



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
Posgrado en Materiales Poliméricos

**SÍNTESIS DE SUSTRATOS POLIMÉRICOS PARA
EL DEPÓSITO DE ZnS PARA SU APLICACIÓN EN
CELDA SOLARES DE PELÍCULA DELGADA**

Tesis que presenta

M.C. JOSÉ ANTONIO TEC SÁNCHEZ

En opción al título de:

**DOCTOR EN CIENCIAS EN
MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán. Febrero 2019

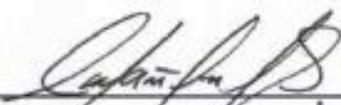
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis del **M.C. José Antonio Tec Sánchez** titulado **"Síntesis de sustratos poliméricos para el depósito de ZnS para su aplicación en celdas solares de película delgada"** fue realizado en la Unidad de Materiales, en la línea de Materiales para Aplicaciones Especializadas, en el Laboratorio de Química Macromolecular del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el laboratorio de Microscopía del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN bajo la dirección del Dr. **Juan Valerio Cauich Rodríguez** y del Dr. **Andrés Iván Oliva Arias**, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dra. Clelia De la Peña Seaman
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 24 de enero de 2019

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma: _____



Nombre: José Antonio Tec Sánchez

DEDICATORIA

A Dios, por darme la vida y la Fe para seguir su camino.

*A mi esposa Katya, por acompañarme, darme fortaleza y creer
mí. Te amo.*

*A mis hijos Héctor Antonio y José Alberto, quienes con un beso
siempre alegran mis días y son mi gran motivación en la vida.*

Los amo.

*También dedico este trabajo a mis padres María Antonia y José
Luis (†), por guiarme y siempre confiar en mí.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado para la realización de mis estudios de doctorado en ciencias en materiales poliméricos, mediante la beca 378338. También agradezco por el financiamiento otorgado mediante los proyectos 1360 Fronteras de la ciencia, 248378 Atención a problemas nacionales y 268595 equipo Raman.

También agradezco al Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) y al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) Unidad Mérida, por el apoyo otorgado para la realización de las síntesis y caracterizaciones de materiales de este proyecto.

Agradezco también a mi director de tesis el Dr. Juan Valerio Cauich Rodríguez, por la confianza y el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

Mis agradecimientos para mi codirector el Dr. Andrés Iván Oliva Arias, por su apoyo, asesoría y consejos que desde hace muchos años han sido un baluarte para mi formación académica.

Agradezco de manera muy especial al Dr. José Luis Santiago García (†), que durante la realización de este proyecto siempre me ofreció su apoyo, asesoría y amistad. Gracias Doc.

Mis agradecimientos al Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, por su asesoría y apoyo al permitirme trabajar en el laboratorio de Membranas del CICY.

Mis agradecimientos al Dr. José Manuel Pérez Francisco del Instituto Tecnológico Superior de Coatzacoalcos por su asesoría técnica.

También agradezco al Dr. José Manuel Cervantes Uc, al Dr. Rodrigo Tarkus Patiño Díaz y a la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán por sus aportaciones a mi trabajo y por ser miembros de mi comité sinodal.

Agradezco a la Dra. Rita del Rosario Sulub Sulub por su apoyo y asesoría técnica en el laboratorio de membranas.

A la Q.I. Rossana Faride Vargas Coronado por su colaboración y apoyo en el laboratorio de química macromolecular y en las mediciones de FTIR, Raman y ATG.

A la M.C. María Isabel Loría Bastarrachea por su apoyo en las mediciones de DSC.

Al I.I.M. José Emilio Corona Hernández y al M.C. Edgar Mauricio Romero López del laboratorio de microscopía del CINVESTAV por su colaboración en las mediciones mecánicas y de AFM.

Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales del CINVESTAV por su colaboración en las mediciones de RMN y SEM-EDS.

Un especial reconocimiento para mis compañeros del laboratorio de química macromolecular del posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos: Dr. Fernando Aguilar Pérez, M.I.S. David Aguilar Pérez, M.F. Marcos Bonilla Hernández, M.I.S. Martha Chuc Gamboa, M.C. Omar Castillo Cruz y M.C. Guido Zapata Catzin. Gracias por su apoyo y amistad.

A toda mi familia, en especial a mis hermanas y suegros, por brindarme su apoyo y estar siempre a mi lado.

Finalmente, agradezco a Dios por darme tantas bendiciones a lo largo de toda mi vida, porque todo lo que soy, se lo debo a Él.

