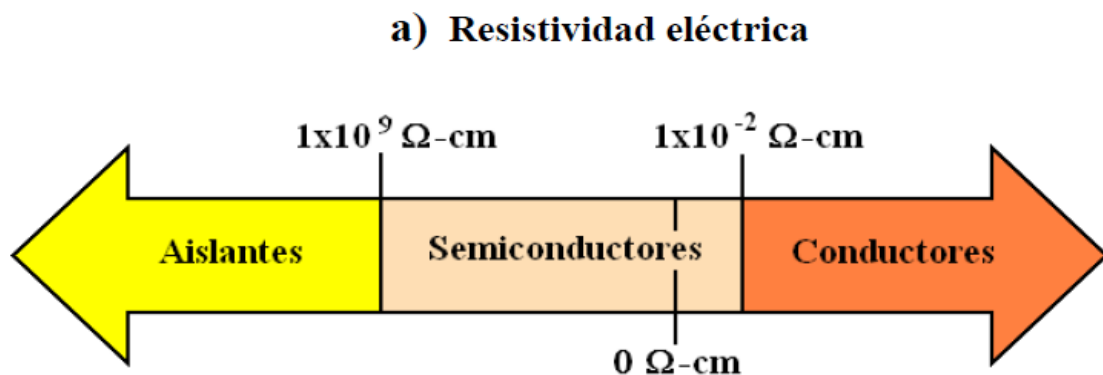
## **MARCO TEÓRICO**



### 3.1. Materiales Semiconductores

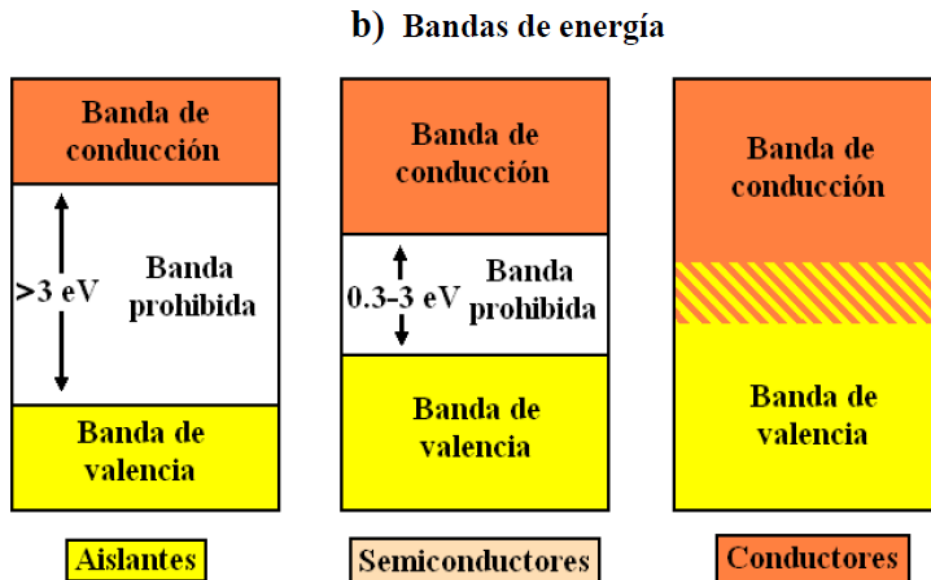
Actualmente nos encontramos en una nueva era en la que los avances tecnológicos dependen del descubrimiento de desarrollo de nuevos materiales útiles. Sin duda alguna, entre estos se encuentran los materiales semiconductores debido a la gran cantidad de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, fotovoltaicos y entre otros que presentan.

Los materiales se pueden clasificar en base a su conductividad eléctrica en 3 grupos, conductores, aislantes y semiconductores. Estos últimos han ganado relevancia debido a que cada vez se encuentran más aplicaciones por su capacidad de cambiar sus propiedades bajo factores externos. Los materiales semiconductores son aquellos que presentan cuya resistividad eléctrica ( $\rho$ ), a temperatura ambiente, se encuentra entre la de los aislantes ( $\rho \geq 1 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$ ) y la de los conductores ( $\rho \leq 1 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ ), es decir, se encuentra entre  $1 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$  y  $1 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$  (Ilustración 2.), es por ello la relevancia de estos tipos de materiales. (Uson, 1992)



**Ilustración 2.** Resistividad eléctrica de los aislantes, semiconductores y conductores.

Otra característica que presentan los semiconductores es que poseen una banda de energía prohibida ( $E_g$ ) la cual va de 0.3 hasta 3 eV. En la ilustración 3, se muestra un diagrama representativo de los tres tipos.



**Ilustración 3.** Diagrama de bandas de energía para aislantes, semiconductores y conductores.

La banda de energía denominada como **banda de valencia (BV)** está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica

Sobre esta se encuentra una banda de mayor energía denominada **banda de conducción (BC)**, donde está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica. En consecuencia, para que un material sea buen conductor de la corriente eléctrica



debe tener electrones en la banda de conducción. Cuando la banda esté vacía, el material se comportará como un aislante.

La conducción se da cuando los electrones se mueven de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) bajo la influencia de una diferencia de potencial. La separación en energía entre ambas bandas, se llama banda de energía prohibida o gap ( $E_g$ ), porque en ella (en el caso de los sólidos cristalinos ideales) no hay niveles de energía permitidos, por tanto, no puede haber electrones. El ancho de banda prohibida determina si el material es un conductor, semiconductor o aislante. Las bandas de valencia y conducción son las que determinan las propiedades electrónicas de los semiconductores. Entonces cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción deja en la banda de valencia un hueco que es una carga positiva equivalente al electrón. Este concepto de hueco es de gran importancia en la física de semiconductores. (McKelvey, 1966)

### 3.1.1. Tipo de Semiconductores

Los semiconductores se pueden clasificar de acuerdo a los elementos que lo componen o mediante la presencia de impurezas en el material. La clasificación de acuerdo a sus elementos se clasifica en dos tipos, *semiconductores simples*, son aquellos que están formados de un solo elemento, como son el silicio y el germanio.

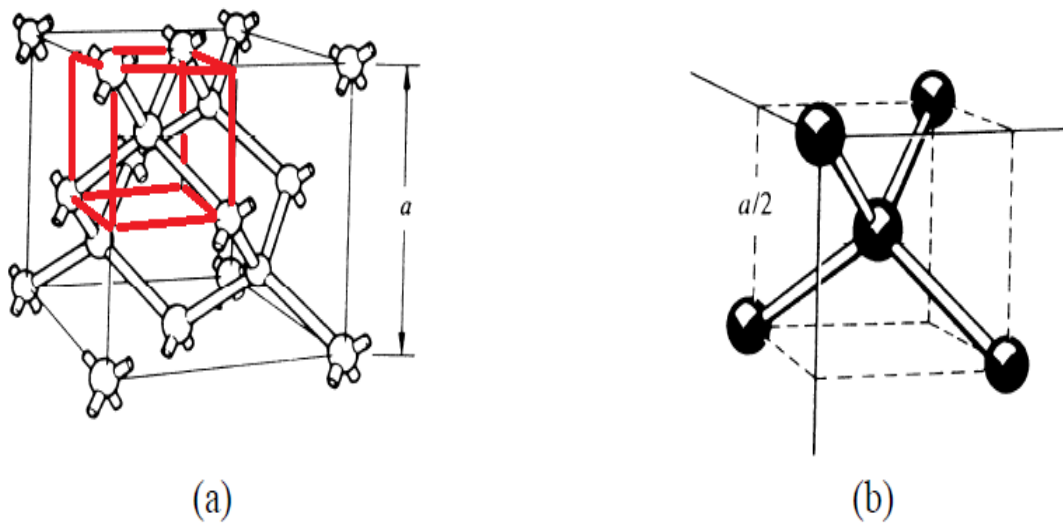
El otro tipo son los *semiconductores compuestos*, que como su nombre lo dice se forma de varios elementos, pueden ser binarios ( $\text{CdS}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnS}$ , etc.), ternarios ( $\text{CdInTe}$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ , etc.) y cuaternarios ( $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ ). (Uson, 1992).

Otra manera de clasificar los semiconductores radica en la fuente de sus pares electrón –hueco. Los semiconductores **intrínsecos** son aquellos que poseen una banda de energía prohibida lo suficientemente pequeña para que fuentes de

energías externas, como el calor, provoquen la transición de sus electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC).

A su vez los semiconductores Intrínsecos son aquellos materiales que presentan una conductividad nula a bajas temperaturas, pero que pueden ser débilmente conductores a temperatura ambiente, debido a que la anchura de la Banda Prohibida no es elevada, lo que hace que la resistividad del material, con ser alta no sea infinita. (Guido, 2001)

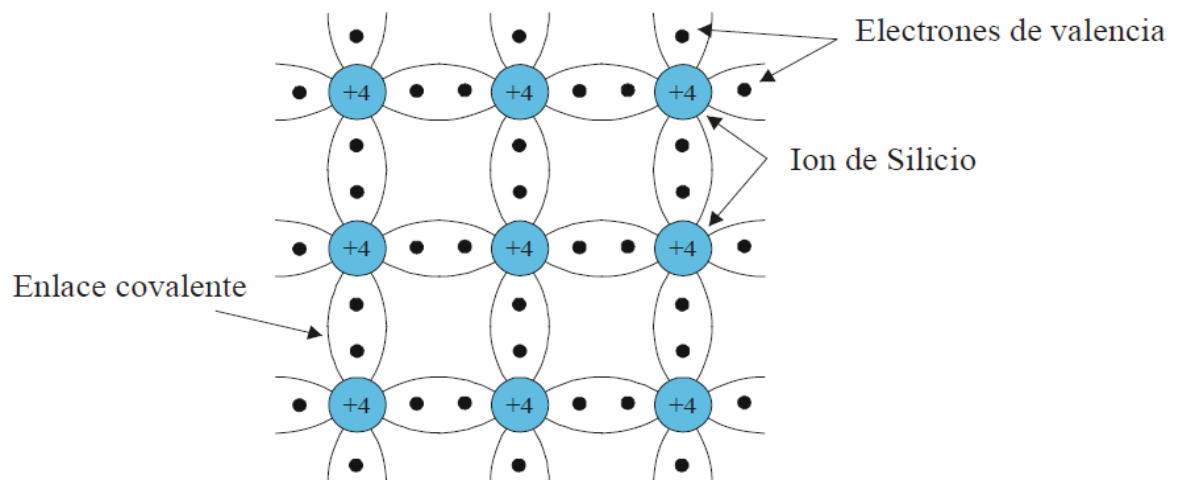
En los semiconductores más usuales, son el silicio y germanio, su estructura cristalina (disposición atómica que se repite periódicamente en tres dimensiones) es la que aparece reflejada en la ilustración 4a, y se denomina “estructura diamantina”.



**Ilustración 4.** a) Celda unidad de la estructura de diamantina. b) Ampliación del vértice superior de la red de diamantina de a)

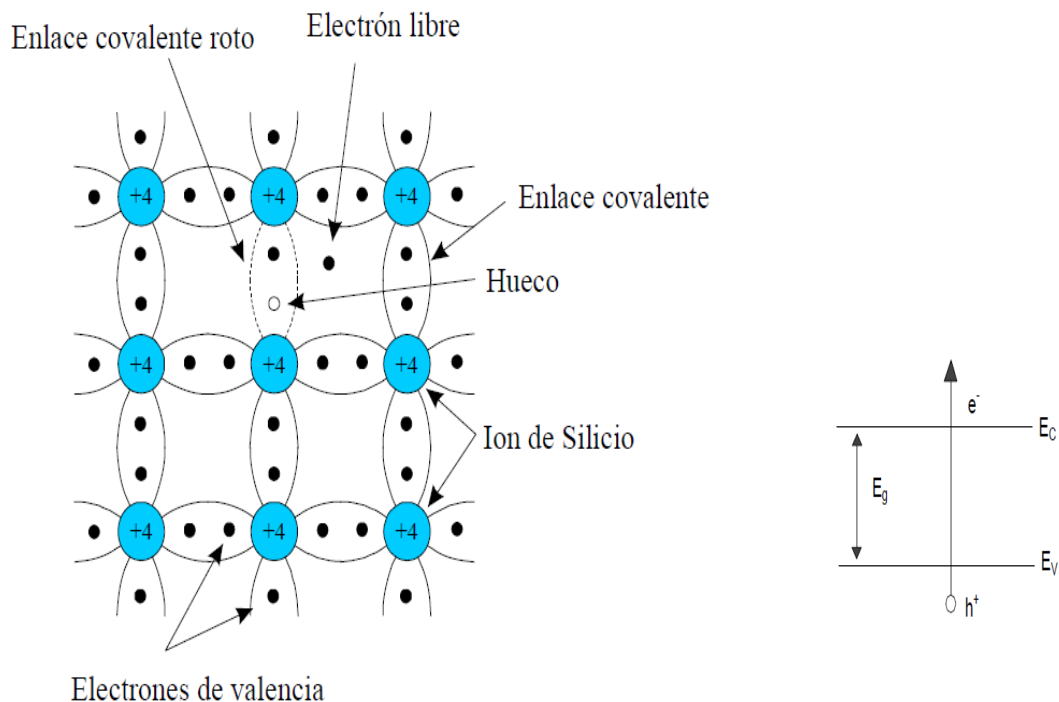
Para comprenderla, hay que tener en cuenta que tanto el Si como el Ge poseen 4 electrones de valencia, esto es, 4 electrones externos. Pues bien, en la estructura diamantina, cada átomo está rodeado de 4 átomos vecinos y, además, cada átomo tiende a compartir uno de sus cuatro electrones de valencia con cada uno de los cuatro átomos vecinos de los que toma otro electrón en proceso análogo (ilustración 4b). Las barras de conexión de la ilustración pueden considerarse como pistas a lo largo de las cuales se mueven dos electrones en uno y otro sentido entre los átomos asociados. Esta disposición de pares de electrones compartidos entre átomos vecinos es lo que se denomina “enlace covalente”.

Una representación en dos dimensiones de la estructura diamantina (ilustración 5.) para un semiconductor puro (sin defectos ni elementos extraños) a una temperatura muy baja, esto es, cuando todos los electrones de valencia permanecen ligados en los enlaces covalentes no disponiéndose, por lo tanto, de cargas libres que puedan moverse por el cristal bajo la presencia de un campo eléctrico externo aplicado. En este caso, el material se comporta como un aislante.



**Ilustración 5.** Representación bidimensional de un cristal a bajas temperaturas

Sin embargo, a temperaturas superiores, la vibración térmica de los átomos de la red cristalina da lugar a sacudidas en las que se rompen algunos enlaces covalentes disponiéndose, en tal caso, de cargas libres que pueden moverse por todo el cristal. Esta situación queda reflejada en la ilustración 6. La energía necesaria para romper un enlace covalente ha de ser igual o mayor que  $E_g$ . Que es en esencia, una energía de ionización, pero mucho menor que las energías de ionización de los átomos aislados ya que muchos átomos del cristal influyen sobre el movimiento de cada electrón ligado. Algunos datos:  $E_g$  (Si)  $\approx 1,12$  eV y  $E_g$  (Ge)  $\approx 0,7$  eV a  $T_a = 300$  K. La peculiaridad más destacable de la vacante dejada en el enlace covalente es que se comporta como si fuera una nueva partícula libre de carga positiva  $+q$  ( $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C) y de masa comparable a la del electrón. Esta partícula aparente recibe el nombre de "hueco".