INDICE DE CONTENIDO

INDICE DE CONTENIDO	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABLAS	xi
RESUMEN.....	xii
ABSTRACT	xiv
INTRODUCCIÓN.....	1
HIPÓTESIS	5
OBJETIVO GENERAL	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	6
1.1 Celdas solares de capa delgada.....	6
1.2 Celdas solares flexibles de base polimérica.....	7
1.3 El Sulfuro de zinc.....	12
1.4 Depósito por baño químico	14
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	16
2.1 Preparación de sustratos de quitosano con y sin agente entrecruzante.....	16
2.2 Síntesis de las dos co-poliámidas aromáticas DHTH y DDTD.	17
2.2.1 Síntesis de 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -anhídrido succínico (DASA).	17
2.2.2 Síntesis del ácido 5-[9,10-dihidro-9,10 etanoantraceno-11,12-dicarboximida] isoftálico (DEAIA).	17
2.2.3 Síntesis de la co-poliámidas aromática DHTH.	18
2.2.4 Síntesis de la co-poliámidas aromática DDTD.	19
2.3 Preparación de películas con las dos co-poliámidas aromáticas DHTH y DDTD.....	21

2.4	Depósito de ZnS sobre sustratos de co-poliámidas por la técnica de baño químico.	22
2.5	Depósito de ZnS sobre co-poliámidas mediante pulverización catódica asistida por radio frecuencia y campo magnético (RF magnetron sputtering).....	23
2.6	Caracterización de las películas de quitosano sin recubrimiento	24
2.7	Caracterización de las co-poliámidas aromáticas sin recubrimiento	26
2.8	Caracterización de las películas de ZnS sobre sustratos poliméricos	27
CAPÍTULO 3. RESULTADOS.....		28
3.1	Propiedades de las películas de Quitosano	28
3.1.1	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	28
3.1.2	Difracción de rayos x.....	30
3.1.3	Titulación ácido-base para grupos amino libres.....	31
3.1.4	Análisis termogravimétrico	32
3.1.5	Morfología superficial AFM.....	34
3.1.6	Análisis de absorción óptica del quitosano	35
3.2	Propiedades de películas a base de Co-poliámidas aromáticas	36
3.2.1	Viscosidad inherente	36
3.2.2	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía RAMAN	36
3.2.3	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear H-RMN.....	40
3.2.4	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (ATG)	42
3.2.5	Difracción de rayos X	44
3.2.6	Morfología superficial AFM.....	45
3.2.7	Propiedades mecánicas de las películas de co-poliámidas	46
3.2.8	Transmitancia óptica de las películas de co-poliámidas aromáticas	48
3.3	Síntesis de ZnS sobre sustratos poliméricos	49
3.3.1	El depósito por baño químico	51

3.3.1.1	Caracterización óptica.....	51
3.3.1.2	Caracterización de películas de ZnS mediante SEM y EDS.	53
3.3.1.3	Estructura cristalina.....	55
3.3.2	Depósito por RF magnetron sputtering.....	57
3.3.2.1	Caracterización óptica.....	57
3.3.2.2	Caracterización de películas de ZnS mediante SEM y EDS.	58
3.3.2.3	Estructura cristalina.....	59
4.	CONCLUSIONES	61
5.	REFERENCIAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Celda solar de capa delgada policristalina (NREL [National Renewable Energy Laboratory]).	2
Figura 1.1 Composición de una celda solar de capa delgada .	7
Figura 1.2 Estructura química del: (a) KAPTON® y (b) UPILEX®.	8
Figura 1.3 Estructura química del poli(etilentereftalato).	9
Figura 1.4 Espectro de transmitancia de KAPTON y UPILEX® en el intervalo de longitud de onda de 400 a 800 nm para una celda CdS/CdTe [28].	9
Figura 1.5 Película flexible de UPILEX® con una base de CdTe y una capa de contacto de Cu de 2 μm .	10
Figura 1.6 Estructura molecular del quitosano totalmente desacetilado.	11
Figura 1.7 Esquemas de las estructuras cristalinas que puede adoptar el ZnS. a) zinc-blenda y b) wurtzita.	14
Figura 1.8 Ilustración del sistema experimental para el depósito de ZnS por baño químico CBD.	15
Figura 2.1 Esquema de síntesis del diácido DEAIA.	158
Figura 2.2 Esquema de síntesis la co-poliámid DHTH.	159
Figura 2.3 Esquema de síntesis de la co-poliámid DDTD.	21
Figura 2.4 Capas de ZnS depositadas en los sustratos poliméricos y los portamuestras utilizados.	23
Figura 2.5 Esquema del sistema de baño químico de ZnS .	23
Figura 2.6 Equipo utilizado para el depósito por RF magnetron sputtering. La coloración púrpura que se observa es debido al plasma obtenido por el gas argón.	24
Figura 3.1 Película de quitosano (a) y con 15 horas de entrecruzamiento (b).	28
Figura 3.2 Espectros de FTIR de películas de quitosano entrecruzado con glutaraldehído.	29
Figura 3.3 Esquema de entrecruzamiento de quitosano con glutaraldehído.	30
Figura 3.4 Espectro de difracción de rayos X de quitosano entrecruzado con glutaraldehído.	31
Figura 3.5 Curvas de titulación ácido-base de quitosano.	32
Figura 3.6 Curvas de ATG de quitosano puro.	33
Figura 3.7 Curvas de ATG de quitosano entrecruzado (15 h).	34