**Ilustración 6.** Cristal de silicio con un enlace covalente roto a altas temperaturas.

El mecanismo por el cual los huecos contribuyen a la conducción de corriente eléctrica puede explicarse cualitativamente como sigue: cuando un enlace está incompleto, de forma que hay un hueco, es relativamente fácil que un electrón ligado de un átomo vecino abandone el enlace covalente para llenar el hueco. Un electrón que deja su enlace para llenar un hueco deja, a su vez, otro hueco en su posición inicial. Por tanto, el hueco se mueve efectivamente en dirección contraria al electrón ligado. Es decir, el movimiento del hueco puede considerarse como la transferencia de la ionización de un átomo a otro efectuada por el movimiento de los electrones ligados entre sus enlaces covalentes. El electrón liberado inicialmente por la vibración térmica no interviene en este proceso y puede desplazarse de manera totalmente independiente. Se ha convertido en un “electrón de conducción”.

Por lo tanto, en un semiconductor intrínseco (entendiendo como tal un semiconductor en el que los átomos extraños se encuentran en una proporción no mayor de un átomo por cada  $10^9$  átomos del propio semiconductor) los electrones de conducción y los huecos se encuentran siempre en igual número, ya que al romper un enlace covalente se crean simultáneamente un electrón de conducción y un hueco que pueden moverse con independencia uno del otro.

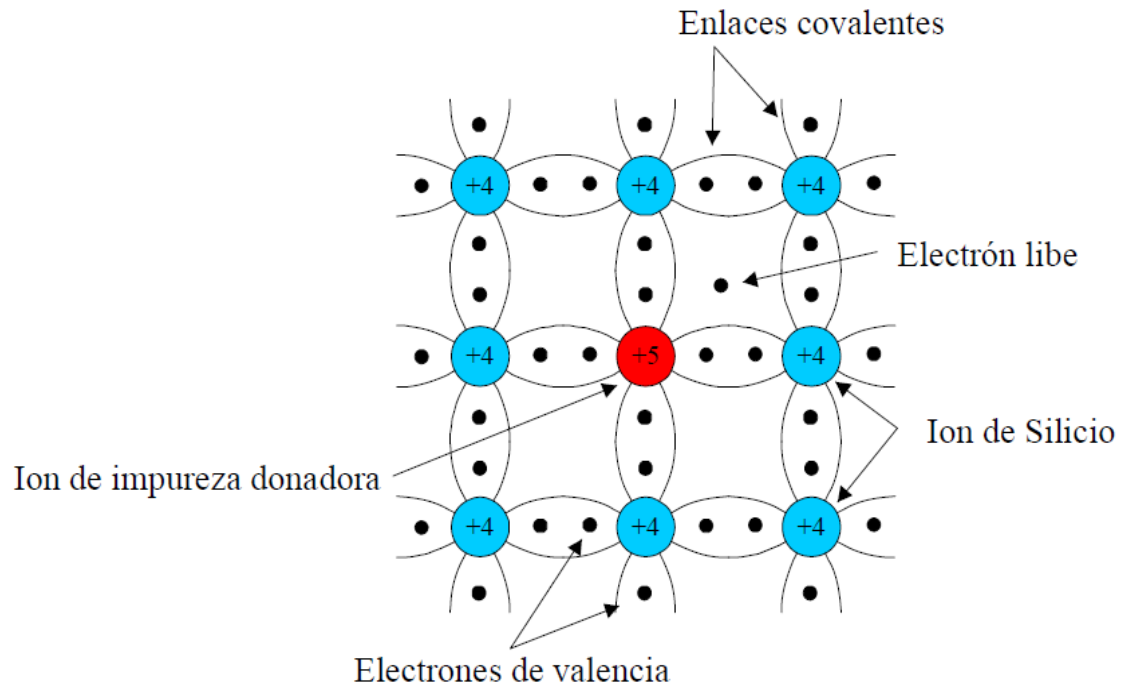
Los semiconductores **extrínsecos**, son aquellos que poseen impurezas con número de valencia distinto al material que los contiene. Es una de las técnicas más usadas para variar la conductividad en los semiconductores. Un semiconductor en el cual se han introducido pequeñas cantidades de otras sustancias y que ocupan sitios de la red que normalmente estarían ocupados por átomos del semiconductor, se denomina semiconductor con impurezas o extrínsecos. (Granada, 2010)

Son materiales semiconductores puros contaminados con impurezas en mínimas proporciones (una partícula entre un millón). A este proceso de contaminación se le

denomina dopaje. Según el tipo de dopaje que se le realice al material existen dos tipos:

- **Semiconductor de Tipo n:** Son aquellos donde las impurezas presentan una valencia mayor lo que provoca la existencia de un exceso de electrones los cuales no forman parte de un enlace, por lo tanto estos electrones requerirán una menor cantidad de energía para pasar a la banda de conducción. En la ilustración 7 aparece reflejada la estructura de un cristal de Si que resulta cuando se ha sustituido uno de sus átomos por otro que posee cinco electrones de valencia. Dicho átomo encajará sin mayores dificultades en la red cristalina del Si. Cuatro de sus cinco electrones de valencia completarán la estructura de enlaces, quedando el quinto electrón débilmente ligado al átomo. A temperatura ambiente e incluso inferiores, este electrón se libera con facilidad y puede entonces moverse por la red cristalina, por lo que constituye un portador. Es importante señalar que, cuando se libera este electrón, en la estructura de enlaces no queda ninguna vacante en la que pueda caer otro electrón ligado. A estos elementos que tienen la propiedad de ceder electrones libres sin crear huecos al mismo tiempo se les denomina donantes o impurezas donadoras y se dice que hacen al semiconductor de tipo n porque a dicha temperatura tenemos muchos más electrones (portadores negativos) que huecos. Indudablemente, siempre tendremos algunos huecos debido a los enlaces covalentes rotos a dicha temperatura. Es decir, en un semiconductor tipo n, los electrones de conducción son los portadores mayoritarios (aunque no exclusivos).

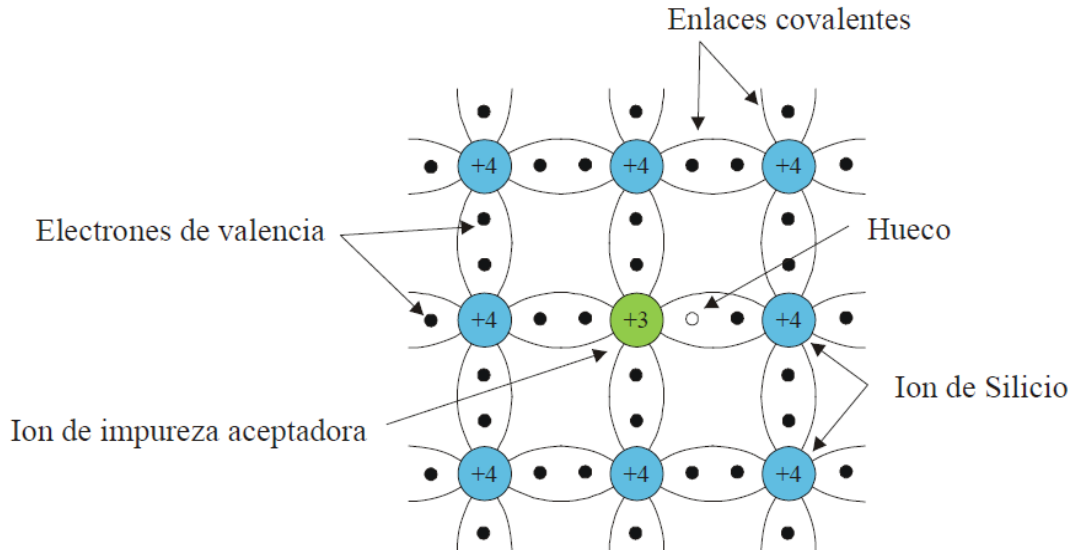




**Ilustración 7.** Red de Cristal con un átomo de silicio desplazado por un átomo de impureza pentavalente.

- **Semiconductor Tipo p:** Cuando las impurezas son de una valencia menor que el material que las contiene queda un enlace incompleto, al cual se le denomina huecos, y se le considera como una carga positiva. Un razonamiento similar se puede hacer cuando sustituimos un átomo de Si por otro que tenga tres electrones de valencia (ilustración 8.). Dicho átomo no completa la estructura de enlaces: de ahí que a temperatura ambiente e incluso inferiores un electrón ligado de un átomo vecino pase fácilmente a ocupar dicha vacante completando, de esta forma, la estructura de enlaces y creando al mismo tiempo un hueco. A estos elementos que tienen predisposición para aceptar electrones ligados se les conoce con el nombre de aceptadores o impurezas aceptadoras y se dice que hacen al material de tipo p ya que éste conduce fundamentalmente, aunque no de forma exclusiva, mediante los huecos cargados positivamente. Por lo tanto, en un

semiconductor de tipo p, los huecos son los portadores mayoritarios y los electrones los minoritarios, es decir, siempre existen unos pocos electrones que proceden de la rotura estadística de enlaces covalentes a dicha temperatura



**Ilustración 8.** Red de cristal con un átomo de silicio desplazado por un átomo de impureza trivalente.

### 3.2. Aplicaciones Tecnológicas del $\text{In}_2\text{S}_3$

Recientemente, se ha prestado atención a las películas delgadas  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ . Es un candidato prometedor para muchas aplicaciones tecnológicas las cuales se pueden mencionar para aplicaciones de:

#### 3.2.1. Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso por el cual un material semiconductor absorbe luz de energía igual o superior a su espacio de banda, provocando excitaciones de los electrones de la banda de valencia en la banda de conducción. Tal separación de la carga conduce a la formación de pares electrón-hueco que pueden generar más



radicales libres en el sistema para redox del sustrato. Los radicales libres resultantes tales como hidroxilo ( $\text{OH} \cdot$ ) son oxidantes muy eficientes de los materiales orgánicos y pueden degradar contaminantes (Soltan Nayereh i, 2012)

Nanotubo  $\text{In}_2\text{S}_3$  /carbono ( $\text{In}_2\text{S}_3$ -CNT) nanocompuestos han sido preparados a través de un proceso de química húmeda reflujo fácil. Los nanocompuestos  $\text{In}_2\text{S}_3$ -CNT como sintetizados pueden ser utilizados como fotocatalizadores en luz visible impulsada selectivos y activos hacia la hidrogenación de nitros aromáticos a aminas en agua. Fotoirradiación ( $\lambda > 420\text{nm}$ ) de fotocatalizadores  $\text{In}_2\text{S}_3$ -CNT en suspensión en agua que contienen nitroaromáticos produciendo las correspondientes aminas con altos rendimientos. Los experimentos de control muestran que una atmósfera inerte y la adición de un eliminador de agujeros son ambos indispensables para la hidrogenación catalítica de luz visible impulsada de nitroaromáticos más del  $\text{In}_2\text{S}_3$ -CNT.

En comparación con  $\text{In}_2\text{S}_3$  en blanco, el rendimiento fotocatalítica obviamente mejorada del fotocatalizador  $\text{In}_2\text{S}_3$ -CNT se atribuye principalmente a las propiedades fisicoquímicas únicas de los nanotubos de carbono, que mejora la capacidad de adsorción del sustrato y lleva a cabo como un depósito de electrones para atrapar electrones, obstaculizando así la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados. Se espera que los trabajos en curso sobre la síntesis fácil de semiconductores nanocompuestos  $\text{In}_2\text{S}_3$ -CNT puedan ampliar las aplicaciones de los fotocatalizadores semiconductores compuestos basados en carbono en el ámbito de las transformaciones orgánicas selectivas fotocatalíticas en condiciones suaves. (Min-Quan Yang, 2013)

### 3.2.2. Baterías Ion Litio

Utilizando al  $\text{In}_2\text{S}_3$  en baterías de litio como ánodo se ha generado una mejora del material, así obteniendo compuestos de nanopartículas Grafeno/ $\text{In}_2\text{S}_3$ . El Óxido de grafeno actúa como un andamio para el crecimiento de las nanopartículas

$\text{In}_2\text{S}_3$  y se redujo de forma simultánea a grafeno en el proceso de crecimiento de nanopartículas  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Los materiales compuestos con diferentes proporciones en masa de grafeno se utilizaron como ánodos en baterías de iones de litio recargables. La microscopía electrónica de transmisión caracterización y medición de la impedancia verifican que el grafeno puede actuar como una capa de almacenamiento en búffer para acomodar el cambio de volumen de  $\text{In}_2\text{S}_3$  y facilitar el proceso de transferencia de carga. La batería con grafeno/ $\text{In}_2\text{S}_3$  ánodo compuestos de nanopartículas mostró un rendimiento de Li-notable de almacenamiento con una mejor vida de ciclo y una mayor capacidad que la de la  $\text{In}_2\text{S}_3$  pura. Los materiales compuestos de nanopartículas grafeno/ $\text{In}_2\text{S}_3$  conservan una alta capacidad de descarga de 1.000mA después de 200 ciclos a una densidad de corriente de 0,1A g<sup>-1</sup>.

Investigación sobre los cambios en la morfología, la fase, y la microestructura de la nanopartículas compuesto grafeno/ $\text{In}_2\text{S}_3$  sobre la ciclación indican que la incorporación de grafeno con  $\text{In}_2\text{S}_3$  puede optimizar la morfología y la estabilidad de la fase de  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Se cree que el proceso de preparación escalable y el rendimiento electroquímico respetable allanarían el camino para la aplicación práctica.(Xia Yang, 2013).

### 3.2.3. Sistemas Fotovoltaicos

Un sistema fotovoltaico o celda solar es un dispositivo que convierte la energía de la luz del sol en energía eléctrica en forma directa, sin la necesidad de piezas móviles o algún tipo de combustión. La conversión directamente de la luz solar en electricidad se da debido al efecto fotovoltaico. Para producir el efecto fotovoltaico se utilizan materiales semiconductores. (Shadai, junio, 2011)

El  $\text{In}_2\text{S}_3$  siendo este un semiconductor de tipo n calcogenuro con estructura cristalina  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  y con banda gap (2,0-2,8 eV) y es un material no tóxico. Además, los esfuerzos se concentran también en la sustitución de capas buffer de

CdS por razones ambientales mediante el uso de un material con una banda prohibida más ancha en comparación con CdS. Es por ello que el sulfuro de indio ha sido reconocido como un material alternativo satisfactorio (Yahmadi, 2005)

En sistemas fotovoltaicos de segunda generación del tipo CIS, se utiliza como capa buffer al  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  y se encuentra en el orden de 50 – 100 nm de espesor, esta capa tiene por función mejorar el acople mecánico entre la capa absorbente y el contacto eléctrico superior. El acople mecánico entre la capa absorbente y el TCO se ve fuertemente deteriorado por la presencia de enlaces incompletos y dislocaciones en la interface de estos dos materiales.