Figura 3.8 Imagen 3D-AFM de quitosano.....	34
Figura 3.9 Espectro de absorción de quitosano sin entrecruzar.....	35
Figura 3.10 Espectro de absorción de quitosano entrecruzado con glutaraldehído.....	36
Figura 3.11 Espectro FTIR de las co-poliámidas DHTH y DDTD.....	38
Figura 3.12 Espectro Raman de las co-poliámidas DHTH y DDTD.....	34
Figura 3.13 Espectro 1H-RMN de las co-poliámidas aromáticas: a) DHTH y b) DDTD.....	41
Figura 3.14 Termograma DSC de las co-poliámidas aromáticas DHTH y DDTD.....	42
Figura 3.15 ATG de las co-poliámidas DHTH y DDTD.....	43
Figura 3.16 Patrones de difracción de rayos X de las co-poliámidas aromáticas.....	45
Figura 3.17 Imágenes 3D-AFM de las co-poliámidas: a) DHTH y b) DDTD.....	46
Figura 3.18 Curva de esfuerzo-deformación de las películas de co-poliámidas.....	47
Figura 3.19 Película de co-poliámida DDTD flexible y transparente.....	48
Figura 3.20 Espectro de transmitancia óptica de las películas de co-poliámidas.....	49
Figura 3.21 Espectro de transmitancia óptica de las co-poliámidas, el quitosano, Kapton y vidrio como materiales de referencia.....	50
Figura 3.22 Espectro de absorbancia de ZnS depositado por CBD sobre DHTH.....	52
Figura 3.23 Espectro de absorbancia de ZnS depositado por CBD sobre DDTD.....	53
Figura 3.24 Imagen de SEM y EDS de la co-poliámida DHTH.....	54
Figura 3.25 Imagen de SEM y EDS del ZnS depositado por CBD sobre la co-poliámida DHTH.....	54
Figura 3.26 Imagen de SEM y EDS de la co-poliámida DDTD.....	55
Figura 3.27 Imagen de SEM y EDS del ZnS depositado por CBD sobre la co-poliámida DDTD.....	55
Figura 3.28 Difractogramas de ZnS depositado por CBD sobre DHTH.....	56
Figura 3.29 Difractogramas de ZnS depositado por CBD sobre DDTD.....	57
Figura 3.30 Espectro de absorción de ZnS depositado sobre quitosano.....	58
Figura 3.31 Imagen de SEM y análisis EDS del quitosano.....	59
Figura 3.32 Imagen de SEM y análisis EDS de ZnS depositado por RF sputtering sobre el sustrato de quitosano.....	59
Figura 3.33 Difractograma de ZnS depositado por RF magnetron sputtering sobre quitosano.....	60

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Selección de procesos CIGS estadounidenses y europeos sobre sustratos flexible	3
Tabla 3.1 Propiedades mecánicas de las películas de las co-poliámidas aromáticas	48
Tabla 3.2 Propiedades ópticas de las películas de las co-poliámidas aromáticas	51

RESUMEN

Uno de los retos que se enfrentan en la actualidad para llegar a la implementación de la tecnología de celdas solares de película delgada, es el tener celdas solares con altas eficiencias, compactas, resistentes, de bajo costo y que sean versátiles para poder ser utilizadas en diversas orientaciones o geometrías. La capa buffer es una parte importante para poder llegar a obtener celdas solares de película delgada con las características deseables, esta se encuentra compuesta por un semiconductor (ZnS, CdS, ZnSe, etc.) y un sustrato sobre el que se deposita el semiconductor. El sustrato comúnmente utilizado y con el cual se han obtenido las mejores eficiencias en las celdas, es el vidrio, sin embargo, recientemente se busca sustituirse con polímeros ya que estos poseen buena flexibilidad mecánica, estabilidad térmica y gran transparencia óptica, además de su buena adhesión sobre su superficie.

En este proyecto se trabajó con la síntesis del semiconductor sulfuro de zinc (ZnS) y el depósito de este sobre co-poliámidas mediante la técnica de baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) y pulverización catódica asistida por radio frecuencia y campo magnético (RF magnetron sputtering) sobre quitosano.