### **3.3. Caracterización de Potenciales de Materias Primas para la Obtención del $\text{In}_2\text{S}_3$**

#### **3.3.1. Azufre en Bolivia**

Bolivia cuenta con enormes reservas de azufre natural, explotable a bajo costo y algunas reservas aun no son estudiadas. El azufre generalmente se halla como impregnación en los mantos superficiales de la ceniza. En la azufrera más importante de Bolivia, San Pablo de Napa, en la orilla del salar de Empexa (Nor Lípez), el azufre es compacto semiamorfo y de color gris amarillento. Esta variedad se denomina “azufre quemado”

De interés mineralógico es el azufre del desierto, Caite, 8km. al sur de Napa, Allí se observa perfectamente claro, como sale de las grietas de la ceniza, vapor de agua caliente con cierto contenido de  $\text{H}_2\text{S}$ , y como se van formando casi la vista, hermosos cristales de azufre que se deshacen rápidamente al contacto con el aire. Estos azufres corresponden al azufre monoclinico que se forma a temperaturas superiores a  $95^\circ\text{C}$ .

El azufre de los Andes Occidentales es casi puro; raras veces contiene indicios de selenio (0,001%max)y el arsénico (0,002%max).

Los depósitos de azufre volcánico son de gran valía, poco estudiados, pero tienen excelente expectativa, Muchos de los volcanes azufreros solo conocemos por nombre, como Capurata, Tunupa, Todos Santos , Poquenticay y muchos más que quieren de iniciativa para producir (Ahlfeld, 2009)

Esto tiene un enorme valor estratégico, la fuente de materia prima está asegurada por mucho tiempo, aún con perspectivas de exportación, Bolivia tiene reservas tan enormes, que el consumo en la producción de ácido no afectaría a las mismas, estudios de "GEOBOL" hablan de hasta 50 millones de toneladas en 12 distritos, desde San Pablo de Napa hasta Cerro Michina y sobre todo el distrito Susana, todos en la Cordillera Occidental.

La producción de azufre natural, independiza el desarrollo de la industria de Bolivia de los vaivenes de los precios del azufre catalítico, la mayor fuente de provisión de materia prima para la industria mundial de ácido sulfúrico. La industria podría desarrollarse con previsibilidad ya que la fuente de materia prima tiene una base de costo productivo independiente de los mercados internacionales y de la especulación del petróleo.

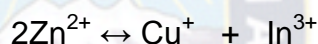
Bolivia no produce ningún reactivo químico en base a sulfuros, todo se importa con un drenaje económico enorme. En el año 2008 las importaciones de sulfato de cobre, sulfato de magnesio, sulfato de aluminio, sulfato de hierro, sulfato de plomo, sulfato de cromo, sulfato de zinc, sumaron cerca de USD 43,900,000. En el mismo periodo las importaciones de otros productos como sulfatos de calcio, sulfatos de sodio y otros sulfatos, alcanzaron los USD 19.900,000.

Es decir, Bolivia importó en el 2008 unos 65 millones de dólares químicos producidos con ácido sulfúrico y que se podrían producir dentro del país, con solamente contar con producción nacional de este ácido en cantidad y costos adecuados. (Heit, 2010)

### 3.3.2. Indio en Bolivia

Bolivia se ha caracterizado por tener grandes yacimientos mineros y entre ellos se encuentran el metal indio, donde en la naturaleza el indio no se presenta al estado nativo sino se presenta como compuesto y siempre en cantidades muy pequeñas (trazas) típicamente entre 10 a 20 ppm, acompañando a diferentes minerales las cuales son: Esfalerita, galena, sulfuros de cobre, estanina, casiterita wolframita y otros. En algunas menas se han encontrado hasta 1% de indio. El mineral de indio más abundante es la roquesita ( $\text{CuInS}_2$ ). (Balderrama, 2013).

El indio se incorpora a la estructura de la esfalerita de acuerdo a la reacción (1) La esfalerita es un mineral principal en los depósitos de estaño – polimetálicos y una amplia gama de concentrados de indio (In).



Los yacimientos de indio en Bolivia se encuentran en pequeñas trazas y como compuestos como la esfalerita implica principalmente las sustituciones acopladas combinan de  $(2\text{Zn}_2^+) \leftrightarrow (\text{Cu}^+, \text{In}_3^+)$ ,  $(3\text{Zn}_2^+) \leftrightarrow (\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Sn}_4^+)$  donde esto es evidente en la esfalerita de Huari Huari y Bolívar como se observa en la tabla 1 y  $(3\text{Zn}_2^+) \leftrightarrow (2\text{Cu}^+, \text{Sn}_4^+)$ , mientras esta combinación es prominente en la esfalerita de Potosí, Porco. (Hiroyasu Murakami, 2013).

Departamento/Localización	In % y ppm	Mineral
Potosí / San Luis (esfalerita rica en cadmio)	0,42%	Estanina
	0,38%	Esfalerita
	0,05%	Calcopirita
Oruro / Colquiri		Esfalerita Zn, Pb, Ag,



		Sn, Cu
Potosí / Mallkukhota (200 millones TM)	5,8 ppm	Ag, In, Ga
Potosí / Colquechaca	192 a 1100ppm	Casiterita Sn, Pb, Zn, Ag, Sn, Bi.
Potosí / Huari Huari	1%	Esfalerita Zn, Ag, Sn, Sb.
Potosí / San Vicente		Esfalerita, roquesita, casiterita y en Sn – Ag
Potosí / Pulacayo	410 a 610 ppm	Pb, Zn, Ag, Cu, Bi
Oruro / Bolívar	13,9 %	Concentrados de Zinc Zn, Ag, Fe, Cd
Porco	11,9 %	Concentrados de Zinc Zn, Ag, Fe, Cd

**Tabla 1.** Localización de los yacimientos de metal indio en Bolivia, (Balderrama, 2013).

El contenido bajo de indio en menas y concentrados (alrededor de 70 a 200 ppm en concentrados), no permite su obtención directa, si no que para que sea rentable debe obtenerse como subproducto de una planta metalúrgica de zinc, plomo, cobre o estaño. Actualmente alrededor del 95 % del indio es producido

como subproducto en plantas metalúrgicas de zinc (empresa metalúrgica de vinto) a partir de minerales de sulfuro de zinc.

La tecnología para la recuperación de indio en estas plantas son combinaciones de procesos metalúrgicos conocidos como lixiviación, extracción solvente, precipitación iónica, electrodeposición, etc.

Bolivia produce minerales de zinc, plomo, estaño, cobre, wólfam y los exporta como concentrados sin cobrar su contenido de indio, que en algunos casos es importante. Para recuperar indio en Bolivia se hace necesaria la instalación de plantas metalúrgicas de metales, en particular una planta metalúrgica de zinc en base minerales sulfurosos de zinc con contenidos de indio, que permita, además de recuperar zinc metálico, recuperar el indio como valioso subproducto.

El indio se ha convertido en un importante metal estratégico que se utiliza ampliamente en la industria eléctrica por su excelente química, el rendimiento físico y mecánico, en la actualidad se está enfocando cada vez más en la fabricación de celdas solares, sus compuestos semiconductores de exposiciones o características optoelectronicos, que se utilizan en la producción de pantalla de cristal líquido, lámpara de sodio de baja presión y el infrarrojo foto-detector. (Hiroyasu Murakami, 2013).

Debido al incremento en la demanda del indio, por su utilidad en las aplicaciones mencionadas, su precio se ha incrementado y actualmente está alrededor de 500\$us/kg. (Balderrama, 2013)

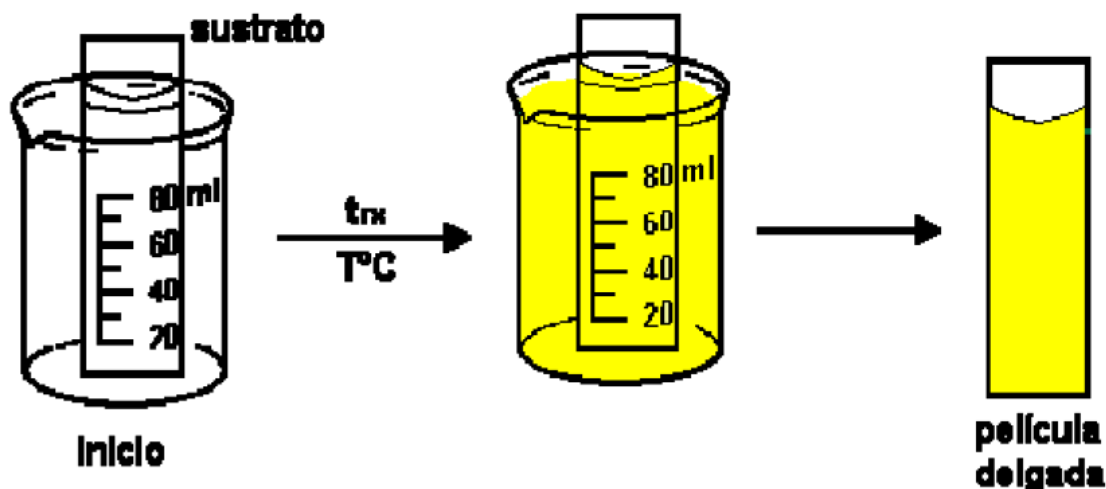
#### **3.4. SÍNTESIS DEL SULFURO DE INDIO ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) POR EL MÉTODO DE DEPOSICIÓN DE BAÑO QUÍMICO (CBD)**

La deposición en baño químico (CBD) es una técnica para preparar materiales en películas delgadas a presión atmosférica y baja temperatura. Con este método es posible fabricar películas delgadas de grandes áreas a un bajo costo, con elevada

adherencia, reproducibilidad y uniformidad en los cubrimientos y se utiliza para preparar semiconductores de calcogenuros, principalmente sulfuros y seleniuros, las cuales tienen importantes aplicaciones.

En principio el método CBD, es sumergido un sustrato en una solución acida o alcalina, que contiene una fuente de calcogenuro (S, Se, Te) y una fuente del metal (In, Cd, Zn, Pb, Mg, etc.), para ajustar el pH de la solución se utiliza una solución tampón que mantiene el pH constante durante la formación de la película. Un agente acomplejante es adicionado al medio para controlar la liberación del metal como especie libre. La tasa de deposición puede ser controlado mediante el ajuste de: la temperatura del baño, pH, velocidad de agitación y la relativa concentración de los reactivos dentro de la solución (fuente calcogenuro, agente quelante y/o iones metálicos). La deposición de la película se produce de la solución, el producto de solubilidad del compuesto en cuestión mantiene la estequiometría del material depositado. El proceso de formación de la película sobre el sustrato se realiza a través de la precipitación controlada del semiconductor sobre la superficie del sustrato. La precipitación es un proceso que puede ser una fase homogénea (en la solución) o en fase heterogénea (sobre la superficie del sustrato) (Lozada W. A., 2011)





**Ilustración 9.** Sistema de la deposición por baño químico

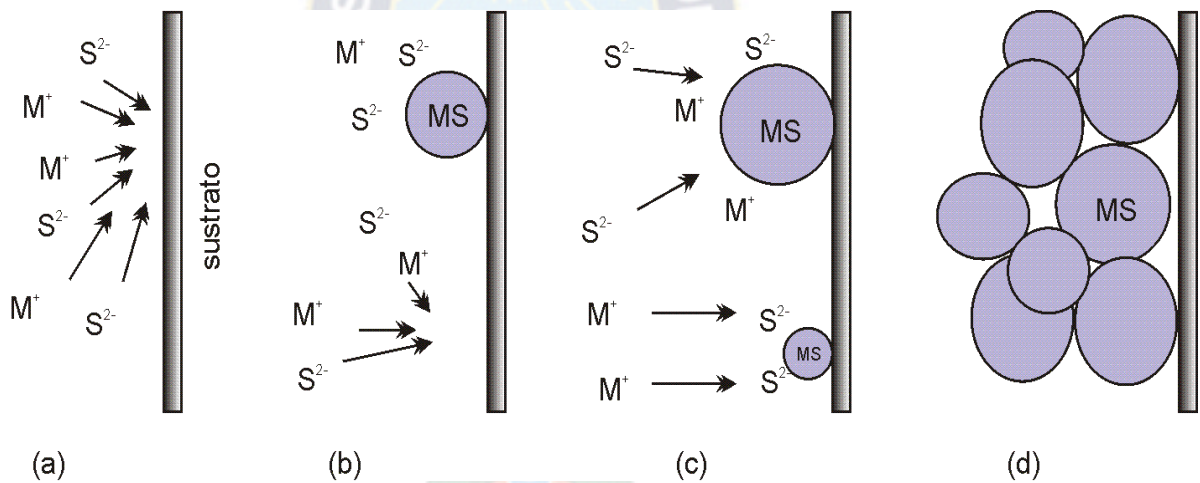
Las ventajas que presenta este método son las siguientes:

- ✓ Las temperaturas de crecimiento son mucho más bajas a comparación con otros métodos, no superan los  $100^{\circ}\text{C}$  lo que evita oxidación y corrosión cuando se utiliza sustratos metálicos.
- ✓ Permite el uso de sustratos de puntos de fusión bajos como el vidrio y medios con punto de ebullición bajos como las soluciones acuosas.
- ✓ La estequiometría del producto es alcanzada por el producto de solubilidad la cual conduce a obtener películas homogéneas.
- ✓ Se pueden introducir fácilmente agentes para impurificar (proceso de dopado) como un proceso posterior.
- ✓ El proceso es simple, reproducible a gran escala y de bajo costo.

### 3.4.1. Formación de la película

Aunque el proceso CBD ha sido utilizado desde varias décadas en la síntesis de películas delgadas de semiconductores, la mayoría de reportes no explican el mecanismo de formación de la película,. Debido a esto han surgido diferentes explicaciones y en la literatura se discuten los modelos diferentes para este

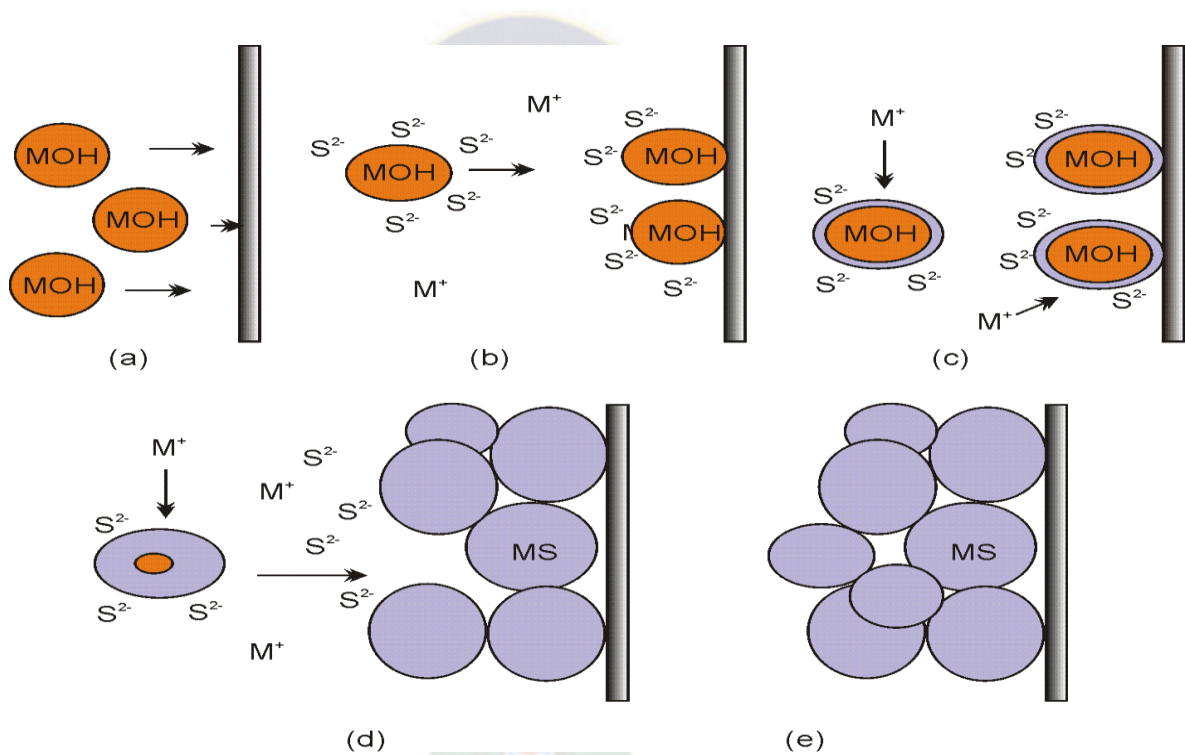
proceso. El primero de estos es el mecanismo ion – ion, este proceso ocurre por la reacción directa de los iones presentes en la solución sobre la superficie del sustrato. En la ilustración 10 se muestra los posibles pasos involucrados en el mecanismo de formación ion – ion. En la primera etapa (ilustración 10a.) ocurren los procesos de difusión de los iones del metal ( $\text{In}^{+3}$  o  $\text{Zn}^{2+}$ ) y los iones  $\text{S}^{2-}$  sobre la superficie del sustrato. En la siguiente etapa (ilustración 10b.) se generan los primeros núcleos del semiconductor sobre la superficie del sustrato, luego los núcleos crecen por la adsorción de más iones (ilustración 10c.), mientras que nuevos núcleos del semiconductor son generados, Finalmente los cristales generados crecen y se adhieren unos a otros generando la película. (Ilustración 10d.).



**Ilustración 10.** Diagrama esquemático del mecanismo ion – ion a) Difusión de iones ( $\text{M}^+$  representa  $\text{In}^{+3}$  o  $\text{Zn}^{2+}$ ): b) Nucleación. c) crecimiento cristales. d) Coalescencia y crecimiento de película

La segunda posibilidad implica la generación de agregados en solución por precipitación homogénea: este puede ser considerado un crecimiento vía cluster – cluster. En la ilustración 11 se muestran los posibles pasos involucrados en este tipo de mecanismo. En primer paso (ilustración 11a.) se generan en solución partículas de tamaño coloidal del sulfuro del metal ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ) o un posible

intermediario ( $Zn(OH)_2$ ) o  $In(OH)_3$ , estas partículas difunden sobre el sustrato: luego en la siguiente etapa (ilustración 11b.), se generan los primeros núcleos sobre el sustrato. A continuación los núcleos crecen por adsorción de iones  $Zn^{2+}$  o  $S^{2-}$ . La reacción continua y finalmente las partículas del semiconductor generado se adhieren unas con otras y forman la película (ilustración 11c, d.).



**Ilustración 11.** Diagrama esquemático del mecanismo cluster – cluster a) formación de  $MOH$  ( $M^+$  representa  $In^{+3}$  o  $Zn^{2+}$ ); b) Nucleación. c) Reacción de intercambio. d) Formación de películas.

En el proceso de baño químico ambos mecanismos pueden estar presentes generando la película y permitiendo la adición de agregados coloidales para el posterior crecimiento de la película. El dominio de una de los mecanismos sobre el otro estará determinado por la extensión de la nucleación homogénea y heterogénea. (Lozada W. A., 2011)

El método CBD utiliza el principio de solubilidad y producto iónico, donde la formación de la película tiene lugar cuando el producto iónico excede el producto de solubilidad generando la nucleación heterogénea sobre el sustrato; además esto produce una formación innecesaria de precipitado en la solución por la nucleación homogénea y pérdida en volumen del material.

### 3.4.2. Parámetros que afectan el proceso CBD

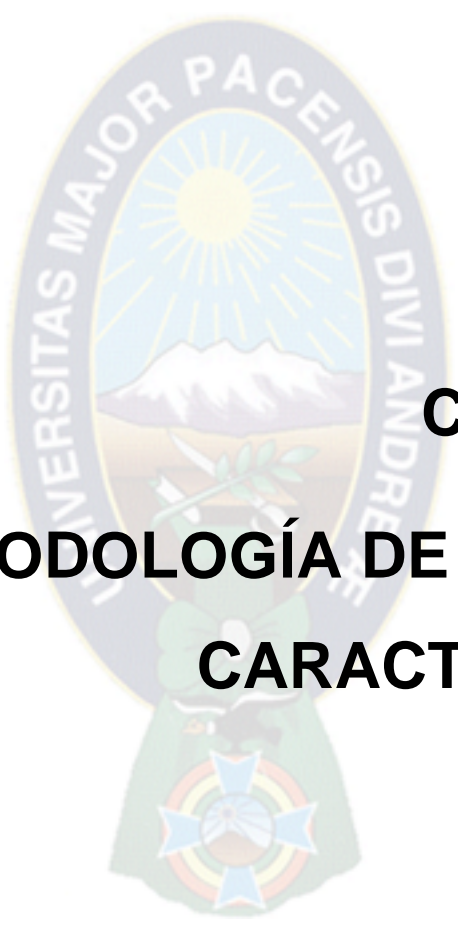
Es conocido que en el proceso de CBD las características finales de las películas sintetizadas dependen directamente de los parámetros de síntesis. Las cuales son:

- Naturaleza de la sal: La fuente del ion metálico debe tener una alta solubilidad en agua.
- Tipo de agente complejante: Debe ser estable bajo ciertas condiciones de depósito para que permita la liberación lenta y gradual del ion metálico.
- pH: Es importante el estudio de este parámetro para observar las variaciones en el depósito que afecta las especies generadas en solución (complejos y cantidad de sulfuro en solución).
- Temperatura: Su efecto se encuentra en la velocidad de reacción de la solución y también en la adhesión de la película (típicamente la temperatura usada es entre 25 y 80 °C).
- Tiempo: Se relaciona con el espesor de las películas, por lo general hay un intervalo de tiempo óptimo para el crecimiento y la posible cristalinidad de las películas delgadas.
- Naturaleza del sustrato: Es importante este parámetro ya que existen varias características que pueden o no afectar el depósito de la película delgada, por ejemplo, la adhesión del material, su limpieza, rugosidad, entre otras.

Cabe aclarar que la concentración inicial de los precursores y la temperatura son parámetros experimentales que tienen incidencia directa en la cinética de la reacción. (Shadai, junio, 2011).

### **3.5. FALK ECOENERGÍA**

FALK ECOENERGIA, es una empresa en la ciudad de La Paz que trabaja con servicios y productos en aplicaciones de energía solar, eficiencia energética y cuidado del medio ambiente. Inicia actividades el año 1993, tiene experiencia desarrollada en implementación de proyectos de energía solar, biogás, cocinas ecológicas, climatización solar para viviendas y establos, calefones solares, secadores solares de productos agrícolas y de madera y sistemas fotovoltaicos. Su misión es contribuir a mejorar la calidad de vida de la población y el cuidado del medio ambiente a partir del uso de la energía solar, el uso de biomasa y la eficiencia energética.



**CAPITULO 4.**  
**METODOLOGÍA DE SÍNTESIS Y**  
**CARACTERIZACIÓN**

The logo of the Universidad Mayor de San Andrés is a circular emblem. It features a sun with rays at the top, a mountain range in the middle, and a landscape with a river and trees at the bottom. The text 'UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREAE' is written around the perimeter of the emblem.



#### 4.1. MÉTODO DE SÍNTESIS DEL $\text{In}_2\text{S}_3$

Para describir el proceso de síntesis, deben puntualizarse algunos detalles.

##### ❖ Limpieza y activación de los sustratos

Primeramente se realizaron la limpieza y activación de los vidrios que se usaron como sustratos (porta objeto), de la siguiente manera: se sumergieron los vidrios durante 30 minutos en una solución de ácido clorhídrico y ácido nítrico (proporción  $\text{HCl}: 2\text{HNO}_3$ ). Luego los vidrios se enjuagaron con agua destilada, posteriormente se sumergieron a una mezcla metanol – agua (1:1) durante 6 horas, se volvieron a enjuagar con agua destilada, se limpiaron con unas gotas de HF 4% y nuevamente se enjuagaron con agua destilada. Finalmente se secaron durante 15 min en un horno a  $140^\circ\text{C}$ . (Yahmadi, 2005)

##### ❖ Preparación de los precursores

Para la síntesis de estos materiales se utilizaron diferentes reactivos los cuales cumple, un rol muy importante para la obtención del material  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Con base en experimentos preliminares realizados en el laboratorio y con la ayuda de la literatura se establecieron las condiciones para la síntesis y depósito de las películas delgadas.

- Las soluciones acuosas de cloruro de indio ( $\text{InCl}_3$ ) fueron preparados a una concentración 0,025M como fuente de iones metálicos. Por otro lado se preparó la tioacetamida a una relación molar 0,004mol y 0,016mol como fuente de iones calcogenuro. Estas condiciones fueron adoptadas de acuerdo a los reportes por: Yahmadi B, Uson, Anita R. Warriar.
- Se prepararon soluciones acuosas de ácido acético a una concentración de 0,5M, y es el agente acomplejante donde tiene la función de atrapar a los iones metálicos en la mezcla de reacción a su vez ayuda a mantener el pH ácido en la reacción.

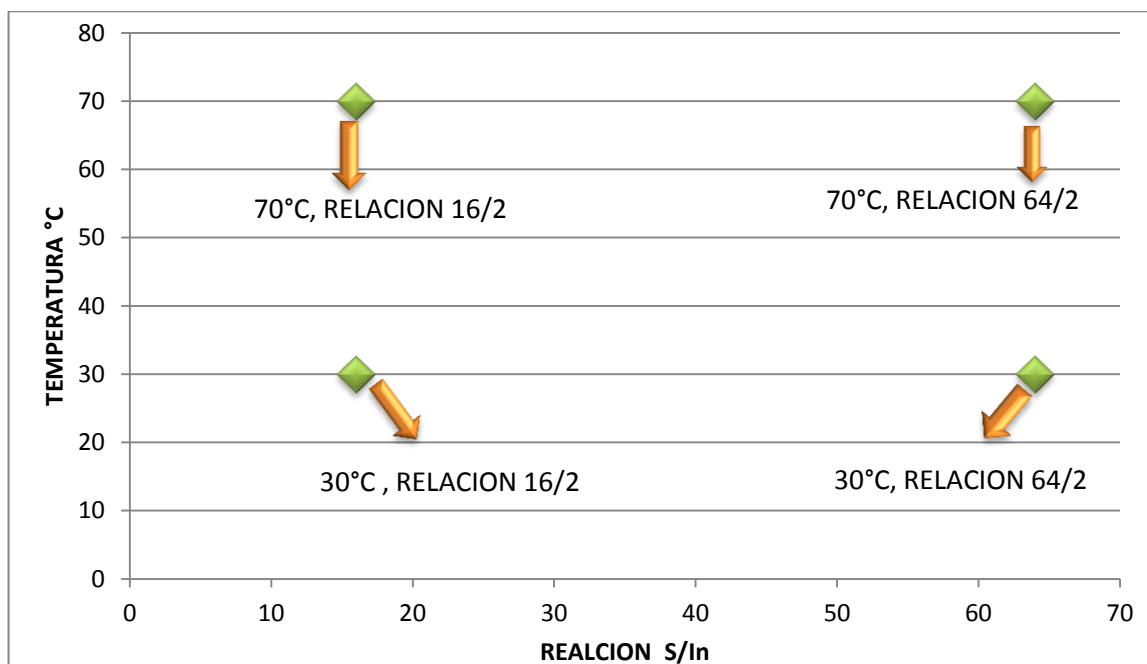


#### 4.1.1. Proceso de la Síntesis

La síntesis del  $\text{In}_2\text{S}_3$  fue realizada mediante el método de deposición de baño químico CBD, se observa en la ilustración 9. Luego se mezcla las soluciones acuosas: 20 ml de  $\text{InCl}_3$  a 0,025M (0,0005mol) más 40 ml tioacetamida a 0,1M (0,004mol) y 0,4M (0,016mol), y por último, 40 ml de ácido acético a 0,5M (0,02mol). Seguidamente sumergir el sustrato de vidrio en la mezcla de reacción, luego tapar la muestra con parafilm y se procede con la reacción durante 72hrs a agitación constante y a diferentes temperaturas. La muestra que inicialmente era incolora al cabo de unos minutos empieza a cambiar a una tonalidad amarilla y finalmente anaranjada. Después de 72 horas se saca el sustrato de vidrio de la mezcla de reacción, y se seca en el horno a  $100^\circ\text{C}$ , por otro lado se separa el precipitado resultante y se seca también a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

#### 4.1.2. Diseño Experimental

El estudio se realizó en dos dimensiones Temperatura  $^\circ\text{C}$  vs. Relación molar S/In (ver ilustración 12), efectuando así la síntesis en dos series esto para observar el cambio de la cristalinidad y el tamaño de la partícula, la primera serie consiste en obtener el mejor producto, esto variando la temperatura de  $30^\circ\text{C}$  y  $70^\circ\text{C}$  manteniendo el tiempo, pH y las concentraciones de los precursores constantes y la segunda serie se enfoca en la variación de la relación molar S / In al mejor producto de la primera serie, manteniendo constante la temperatura, tiempo y pH.



**Ilustración 12.** Caracterizar las condiciones de Síntesis del  $\text{In}_2\text{S}_3$  en relación a la Temperatura y Relación molar S/In

Las siguientes tablas hacen referencia a la variación de las temperaturas y las relaciones molares utilizadas para la síntesis del sulfuro de indio.