Las co-poliámidas aromáticas (DHTH y DDTD) se sintetizaron combinando dos monómeros diácidos que contienen grupos colgantes voluminosos, ácido 5-[9,10-dihidro-9,10-etanoantraceno-11,12-dicarboximida] isoftálico (DEAIA) y ácido 5-tert-butilisoftálico (TERT), con 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) dianilina (HFA), o 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina (Dureno), por policondensación directa y su estructura fue verificada mediante FTIR, Raman y H-RMN. Estas co-poliámidas amorfas (verificado mediante DRX), presentaron alta estabilidad térmica ya que tuvieron una alta temperatura de transición vítrea (317°C y 329°C, para DHTH y DDTD, respectivamente) y dos temperaturas de descomposición $T_{d1}=380-400^{\circ}\text{C}$ y $T_{d2}=578^{\circ}\text{C}$ (DHTH) y 574°C (DDTD). Del mismo modo, presentaron adecuados módulos de tensión para este tipo de materiales (4.3 ± 0.9 GPa, DHTH y 4.1 ± 1.1 GPa, DDTD).

El microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) mostró la presencia de Zn y S, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se observó un aumento en la rugosidad de la superficie

después del depósito de ZnS. La naturaleza cristalina de los depósitos determinada mediante difracción de rayos X correspondió a zinc blenda.

Con las metodologías seleccionadas, se demostró que mediante CBD se logró el depósito de ZnS en las co-poliámidas, mientras que RF magnetron sputtering resultó una técnica más adecuada para el depósito sobre quitosano. Sin embargo, aún se deben mejorar las condiciones de los depósitos para poder aplicarlos a celdas solares de película delgada.

ABSTRACT

One of the challenges faced today to reach the implementation of thin film solar cell technology is having solar cells with high efficiency, compact, durable, inexpensive and versatile to use in various orientations or geometries. The buffer layer is important part in order to obtain thin film solar cells with desirable properties. This is composed by a semiconductor (ZnS, CdS, ZnSe, etc.) and a substrate on which the semiconductor is deposited. The substrate commonly used where the best efficiencies have been obtained in the cells, is glass, however, in last years it has been replaced with polymers due to their high flexibility, good mechanical, thermal and optical properties in addition to a good adhesion to ZnS.

In this project, the synthesis of the zinc sulfide (ZnS) semiconductor and its deposit on co-polyamides by the technique of chemical bath deposition (CBD) and radio frequency and magnetic field sputtering (RF magnetron sputtering) on chitosan was conducted.

Aromatic co-polyamides (DHTH and DDTD) were synthesized using two diacid monomers containing bulky pendant groups, 5-(9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene-11,12-dicarboximido] isophthalic acid (DEAIA) and 5-tert-butylisophthalic acid (TERT), with 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)dianiline (HFA), or 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamine (Durene), by direct polycondensation. The co-polyamide composition was verified by FTIR, Raman and ^1H NMR spectroscopy. X ray diffraction showed that these co-polyamides are amorphous and showed high glass transition temperature (317°C and 329°C for DHTH and DDTD, respectively) and two high decomposition temperatures $T_{d1}=380\text{-}400^\circ\text{C}$ and $T_{d2}=578^\circ\text{C}$ (DHTH) and 574°C (DDTD). In addition, they presented suitable tensile modulus for this type of materials (4.3 ± 0.9 GPa, DHTH and 4.1 ± 1.1 GPa, DDTD).

Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) microanalysis showed the presence of Zn and S, while scanning electron microscopy (SEM) showed an increase in surface roughness after ZnS deposition by either technique on any polymer. Zinc blend was identified as the main crystalline phase in the ZnS deposit.

Therefore, it was demonstrated that CBD allowed ZnS deposition on two polymeric substrates (co-polyamides) while RF magnetron sputtering is better suited for a natural polymer (chitosan). However, deposition conditions need to be improved before to be applied in thin film solar cells.

INTRODUCCIÓN

La energía solar es una de las fuentes de energía más abundantes, no contaminantes y renovables de nuestro planeta. En este sentido, en las últimas décadas se ha logrado un avance considerable en el desarrollo de nuevas tecnologías para poder aprovechar la electricidad a partir de la radiación solar.

El uso de los polímeros en las tecnologías para la obtención de energía ha logrado un desarrollo acelerado por diversas razones. Algunas de estas razones son económicas, ecológicas y tecnológicas, esto es, de mejor eficiencia [1–4]. Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de grandes números de moléculas mucho más pequeñas. Las pequeñas moléculas que se combinan entre sí para formar moléculas de polímero se denominan monómeros, y las reacciones mediante las cuales se combinan se denominan polimerizaciones. Debido a su naturaleza orgánica e inorgánica, sus posibilidades de manipulación son ilimitadas ya que se puede variar la composición química del monómero, se puede modificar el peso molecular, la estructura o los materiales con los que se mezcla o dopa (incorporación a la estructura pura de cierto tipo de átomos con el fin de modificar sus propiedades). Los materiales poliméricos se han constituido en la industria como uno de los sustratos más utilizados para reemplazar materiales tradicionalmente utilizados como son los metales, los vidrios, las fibras y los cerámicos, ya que éstos han demostrado tener buenas ventajas tales como su menor densidad, excelente resistencia mecánica y química, fácil producción, tenacidad, y buena resistencia al desgaste. Su posible modificación con otros materiales permite obtener nuevos sistemas poliméricos con propiedades mejoradas como la abrasión, resistencia, conductividad eléctrica, mayor claridad óptica, soportes, entre otros dependiendo de la aplicación.

Con la idea principal de reducir los elevados costos de la generación de energía eléctrica fotovoltaica y potenciar el uso de materiales económicos frente al silicio que es el mayormente utilizado en las celdas solares de segunda generación, se inició la tecnología de la tercera generación de celdas solares llamadas de “película delgada”. Un importante número de materiales semiconductores han sido investigados y probados en celdas solares, sin embargo, en la actualidad solo tres materiales fotovoltaicos han ido del desarrollo en laboratorio a la producción industrial, siendo estos: Silicio amorfo, Teluro de Cadmio (CdTe) y compuestos de Calcopirita de Cu, In, Ga, Se₂ (CIGS) y Cu, In, S₂ (CIS).

El desarrollo de estos materiales fotovoltaicos ha sido probado en estructuras fotovoltaicas sobre sustratos flexibles (de naturaleza polimérica), los cuales han demostrado tener varias ventajas sobre las estructuras base de vidrio pesado, tanto para aplicaciones espaciales como terrestres. Entre las ventajas que han mostrado las celdas solares flexibles se encuentra su capacidad para adaptarse a diversas formas, ya sean orientadas o curvas. La potencia específica es un factor relevante en aplicaciones espaciales y por consiguiente el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos en sustratos de peso ligero resulta interesante. Las celdas solares flexibles con una eficiencia de conexión superior al 11% se han desarrollado en polímeros como las poliimidas [5].

En años recientes se ha trabajado para poder desarrollar celdas solares de película delgada, para poder reemplazar al vidrio y obtener celdas solares flexibles. Las celdas solares convencionales policristalinas de película fina son comúnmente fabricadas sobre óxido conductor transparente (TCO) con un recubrimiento de 3-5 mm de sustrato de vidrio grueso, y por lo tanto no ofrecen ninguna ventaja sobre el peso y la forma de adaptarse a superficies curvas (Figura I.1).

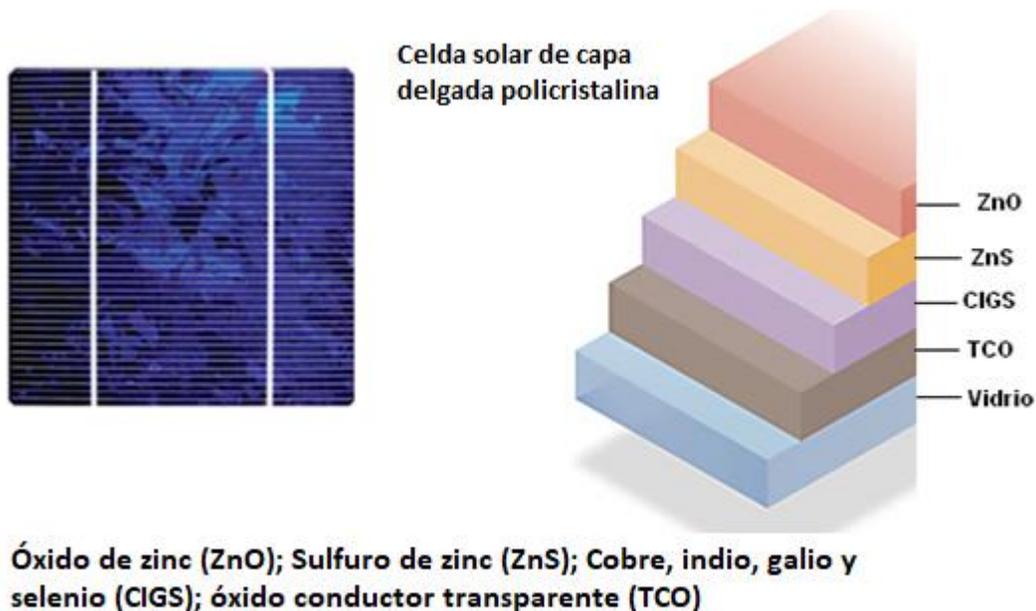


Figura I.1 Celda solar de capa delgada policristalina (NREL [National Renewable Energy Laboratory]).