**A) PRIMERA SERIE: Varianza de Temperatura**

Muestra	T °C	t hrs	$\text{In}^{3+}$	$\text{S}^{2-}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
1	30	72	0,0005	0,016	0,02
2	70	72	0,0005	0,016	0,02

**Tabla 2.** Muestra de  $\text{In}_2\text{S}_3$  variando la temperatura

**B). SEGUNDA SERIE: Relación molar S/In**

Muestra	In <sup>3+</sup> (mol)	S <sup>2-</sup> (mol)	S <sup>2-</sup> /In <sup>3+</sup>	T °C	t hrs.
1	2	16	16/2	70	72
2	2	64	64/2	70	72

**Tabla 3.** Muestra de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> variando la relación molar S/In.

Este proceso se describe mediante la ecuación química siguiente en donde se varia la relación molar 2 mol de In<sup>3+</sup> en y mol S<sup>2-</sup>



Donde y = 16, 64

Así de esa manera se desea caracterizar las condiciones de la síntesis realizadas para el sulfuro de indio

## 4.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

### 4.2.1. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV – Visible)

La espectroscopia UV-VIS es una técnica de espectroscopia de absorción que involucra la absorción de luz ultravioleta y visible por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado; es decir, que origina que un electrón sea excitado del orbital de baja energía HOMO al de energía más alta LUMO.

Se producen entonces transiciones de electrones desde niveles energéticos bajos a niveles más altos. Transiciones entre un orbital enlazante o un par de electrones libres y otro orbital incompleto antienlazante.

En el espectro UV-VIS normalmente sólo se aprecian 2 o 3 grandes bandas. Las bandas son anchas porque los electrones pueden tener muchos niveles energéticos dependiendo del entorno (vibraciones y/o rotaciones), de manera que lo que se suele representar como un nivel energético en realidad son muchos subniveles y son posibles todas las transiciones. El espectrofotómetro recoge todas estas pequeñas variaciones de absorción y da una banda ancha. No se da el valor del intervalo sino de la transmitancia máxima. (Higalco, 2006)

Las muestras han sido analizadas por espectroscopia UV-VIS, utilizando un espectrofotómetro marca Thermo Scientific GENESYS™ 10S UV-Vis Spectrophotometer (ilustración 13), las muestras fueron analizadas en el rango de longitud de onda de 200 – 800 nm.

Las pruebas de UV-VIS se realizaron en dos etapas:

- A las soluciones para la determinación del mecanismo de reacción de la formación de  $\text{In}_2\text{S}_3$ .
- A los sustratos (láminas de vidrio) con el producto final depositado para determinar el rango de su banda de absorción ( $E_g$ ).



**Ilustración 13.** Espectrofotómetro UV-VIS Thermo Scientific GENESYS™ 10S

#### 4.2.2. Difracción de Rayos X – DRX

Para el Análisis de difracción, las muestras han sido analizadas por Difracción de Rayos X, utilizando un difractómetro marca Rigaku-GeigerMex (ilustración 14), de Cu ( $K\alpha_1 = 1.5418 \text{ \AA}$ ). El espectro de difracción fue colectado en el rango de  $3^\circ$  a  $60^\circ$  con un incremento de  $0.010^\circ 2\theta^{(1)}$ , con las siguientes condiciones de operación:

- Tubo de Cobre ( $K\alpha_1$ ).
- Energía R-X 30 KV – 10 mA.
- Goniómetro  $2\theta = 3^\circ$  a  $60^\circ$ .
- Velocidad  $2^\circ/7\text{min}$ .
- Slits  $1^\circ - 03 \text{ mm} - 1^\circ$ .
- Registro 4000 CPS



**Ilustración 14.** Equipo de Difractómetro RIGAKU GEIGERFLEX, Laboratorio de Geología – UMSA

Todos los difractogramas han sido comparados con los patrones indexados en los archivos de difracción en polvo para minerales mediante el software Xpert High Score. Los resultados que se obtienen de este método de caracterización son la cristalinidad de las fases cristalinas presentes y el tamaño promedio de microdominio cristalino.

Donde el tamaño promedio de microdominio cristalino fue calculado a partir de la ecuación de Scherrer con un error aproximado del 5%.



$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

*Dónde:*

$K$  = es el factor de forma del cristal y su valor es de 0.87

$\lambda$  = es la Longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda$  Cu = 0.154056 nm)

$\theta$  = es la posición del pico de difracción.

$\beta$  = es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra *FWHM*.

#### **4.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido – SEM**

La microscopia electrónica de barrido se basa en la formación de imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Estas imágenes se obtienen realizando un barrido, en las direcciones del espacio X e Y, de un haz de electrones focalizado sobre la muestra. Cuando el haz de electrones interacciona con la superficie, tienen lugar a varios procesos, la reemisión de una parte de la radiación incidente, la emisión de luz, de electrones secundarios y de rayos X.

Los electrones secundarios poseen una baja energía, por lo general < 50 eV. Por la rapidez con la que estos electrones pierden energía en las múltiples interacciones que tienen lugar a medida que se aproximan a la superficie. Debido a esta baja de energía, tan solo son detectados los originados en la capa superficial de la muestra sobre los 50 y 100 Å proporcionando información acerca de la topografía superficial.



Los electrones remitidos son debido al choque elástico que sufren los electrones provenientes del haz incidente y se denominan electrones retro dispersados. La intensidad de estos electrones esta enormemente influida por el numero atómico del material (a mayor numero atómico, mayor intensidad de la señal) proporcionando imágenes de distribución de materiales y no topográficas.

Por último, los rayos X generados tras hacer incidir un haz de electrones en la muestra son característicos del elemento químico del que provienen, por lo que la detección de estos va a proporcionar información acerca de la composición de la muestra. (Mendez, 2008)

Las muestras han sido analizadas por espectroscopia electrónica de barrido. (ilustracion15). Se tomaron en promedio 10 microimágenes de cada producto de  $\text{In}_2\text{S}_3$  en polvo en magnificaciones en el rango de 20X–10000X y un voltaje de aceleración de electrones de 10-15kV. Los resultados que provienen de éste método de caracterización son la morfología y distribución del tamaño de las partículas del sólido a escala micrométrica.



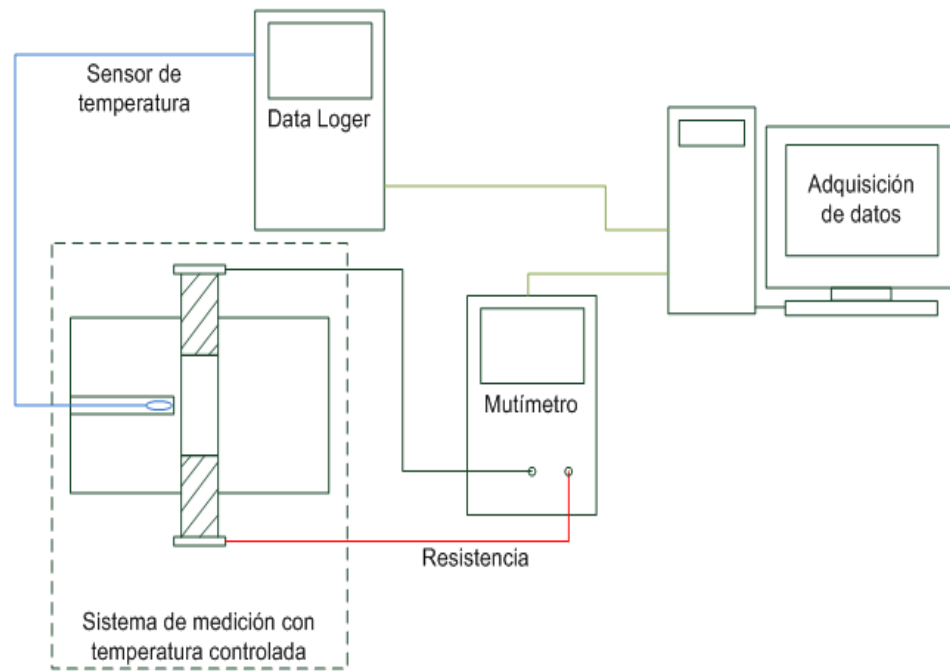
**Ilustración 15.** Equipo de SEM, PHILIPS/FEI XL -30, IMETMAT - UMSA.

#### **4.2.4. Caracterización Eléctrica**

##### **4.2.4.1. Medición de Resistividad**

Se llama resistividad al grado de dificultad que encuentran los electrones en sus desplazamientos. Su valor describe el comportamiento de un material frente al paso de corriente eléctrica, por lo que da una idea de lo buen o mal conductor que es. Un valor alto de resistividad indica que el material es mal conductor mientras que uno bajo indicara que es un buen conductor. Generalmente la resistividad de los metales aumenta con la temperatura, mientras que la resistividad de los semiconductores disminuye ante el aumento de la temperatura.

A las muestras se le realizaron la medición de la resistividad usando el sistema mostrado en la ilustración 16.



**Ilustración 16.** Sistema para medir la resistividad de Semiconductor.





# **CAPITULO 5.**

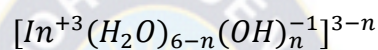
# **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

## 5.1. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 5.1.1. Mecanismo de Formación del $\text{In}_2\text{S}_3$ (Espectroscopia de UV – Visible)

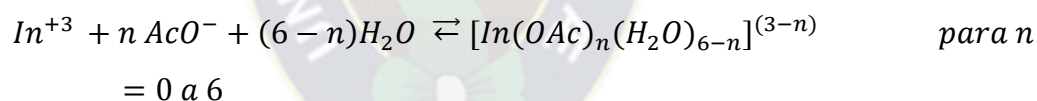
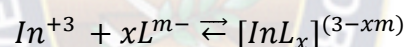
El mecanismo de reacción propuesto sugiere un proceso de obtención del  $\text{In}_2\text{S}_3$  a través de las siguientes reacciones:

#### Reacción 1:

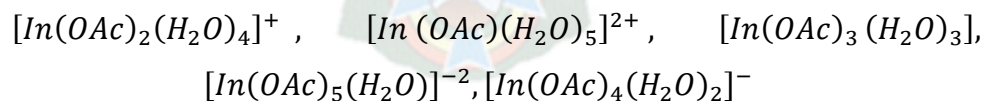


Con  $n = 0, 1, 2, 3$

#### Reacción 2.



Las posibles especies principales que se pueden formar en la solución a pH de 2-3 son: (Govender 2003):



Reacción 3.

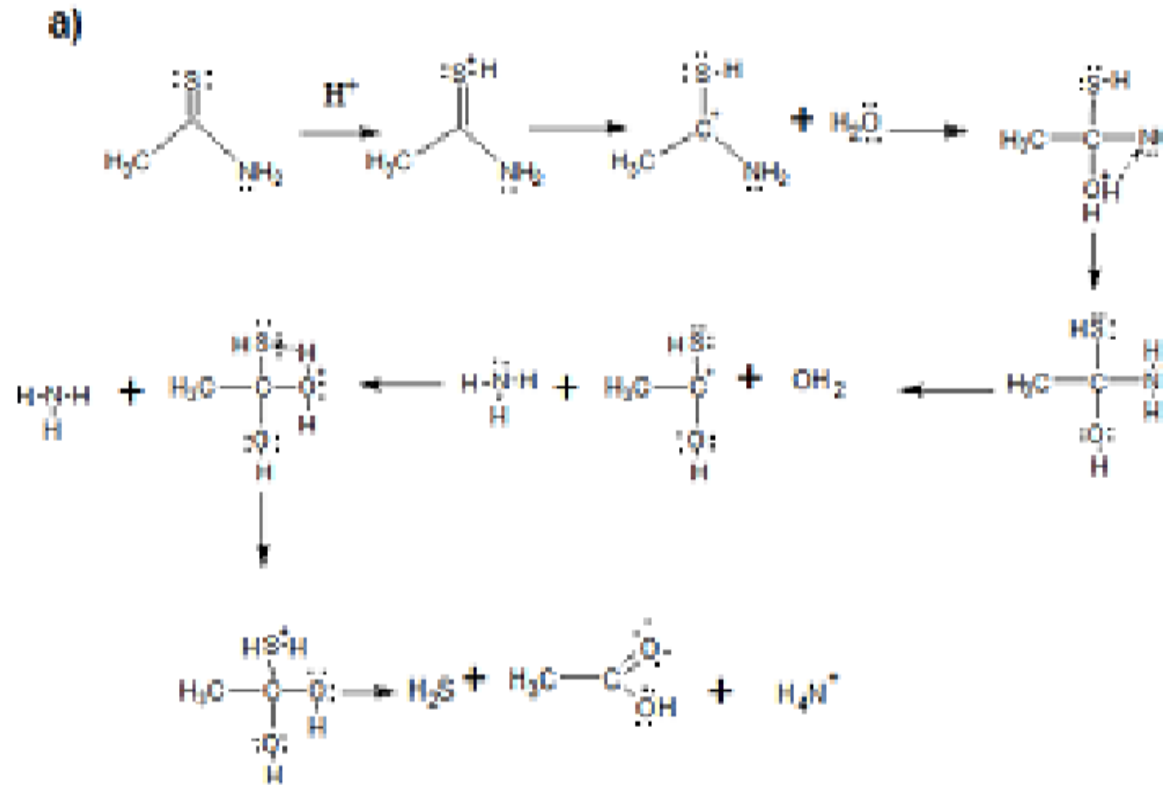
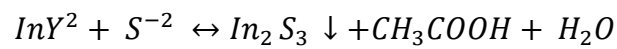


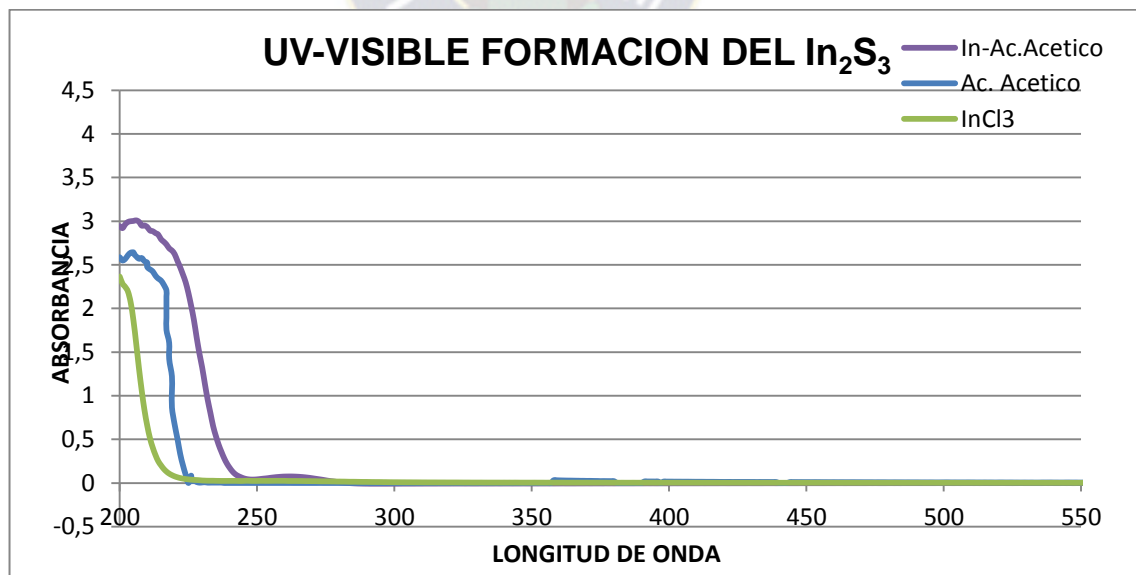
Ilustración 17. Mecanismo de descomposición de la tioacetamida (Begoña Zamorano, 2007)

Reacción 4.