El desarrollo de celdas solares de película delgada sobre sustratos flexibles de polímero ofrece gran variedad de ventajas. Estas celdas solares pueden ser tan delgadas como de 5 micras y el sustrato flexible de 5 a 10 μm de espesor [6], además de resistir temperaturas de hasta 300°C para su fabricación, siendo que algunas poliimidas y poliamidas son relativamente estables a estas temperaturas, con una transparencia óptica suficiente para aplicaciones en celdas solares [7–9]. Representando un ahorro significativo en comparación con los sustratos de vidrio

Como se ha mencionado anteriormente, hoy en día las celdas solares de cobre, indio, galio y diseleniuro (CIGS) sobre sustratos de vidrio, han alcanzado una madurez notable con respecto a la eficiencia obtenida [10]. Esta tecnología ha logrado conseguir eficiencias de hasta el 19% sobre sustratos de vidrio [11]. Sin embargo, aún hay muchas aplicaciones con requisitos específicos que no están al alcance de las celdas rígidas. Un ejemplo de esto son las aplicaciones espaciales que requieren de bajos pesos, bajo volumen específico, buenas propiedades mecánicas y resistencia a la radiación. Celdas solares flexibles de capa delgada, de bajo peso y relativamente alta potencia específica (559 y 919 W/kg), han sido estimadas para celdas solares CIGS fabricadas con polímeros como sustrato [12], lo cual los hace buenos candidatos como generador eléctrico flexible [13]. Un resumen de los sustratos mayormente utilizados por empresas e instituciones académicas estadounidenses y europeas para la preparación de celdas solares de capa delgada de CIGS se presenta en la Tabla I.1.

Tabla I.1 Selección de procesos CIGS estadounidenses y europeos sobre sustratos flexible [14,15].

Instituto o compañía	Sustrato	Referencia
ZSW	Ti,PI,Mo, Acero	[16]
Solarion GmbH	PI, Ti	[17]
ETH (Suiza)	PI	[18]
CREST (Ucrania)	PI	[19]
IEC	PA	[20]

ZSW-Zentrum Für Sonnenenergie-und Wasserstoff-Forschung, ETH-Swiss Federal Institute of Technology, IEC- The institute of Energy Conversion, PI = poli(imida), PA = poli(amida)

Entre las demandas que se busca para el mejor sustrato se encuentran algunas de las siguientes características:

- Estabilidad química: El sustrato no debe corroerse o degradarse durante su procesamiento, o durante su uso.
- Estabilidad térmica: El sustrato debe ser estable a temperaturas superiores a 200°C, ya que en gran parte de los procesos de la formación de la celda solar se requieren elevadas temperaturas.
- Impermeabilidad: El sustrato debe proteger a las capas de la celda solar, de los ataques del medio ambiente, es decir contra la penetración del vapor de agua.
- Transparencia óptica: El sustrato debe ser transparente en la región UV-Vis (330 – 780 nm) para ser utilizado como soporte para el depósito de capas posteriores.
- Flexibilidad: Las aplicaciones actuales requieren cada vez mayor versatilidad para su aplicación superficies con diferentes formas.
- Bajo costo, disponibilidad, baja densidad, entre otros.

Se espera que la utilización de polímeros como sustratos pueda brindar gran parte de estas características, para ser manejados como soportes para el depósito de semiconductores en aplicaciones ópticas, como son las celdas solares de película delgada.

HIPÓTESIS

Ciertos materiales poliméricos como el PET, el KAPTON®, el quitosano y las poliamidas, han sido reportados por tener propiedades adecuadas para ser utilizados como sustratos flexibles para el depósito de semiconductores en aplicaciones fotovoltaicas. Con base en ello, se ha planteado que la utilización del quitosano y las co-poliámidas con ZnS depositado mediante la técnica de baño químico y pulverización catódica asistida por radio frecuencia y campo magnético (RF magnetron sputtering), son sustratos adecuados como capa buffer en celdas solares de capa delgada.

OBJETIVO GENERAL

Preparar y caracterizar películas delgadas de ZnS usando sustratos flexibles de materiales poliméricos (quitosano y poliamidas) y estudiar sus propiedades fisicoquímicas para su aplicación como capa buffer en celdas solares de capa delgada.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Síntesis de dos co-poliámidas aromáticas que combinan dos BPG, dibenzobarrileno y tert-butilo en los diácidos base, y un hexafluoroisopropilideno ($-\text{CF}_3$)₂, en la diamina.
- 2) Preparación de películas de co-poliámidas y quitosano para su aplicación como sustratos flexibles
- 3) Caracterizar las películas poliméricas mediante espectroscopía óptica UV-Vis, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X, análisis termogravimétrico (ATG), espectroscopía Raman, resonancia magnética nuclear H-RMN, calorimetría diferencial de barrido, resistencia a la tracción y microscopía de fuerza atómica.
- 4) Depositar películas del semiconductor sulfuro de zinc (ZnS) sobre co-poliámidas o quitosano usando la técnica de baño químico y RF magnetron sputtering.
- 5) Caracterizar las películas depositadas de ZnS en términos de su composición mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía óptica UV-Vis (absorbancia y transmitancia).

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Celdas solares de capa delgada

En la actualidad la tecnología de las celdas solares de tercera generación conocidas como de capa delgada, ha emergido como una solución real a los problemas de eficiencia y reducción de costo para la utilización de la energía solar fotovoltaica. Dentro de las tecnologías de capa delgada se han utilizado el sulfuro de cadmio (CdS) y el sulfuro de zinc (ZnS) como capas buffer para las celdas solares de telururo de cadmio (CdTe) y de diseleniuro de cobre, indio y galio (CuInGaSe_2), ya que éstas han presentado los coeficientes de absorción más elevados, las mejores eficiencias y no muestran inestabilidad inducida por la luz como es el caso de otras tecnologías de capa fina. La mayor eficiencia de celda solar conseguida usando CdS ha sido de 19.9% [21], mientras que usando ZnS la mayor eficiencia reportada es de 18.6% [22]. Debido a la toxicidad del Cd y a las limitaciones asociadas con las pérdidas en la región del UV de la radiación solar, se prefiere actualmente el uso del ZnS como capa buffer dadas sus propiedades antirreflejantes, no tóxicas y su mayor conveniencia con su energía de banda prohibida de 3.7 eV (335 nm) en comparación con el CdS que es de 2.42 eV (520 nm), lo cual le da un mayor intervalo de transparencia en la longitud de onda corta entre 335 y 520 nm. Por esta razón actualmente el ZnS es considerado como uno de los materiales más prometedores para ser utilizado en celdas solares, y sobre todo por su sencillez de preparación usando la técnica de baño químico. Además, como se ha mencionado, tiene gran potencial para alcanzar altas eficiencias en los módulos de celdas solares [23].

Las celdas solares se basan en la utilización del efecto fotovoltaico para transformar la luz solar en energía eléctrica. De esta manera, un material semiconductor puede absorber fotones de la luz generando pares electrón-hueco que producen la corriente eléctrica. Las celdas solares de CuInGaSe_2 y de CdTe concretamente, están compuestas de un electrodo trasero, una capa absorbidora de luz, un semiconductor tipo p de CuInGaSe_2 o de CdTe, una capa buffer, un semiconductor tipo n de CdS o ZnS, un contacto frontal formado a su vez por una capa muy delgada de alta resistividad y una capa transparente conductora (sustrato), tal y como se puede observar en la Figura 1.1. Esta tecnología es apta para ser aplicada no sólo para sustratos rígidos, sino también sobre sustratos flexibles, lo que

permite una amplia utilización en integración arquitectónica debido a su adaptación a todo tipo de superficies. Respecto a la utilización de los sustratos flexibles, existe en la actualidad mucha investigación por desarrollar y poder adaptar esta tecnología para alcanzar las eficiencias deseadas.

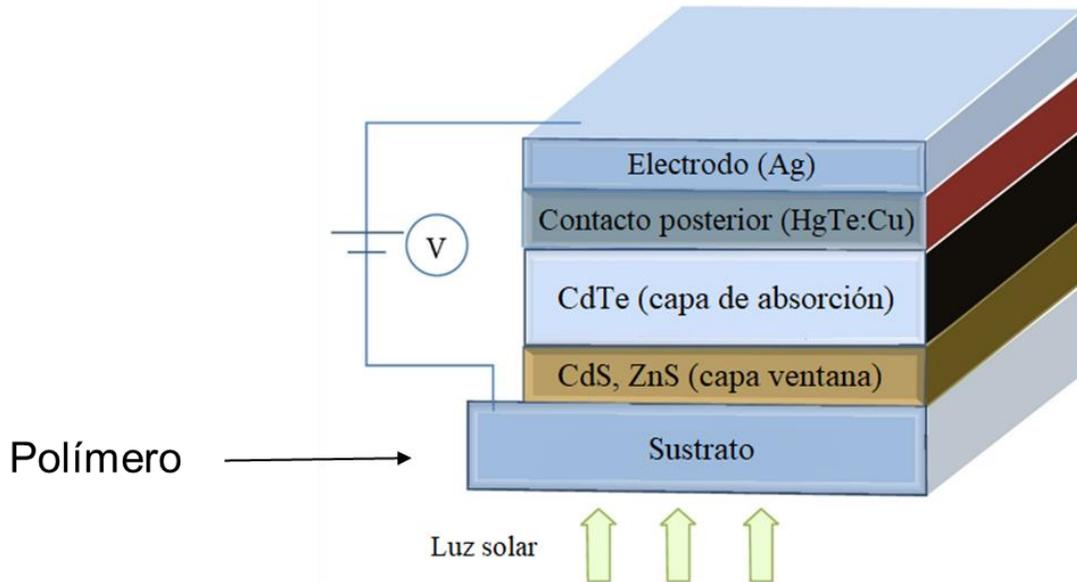


Figura 1.1 Composición de una celda solar de capa delgada [23].