Se obtuvieron espectros UV-Vis de las soluciones durante la síntesis, primeramente se obtuvo el espectro del  $\text{InCl}_3$  disuelto en agua a un pH = 3,22 (ilustración 18). Se observa una sola banda (línea verde  $\lambda=214$  nm), esto se debe a que en la solución el indio se ha hidrolizado, formando acuo-complejos con ligantes de agua y  $\text{OH}^{-1}$  en equilibrio (reacción 1).

Se obtuvo otro espectro UV – Vis antes de adicionar a la solución el ácido acético a un pH= 2,69 donde se puede observar un desplazamiento de la banda, hacia la derecha, ilustración 18 (línea Azul  $\lambda = 220$  nm.) seguidamente se realizó un espectro UV – Vis de la mezcla indio y ácido acético a un pH = 2,06 (línea Lila  $\lambda=238$  nm) se observa un desplazamiento hacia la derecha e incrementando la intensidad de la señal esta transición es originada por la sustitución parcial de los ligantes acuo por iones acetatos, esto debido a que el ácido acético favorece la formación de los complejos. Estudios realizados por Govender nos dicen que para intervalos de pH de 2 a 3, se forman las principales especies de complejos en la solución (reacción 2).



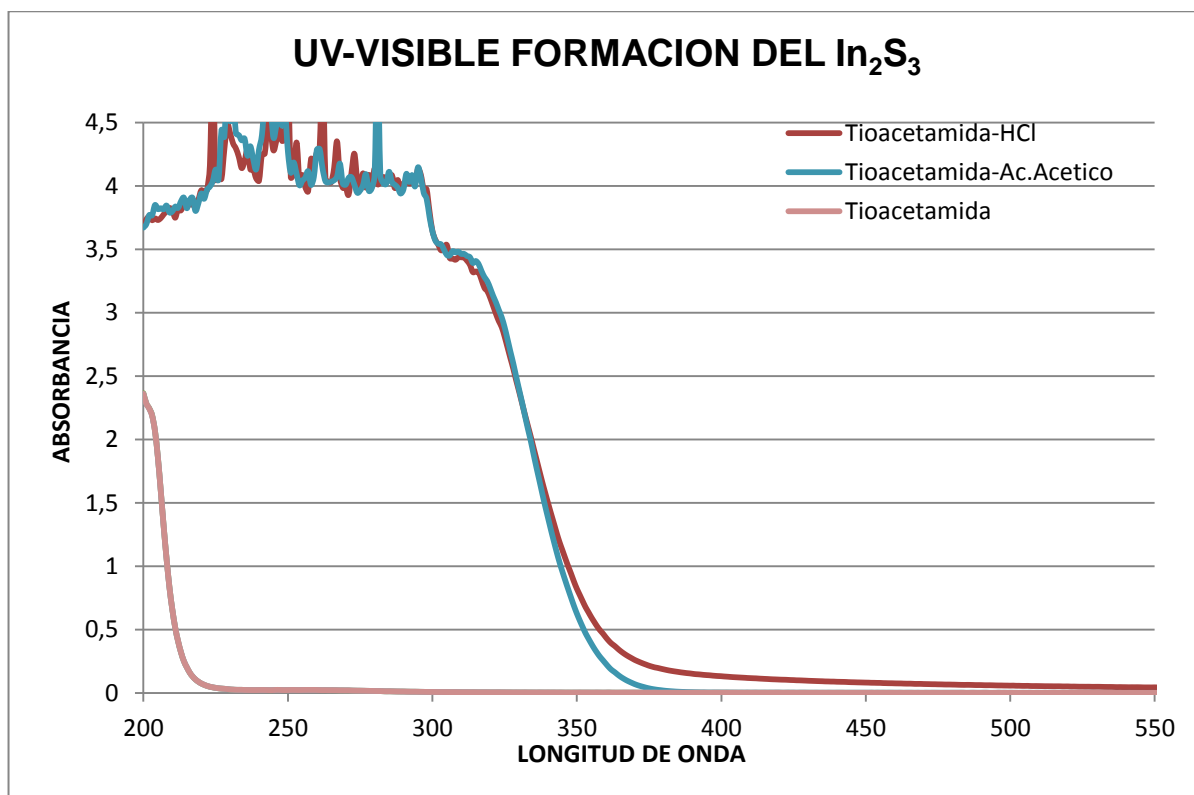
**Ilustración 18.** Espectro UV-Vis, formación del complejo de  $\text{In}_2\text{S}_3$



Antes de adicionar la tioacetamida a la solución se obtuvo el espectro UV – Vis donde se observa una banda con poca intensidad (línea Rosado  $\lambda = 213\text{nm}$ , ilustración 19) donde la hidrólisis es muy lenta a un  $\text{pH} = 4,71$ .

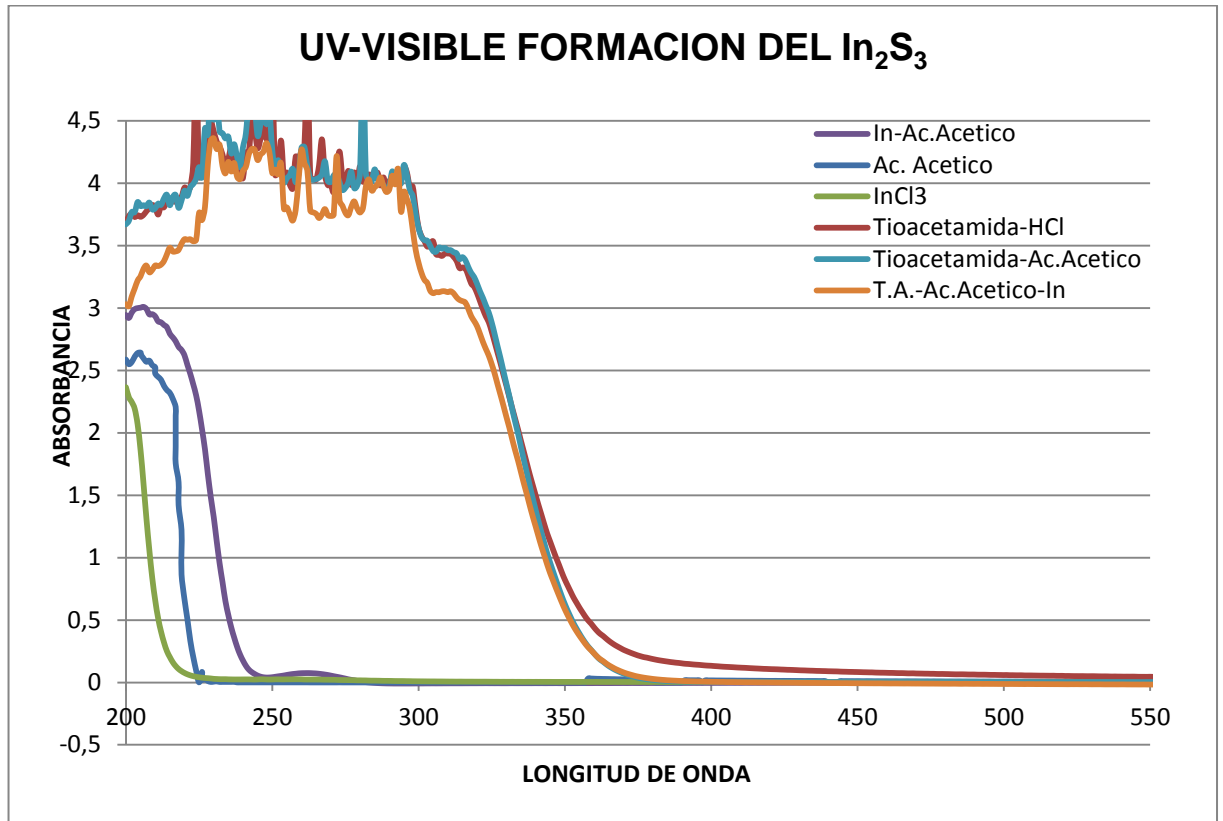
Después de agregar la tioacetamida a la solución, nuevamente se obtuvieron espectros UV-VIS, donde se observa un desplazamiento de la banda así la derecha (línea celeste  $\lambda = 361\text{nm}$ , ilustración 19) esto debido a la presencia de protones del ácido acético y la hidrólisis del ion  $\text{In}^{3+}$  así favoreciendo a la descomposición de la tioacetamida en un medio ácido.

Para corroborar esta hipótesis se realizó el espectro de UV – Vis de la tioacetamida - ácido clorhídrico, se observa un desplazamiento de la banda hacia la derecha (línea Rojo  $\lambda = 370\text{nm}$ , ilustración 19) igual que el espectro tioacetamida – Ac. Acético, por lo cual es consistente la descomposición de la tioacetamida permitiendo así la formación de iones sulfuro  $\text{S}^{2-}$  (Reacción 3, ilustración 19 mecanismo de descomposición de la tioacetamida), esto debido a que la solución se hace más ácida, por las diferentes especies formadas en la solución: a) por los protones del ácido acético, b) por la hidrólisis del metal indio, así formando un catalizador ácido donde van favoreciendo la formación de protones durante la reacción química.



**Ilustración 19.** Espectro UV-Vis, formación de la hidrolisis del  $\text{In}_2\text{S}_3$

Después de terminar la reacción a un tiempo de 72hrs se observa que la solución se torna de un color naranja y partículas en suspensión, donde se obtiene el espectro de UV- Vis de la solución coloreada se puede observar un ensanchamiento de la banda hacia la derecha (línea naranja  $\lambda = 358\text{nm}$ , ilustración 20), esto debido a la formación del  $\text{In}_2\text{S}_3$  esta reacción ocurre lentamente dado que el indio esta acomplejado por ligantes acetato, este material se formara dando inicialmente un frente ataque del ion sulfuro, al metal indio esto dependerá de la concentración molar del azufre. La formación de mayor concentración de iones azufre, y el medio acido de la solución favorece los posteriores ataques de estos, así de esa manera obtendremos el sulfuro de indio (reacción 4).



**Ilustración 20.** Espectro UV-Vis, formación del  $\text{In}_2\text{S}_3$

En consistencia es necesario evaluar a que temperaturas y relaciones molares S/In son óptimas para la formación del  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

### 5.1.2. Caracterización Estructural de las partículas de $\text{In}_2\text{S}_3$

#### 5.1.2.1. Difracción de Rayos X – DRX

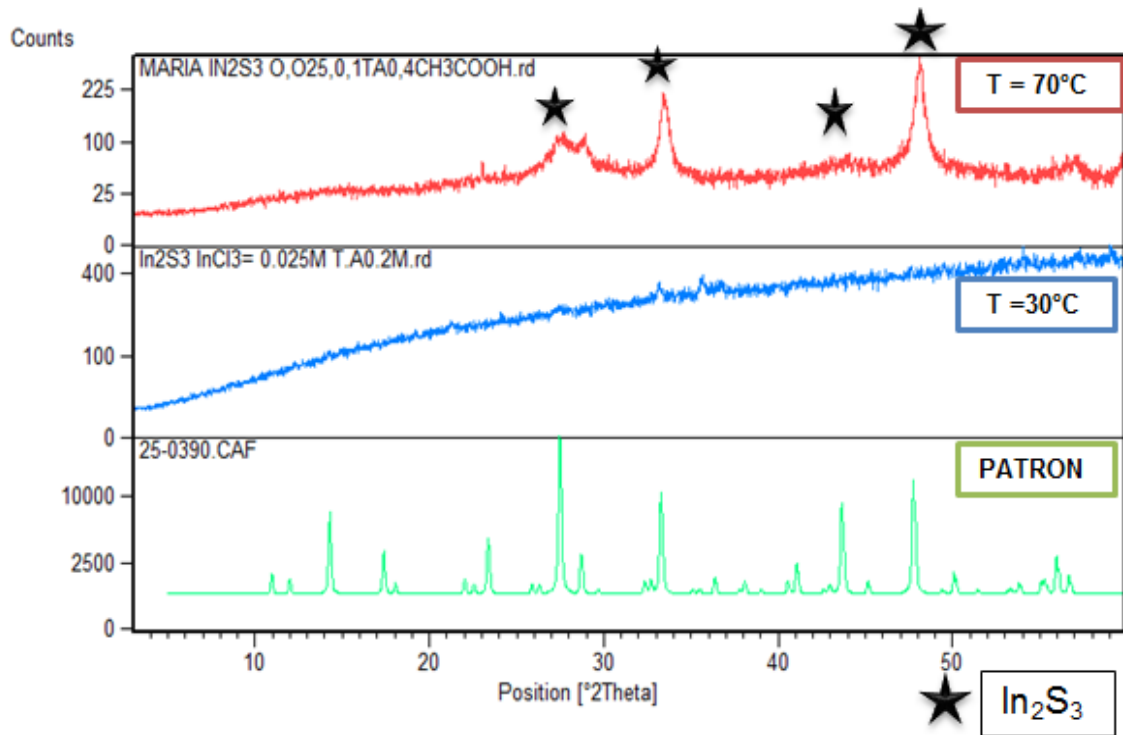
##### ➤ Sistema Temperatura Variable

Realizando el método de síntesis elegido mediante deposición de baño químico (CDB) se obtuvieron láminas delgadas de  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Del precipitado resultante se realizaron estudios de difracción de rayos X.

En la ilustración 21, se presenta el espectro de difracción de rayos X correspondientes a los productos obtenidos de la primera serie variando la temperatura del sistema (tabla 2) en comparación con el patrón (25-0390 CAF). Las señales de DRX de estos materiales muestran que a temperatura de 30°C existe una fase amorfa con muy baja dispersión de microdominios (331°A) de  $\text{In}_2\text{S}_3$ . A diferencia a temperatura de 70°C se observa que existe un incremento de microdominios cristalinos (470°A) (Tabla 4). Esto nos indica que el aumento de temperatura mejora la cristalinidad del material a medida que pasa el tiempo.

<b>Muestras Temperatura</b>	<b>Microdominio cristalino °A</b>
30°C	331
70°C	470

**Tabla 4.** Tamaño promedio de microdominios cristalinos del  $\text{In}_2\text{S}_3$  variando la temperatura



**Ilustración 21.** Espectro de difracción de rayos X, precipitado de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.  
Variando la temperatura del sistema

En función del estudio de la temperatura se identifica que a mayores temperaturas (T=70°C) tienen partículas con mejor crecimiento cristalino. En cambio a menores temperaturas (T=30°C) se encuentra un material con mucho carácter amorfo. Por tanto si se trabaja a bajas temperaturas se debe incrementar el tiempo de reacción para poder obtener materiales con mayor cristalinidad.

➤ **Sistema Relación Molar S/In variable**

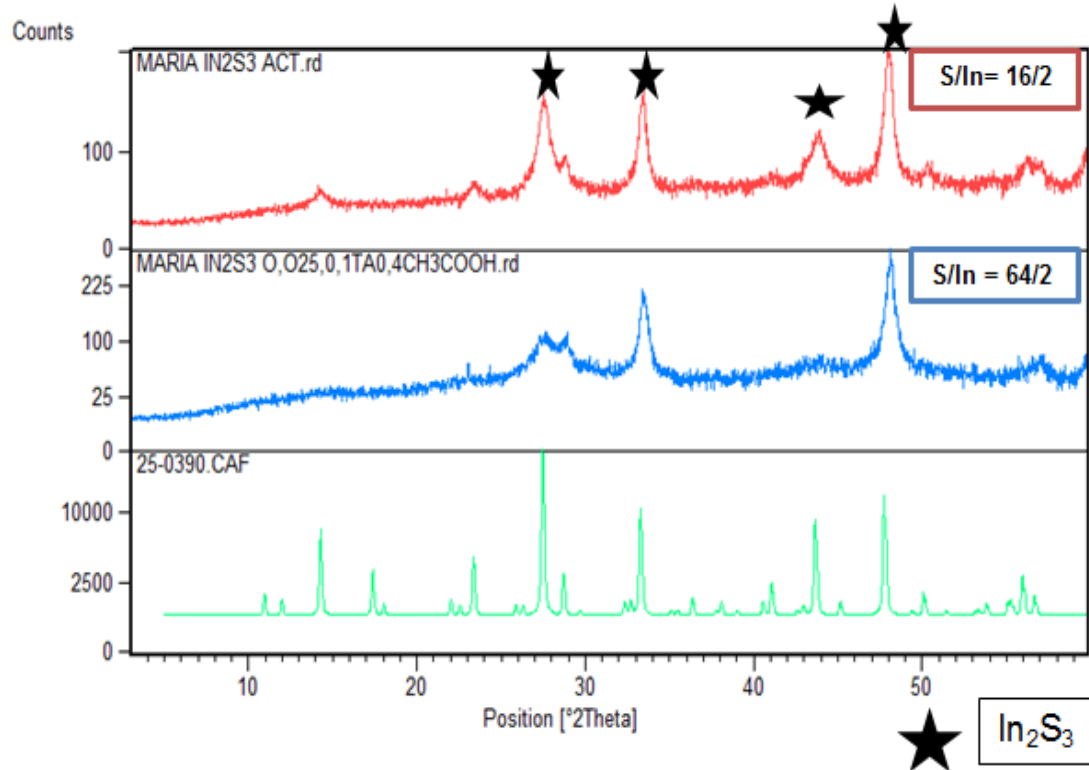
Habiendo determinado la temperatura óptima para la síntesis se obtuvo las pruebas de la segunda serie (tabla 3) tomando como variable a la relación molar S/In.

En la ilustración 22 se muestran los espectros de DRX correspondientes a los productos 16/2 y 64/2 (relación molar S/In) obtenidos del precipitado del  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Donde nos indica que a menor cantidad de azufre relación molar 16/2 favorece un crecimiento en las intensidades de las señales características del sulfuro de indio así teniendo un mayor microdominio cristalino ( $737^\circ\text{A}$ ), pero a mayor relación molar 64/2 mayor cantidad de azufre disminuye el microdominio cristalino ( $470^\circ\text{A}$ ) tabla 4.

Esto nos da a entender que a relaciones molares 16/2 es mejor la velocidad de formación de la lámina delgada  $\text{In}_2\text{S}_3$ , obteniendo un recubrimiento homogéneo en el sustrato, que a relación molar 64/2 mayor cantidad de azufres no es tan homogénea.

Muestra relación S/In	Microdominio cristalino °A
16/2	737
64/2	470

**Tabla 5.** Tamaño promedio de microdominios cristalinos del  $\text{In}_2\text{S}_3$  variando la relación molar S/In



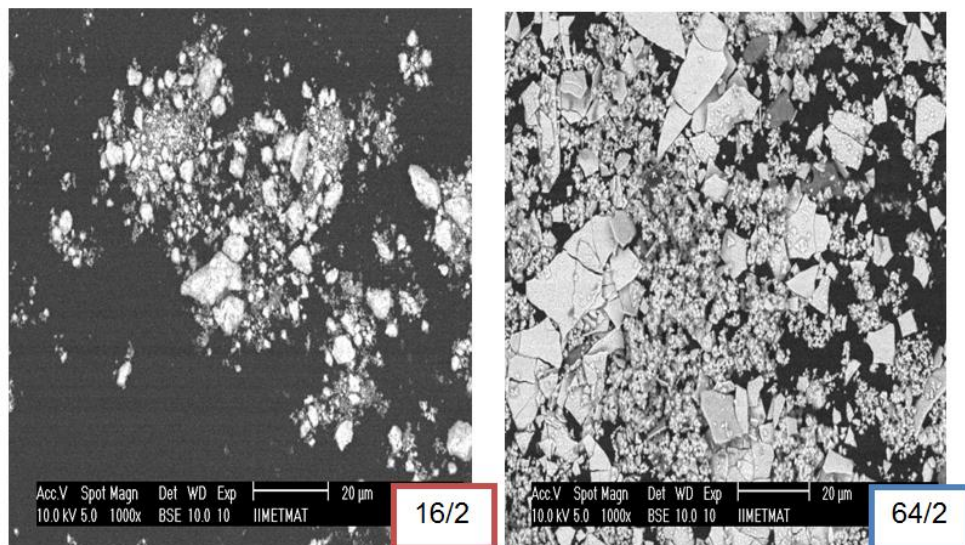
**Ilustración 22.** Espectro de difracción de rayos X, precipitado de  $In_2S_3$ .  
Variando la relación molar S/In

Lo cual sugiere que a mayores temperaturas ( $T=70^\circ C$ ) y a una relación molar 16/2 (menor cantidad de azufre) se identifica la cinética de reacción así favoreciendo la formación de microdominios cristalinos.



### 5.1.2.2. Microscopia electrónica de Barrido

Se realizaron micrografías a los productos obtenidos, no se logra hacer una dispersión adecuada a los polvos ya que estas muestras tienden a aglomerarse muy rápidamente.

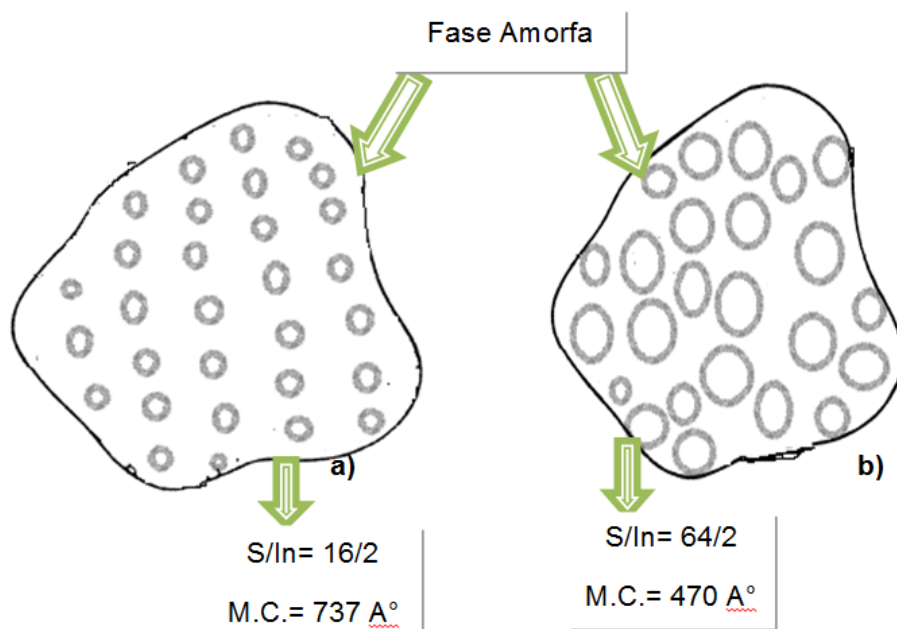


**Ilustración 23.** Imágenes del SEM: relación molar 16/2 y relación molar: 64/2

Si bien en los DRX se observa de que el material a menor relación molar 16/2 presenta mayor cristalinidad pero el tamaño de partícula es menor 0,9 – 4µm (ilustración 23) en comparación a la relación molar 64/2 el tamaño de partícula es mayor 1 - 6µm (ilustración 23).

En consistencia a que a bajas relaciones molares (16/2) y a altas temperaturas ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ ) se favorece un mecanismo de reacción que promueve a la buena cristalinidad del material a velocidades relativamente lentas por la baja concentración del azufre (ilustración 24a), pero en cambio a altas relaciones molares (64/2) la velocidad de reacción incrementa

produciendo partículas mucho más grandes con microdominios más pequeños pero con menor cristalinidad (ilustración 24b).



**Ilustración 24.** a) Partículas más pequeños con mayor microdominio cristalino 737 Å°, b) partículas más grandes con menor microdominio cristalino 470 Å° (material amorfo)

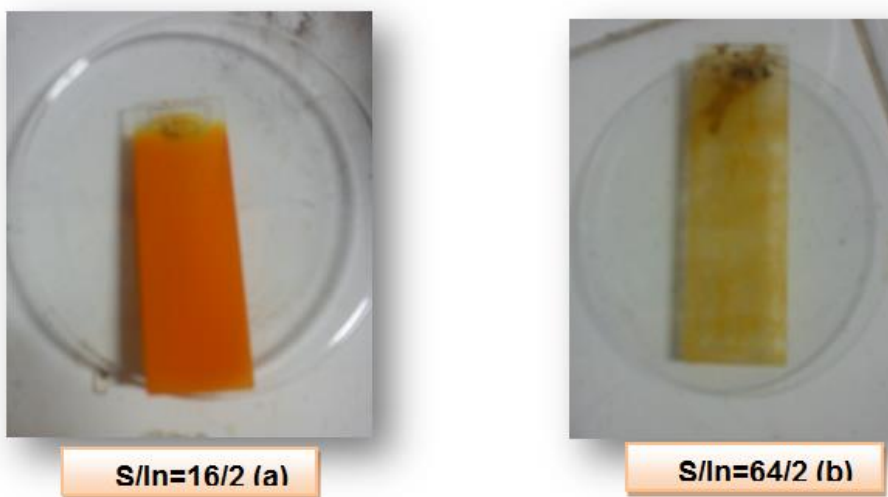
Se concluye que a mayores relaciones molares 64/2 se tiene partículas más grandes con microdominios más pequeños donde la velocidad de reacción es mayor por culpa de la concentración de azufre hay un crecimiento desordenado obteniendo así un material amorfo lo cual no favorece a la cristalinidad.

Pero en cambio a menores relaciones molares 16/2 la velocidad de reacción es menor y si favorece la formación de la cristalinidad, a temperaturas de 70°C y a un tiempo constante de 72hrs.

### 5.1.3. Caracterización de la Medición de Resistividad

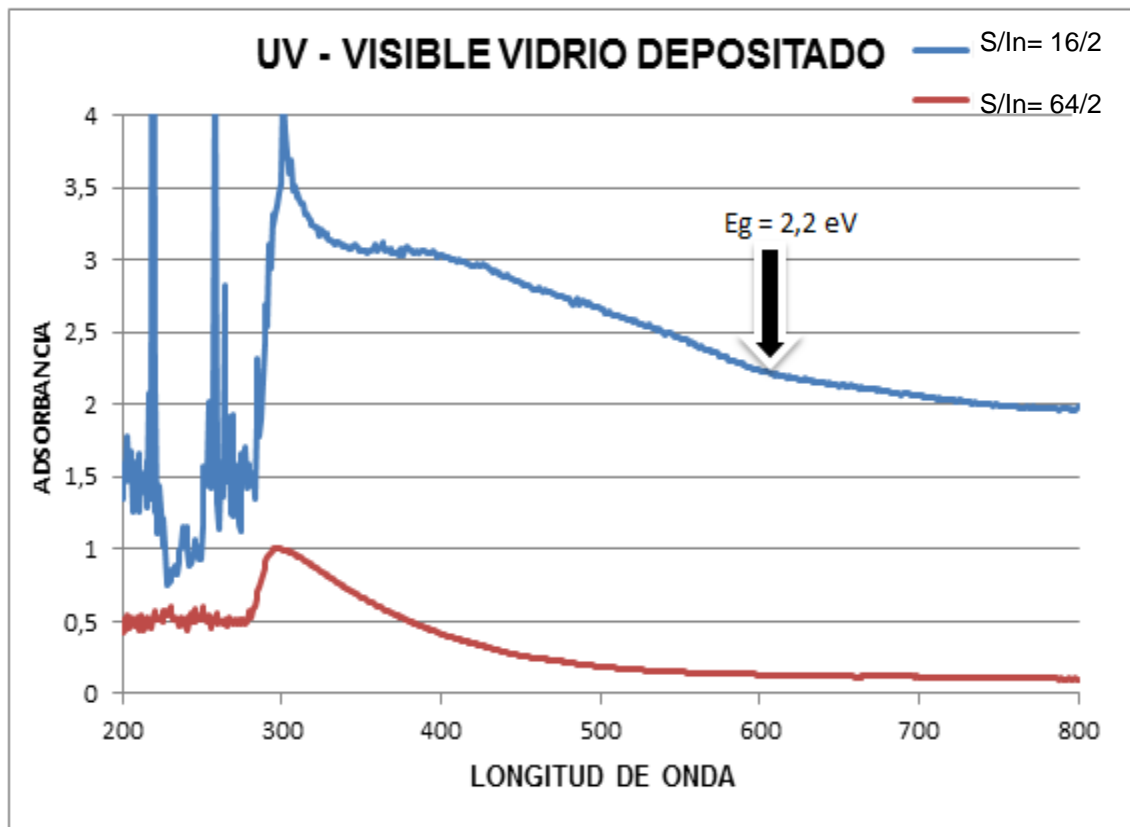
#### 5.1.3.1. Evaluación preliminar de la deposición del material $\text{In}_2\text{S}_3$ en vidrio

En función al proceso de síntesis para el producto obtenido a temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , a tiempo de 72 horas y a una relación molar  $\text{S/In} = 16/2$ , se ha presentado un recubrimiento homogéneo como se observa en la ilustración 25 a), caso contrario a mayor relación molar de  $\text{S/In} = 64/2$  se observa que no hay un recubrimiento homogéneo así mismo no hay una buena adherencia al vidrio ver la ilustración 25 b). Esto es consistente con el hecho de que hay una mayor velocidad de deposición de la concentración de azufre que es inadecuada para la deposición de la capa delgada.



**Ilustración 25.** a) Deposición del  $\text{In}_2\text{S}_3$  en lámina de vidrio a una relación molar 16/2, b) Deposición del  $\text{In}_2\text{S}_3$  en la lámina de vidrio con relación molar 64/2

En consistencia a esto se realizó el espectro de UV – Visible del material depositado sobre los sustratos (láminas de vidrio), se observa que a la muestra con relación molar 16/2 a una temperatura de 70°C presenta una banda característica con mayor intensidad y cercano a una longitud de onda del visible ver la ilustración 26 (línea Azul  $\lambda=587\text{nm}$ ) esto indica que la formación del  $\text{In}_2\text{S}_3$  es favorecida, ya que la absorción de este material debido a su banda gap ( $E_g$ ) se encuentra en 2,2 eV a una longitud de onda de 587nm. En comparación a la relación molar 64/2 ver ilustración 26 (línea Roja) se observa una absorción menor al rango de la banda gap.



**Ilustración 26.** Espectros UV-VIS productos depositados sobre vidrio.

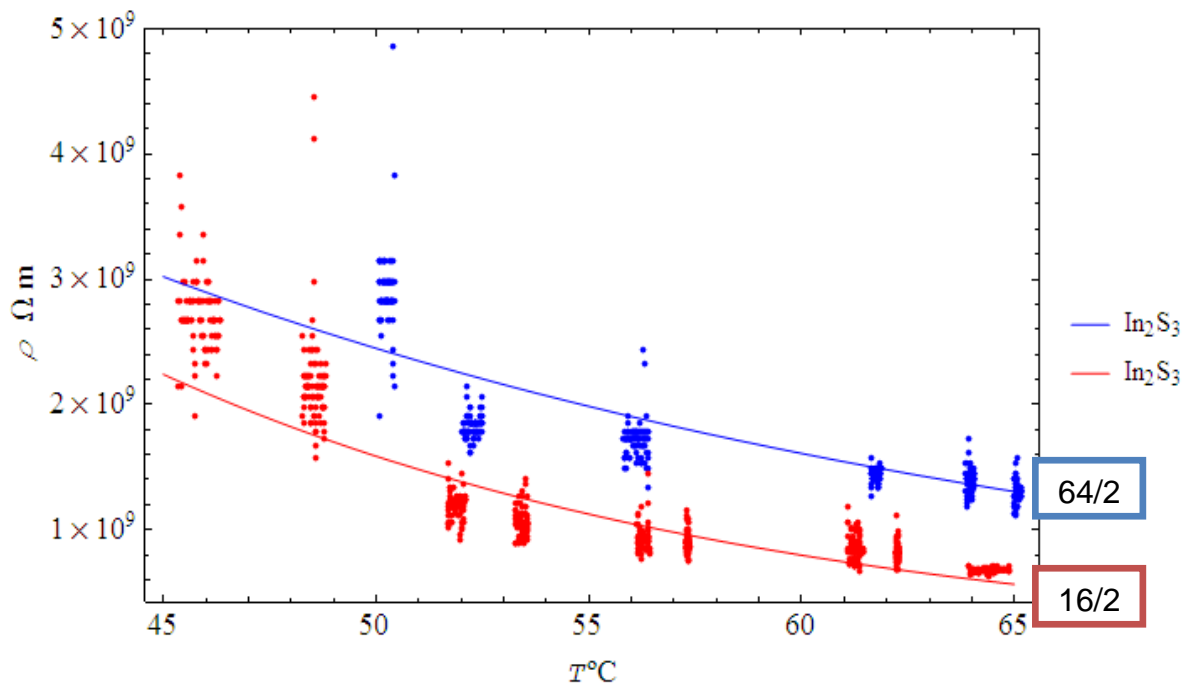
Esto en consistencia de que los materiales depositados a una temperatura de 70°C y con una relación molar 16/2 a un tiempo de 72 horas presenta mayor cristalinidad mejorando su banda gap obteniendo en el rango previsto, caso que con la relación molar de 64/2 no ocurre.

### **5.1.3.2. Caracterización de la propiedad eléctrica**

Con el fin de conocer las propiedades eléctricas de los materiales sintetizados se realizaron medidas directas, estas permiten medir la resistividad del sistema en función de la temperatura. En la ilustración 16 se muestra el sistema que se armó para medir la resistividad de los materiales.

Entonces, como la resistividad es inversa a la conductividad, para materiales semiconductores se debe tener alta resistividad a bajas temperaturas y esta debe disminuir a medida que aumenta la temperatura. Dado que la resistividad se encuentra entre  $1 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$  y  $1 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$  (Ilustración 2.) en un material semiconductor.

Para las muestras obtenidas se realizaron las pruebas de resistividad correspondientes.



**Ilustración 27.** Resistividad en función de la temperatura: relación molar 16/2 y relación molar. 64/2

En la muestra con relación molar de 16/2 (línea Roja, ilustración 27) la cristalinidad del material es mayor en consistente a la caracterización estructural mostrando mejores propiedades de semiconductor, donde la disminución de la resistividad es muy notoria a medida que aumenta la temperatura, eso lo convierte en un semiconductor.

Pero en cambio a relación molar de 64/2 (línea Azul, ilustración 27) la cristalinidad es menor en consistente a la caracterización estructural, donde la resistividad va aumentando a medida que la temperatura aumenta. Pero esta disminución no es muy notoria, por lo cual este material también tiene propiedades de semiconductor.

Así mismo puede destacar que a una temperatura de  $70^{\circ}C$  y a una relación molar de 16/2 se comporta como un material semiconductor donde presenta



una consistencia con la banda gap obtenido en la deposición de capa delgada lo cual es consistente por el hecho de que el material depositado en el sustrato de vidrio presenta mayor propiedad semiconductor y mayor rugosidad lo cual tiene una gran potencialidad de ser aplicada como capa delgada en un material semiconductor.

En consistencia a los espectros UV – Visibles y a la evolución del depositado del sustrato de vidrio se podría considerar que la propiedad semiconductor es consistente con el material depositado y especialmente el mejor comportamiento que presenta con mejor homogeneidad y con una banda gap de 2,2eV identificada por UV- Visible.







# **CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 6.1. CONCLUSIONES

Se ha realizado la síntesis de  $\text{In}_2\text{S}_3$  depositado sobre vidrio utilizando el método de deposición por baño químico (CBD), se realiza la estandarización del mismo en función de la temperatura ( $30^\circ\text{C}$  y  $70^\circ\text{C}$ ) y la variación de la relación molar  $\text{S/In} = 16/2$  y  $64/2$  sabiendo así la velocidad de descomposición de la tioacetamida ( $\text{S}^2$ ). De las síntesis realizadas, la síntesis con mejores resultados obtenidos es la realizada a la temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , y a la relación molar de  $16/2$  en un tiempo de 72hrs.

Seguidamente se ha realizado la caracterización del proceso de formación del  $\text{In}_2\text{S}_3$  por UV-Visible, la formación de complejos  $\text{In/acetato}$  y la hidrólisis de la tioacetamida en las diferentes etapas de la reacción permiten obtener los productos con las características deseadas.

Posteriormente se ha realizado la caracterización estructural al material óptimo desarrollado en este caso a la relación molar  $16/2$  y a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , por la técnica de Difracción de rayos DRX en donde se observa que tiene buena cristalinidad con un microdominio cristalino de  $737 \text{ \AA}$ , el cual es mayor a diferencia de la relación molar  $64/2$ . Las pruebas de SEM realizadas en este material demuestran que tiene un tamaño promedio de partícula en el orden de  $0,9 - 4 \mu\text{m}$  donde la velocidad de reacción es menor y si favorece la formación de la cristalinidad pero en cambio a mayores relaciones molares  $64/2$  se tiene partículas más grandes con microdominios más pequeños donde la velocidad de reacción es mayor por culpa de la concentración de azufre hay un crecimiento desordenado obteniendo así un material amorfo lo cual no favorece a la cristalinidad.

Se ha identifica la caracterización en las láminas de vidrio a la síntesis realizada a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , a tiempo de 72 horas y a una relación molar  $\text{S/In} = 16/2$ , ha presentado un recubrimiento homogéneo y con una

buena adherencia al vidrio pero a mayores relaciones molares no existe un buen recubrimiento esto debido a que hay una mayor velocidad de deposición de la concentración de azufre que es inadecuada para la deposición de la capa delgada. Por otro lado, por espectroscopia UV-Visible se observa que el material tiene mejor absorción a una longitud de onda de 587nm lo cual nos indica que su banda gap ( $E_g$ ) se encuentra en un valor de 2,2eV que va en consistencia con artículos referenciales.

El producto caracterizado a una temperatura de 70°C y a una relación molar 16/2, presenta un comportamiento de material semiconductor característico (observada en la caracterización eléctrica), donde se observa una adecuada disminución de su resistividad a medida que aumenta la temperatura, a diferencia de los otros materiales obtenidos en condiciones no óptimas.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante mecanismos de reacción analizados y por los métodos de caracterización de DRX, SEM, UV – Visible se ha logrado obtener un buen depositado con  $In_2S_3$  sobre vidrio a una temperatura de 70°C, con una relación molar S/In= 16/2 y a un tiempo de 72hrs con un mayor microdominio cristalino, mejor homogeneidad en la deposición del sustrato y con buenas propiedades de semiconductor. Donde estos materiales podrían ser potencia en aplicaciones de Sistemas Fotovoltaicos, Baterías de Ion Litio y Fotocatálisis.

Finalmente podemos concluir que de esta forma se ha cumplido con el objetivo del trabajo.

## 6.2. RECOMENDACIONES

La temperatura durante la síntesis es una variable importante, pero se debe considerar que si esta es muy baja, el tiempo de deposición deberá ser mayor si se quiere obtener materiales cristalinos. Por tanto, se sugiere que en futuros trabajos se desarrolle un proceso térmico para mejorar la

cristalinidad del material. Ya que se ha visto que con el proceso de síntesis realizado se puede obtener el material deseado.

Es necesario desarrollar un método de caracterización eléctrica para láminas delgadas, para determinar la conductividad de los productos depositados sobre vidrio, ya que se ha visto que el método directo no es un método eficiente para láminas muy delgadas. Para de esta forma determinar las variaciones eléctricas que tiene el material como polvo y como lamina delgada.





# **CAPITULO 7.**

# **REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

## 7.1. REFERENCIAS BIBLOGRAFICAS

1. Ahlfeld, S. R. (2009). *"Los Minerales de Bolivia y sus Parajas" TOMOI*. Santa Cruz de la Sierra - Bolivia : Santa Cruz: Andres Manso N° 240.
2. Asenjo, C. C. (2007). "Indium sulfide buffer layers deposited by dry and wet methods". *Thin Solid Films* 515, 6041–6044.
3. Balderrama, M. F. (2013). "Recuperación indio en Bolivia" Metalurgia – FNI – UTO,. *I Congreso Boliviano de Energías Renovables*, (pág. 11 al 15 de noviembre). La Paz – Bolivia.
4. Begoña Zamorano, A. M. (2007). "Estudio mediante microbalanza de cristal de cuarzo del crecimiento en disolución acuosa de láminas delgadas semiconductoras".
5. Granada, V. H. (2010). *"PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE ZnO SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO POR LA TÉCNICA DE BAÑO QUÍMICO"*. Colombia.
6. Guido, D. T. (2001). *"Los Semiconductores y sus Aplicaciones"*. Santiago, Chile .
7. Heit, M. A. (12 de julio de 2010). *www.miningcons.com* . Recuperado el 9 de abril de 2014, de <http://boliviaminera.blogspot.com/2010/07/mineria-y-desarrollo-en-bolivia-la.html>
8. Higalgo, A. A. (2006). *Evaluacion de un metodo por esprectroscopia UV-VIS para la deteccion de contaminates organicos en agua*. Guatemala.
9. Hiroyasu Murakami, S. I. (2013). "Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-

second LA-ICPMS study". *Geological Survey of Japan, AIST, Central 7, Tsukuba 305-8567, Japan.*

10. J.F. Trigo, B. A. (2008). Optical characterization of  $\text{In}_2\text{S}_3$  solar cell buffer layers grown by chemical bath and physical Vapor deposition. *Solar Energy Materials & Solar Cells 92*, 1145– 1148.

11. Lozada, W. A. (2011). "*Desarrollo de materiales fotovoltaicos usados como ventana óptica en celdas solares*". a bogotá, Colombia.

12. M.G. Sandoval-Paz, M. S.-L.-J.-A.-B. (2005). " Structural and optical studies on thermal- Annealed  $\text{In}_2\text{S}_3$  films prepared by chemical bath deposition technique". *Thin Solid Films 472* , 5 – 10.

13. Matthew Zervos, P. P. (2010). "High yield–low Temperature growth of indium sulphide nanowires via chemical vapor Deposition". *Journal of Crystal Growth 312* , 656–661.

14. McKelvey, J. P. (1966). *Solid State and Semiconductor Physics*. New York: HARPER-ROW.

15. Mendez, M. d. (2008). "*Sintesis de polimeros conductores obtenidos a partir de dimeros de anilina*". Alicante.

16. Min-Quan Yang, B. W.-J. (2013). "La mejora de la visible fotoactividad luz de  $\text{In}_2\text{S}_3$ -grafeno nanocompuestos a través de una simple superficie de carga modificación enfoque". *State Key Laboratory Breeding Base of Photocatalysis, College of Chemistr*, 10549 - 10558.

17. Shadai, L. L. (junio, 2011). "*Formación de  $\text{CuInS}_2$  a partir de multicapas de  $\text{In}_2\text{S}_3$   $\text{CuS}$  como absorbedor en celdas solares especialidad en química de los materiales*". UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON.



18. Soltan Nayereh i, E. S. (2012). "Visible la degradación inducida por la luz de azul de metileno en presencia de fotocatalíticos ZnS y CdS nanopartículas. *Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Putra Malaysia*, 12242-12258.
19. Uson. (1992). Estudio de la Deposición de Baño Químico DBQ de una Película Delgada de  $\text{In}_2\text{S}_3$  sobre un sustrato Flexible (polietilenoftalato) utilizando la espectroscopía. *Uson*, capítulo 3.pág web: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/19992/Capitulo3.pdf>
20. Warriar T. T., Anita R. (2009). "Structural and Optical Properties of Indium Sulfide Thin Films Prepared by Silar Technique". *The Open Condensed Matter Physics Journal* 2009, 9-14.
21. Xia Yang, C. Y.-B.-S. (2013). "Síntesis en un solo recipiente de grafeno/ $\text{In}_2\text{S}_3$  compuestos de nanopartículas para la batería de iones de litio recargable estable". *CrystEngComm*, 6578-6584.
22. Xu Meng, Y. L. (2011). "Fabrication and characterization of indium sulfide thin films deposited on SAMs modified substrates surfaces by chemical bath deposition". *State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000, China*, 651-656.
23. Yahmadi, B. (2005). Structural analysis of indium sulphide thin films elaborated by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 201 - 207.
24. <http://www.vebidoo.es/reinhard+falk+mayer#WeblinkContainer> página web Empresa Falk Ecoenergía