1.2 Celdas solares flexibles de base polimérica.

Actualmente, el sustrato de elección para fabricar celdas fotovoltaicas es el vidrio debido a su alta transmitancia, superior al 89% en la región visible (400-800nm) [24]. Sin embargo, las aplicaciones del vidrio en dispositivos fotovoltaicos flexibles están limitadas no solo por su rigidez y su fragilidad, sino también por el costoso procesamiento para obtener una capa de película delgada [25,26]. Estos inconvenientes principales son superados por sustratos transparentes flexibles como podrían ser las películas poliméricas que combinan flexibilidad mecánica, ligereza, rentabilidad y alta estabilidad térmica. En los últimos años se han desarrollado trabajos sobre la aplicación de polímeros como sustratos para celdas solares. La flexibilidad de estos materiales combinada con las propiedades estructurales de las películas delgadas, lucen prometedoras para su posible integración a diferentes sustratos arquitectónicos. Las películas de materiales poliméricos poseen las características de ser duraderas y ligeras, lo que aumenta su campo de aplicación para las celdas solares. Dependiendo de la configuración, la tecnología de producción y la aplicación deseada, se

requieren diferentes propiedades de dichas películas. Encontrar la película y su adaptación adecuada es la clave para la obtención de celdas solares flexibles. Para poder definir el material idóneo a utilizar, es necesario que el sustrato polimérico cumpla con varias condiciones. Entre las más importantes se encuentran una alta transparencia óptica y alta resistencia térmica y química. Además, se espera que sea ligero, flexible y de bajo costo.

Actualmente se han investigado películas de poli(imidas) conocidas comercialmente como KAPTON® y UPILEX® (Figura 1.2). Estos materiales de alta tecnología han sido implementados en aplicaciones específicas como los transbordadores espaciales [27].

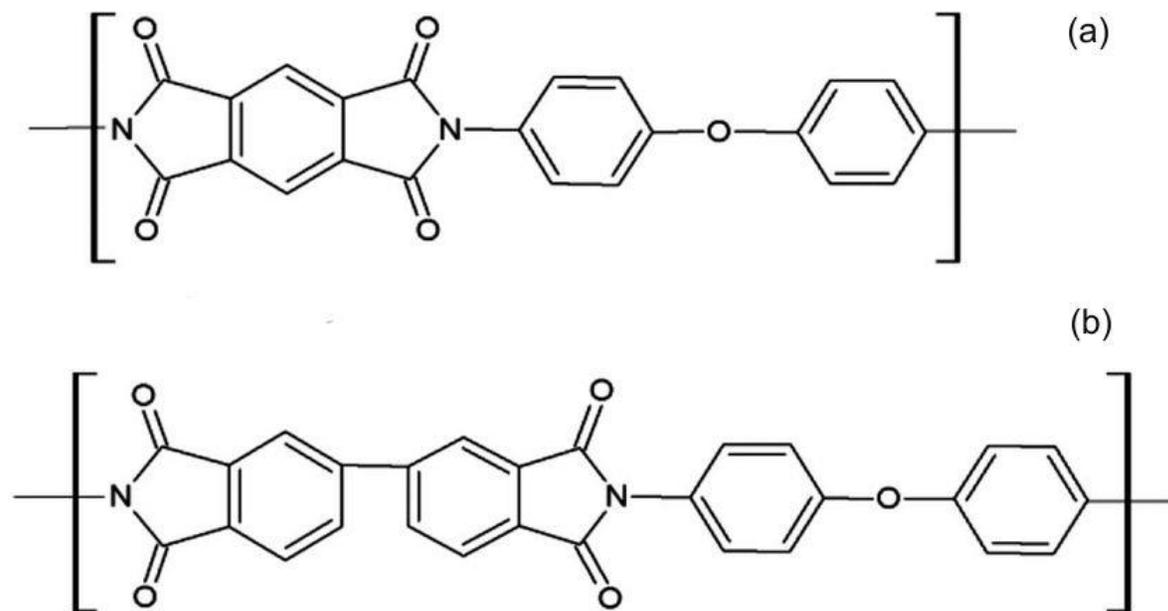


Figura 1.2 Estructura química del: (a) KAPTON® y (b) UPILEX®.

Estos polímeros se caracterizan por poseer una alta resistencia mecánica y térmica, alta constante dieléctrica y durabilidad en la región ultravioleta (UV) del espectro solar. De manera similar se han evaluado materiales de poliéster como el poli(etilentereftalato), conocido comercialmente como MYLAR® (Figura 1.3).

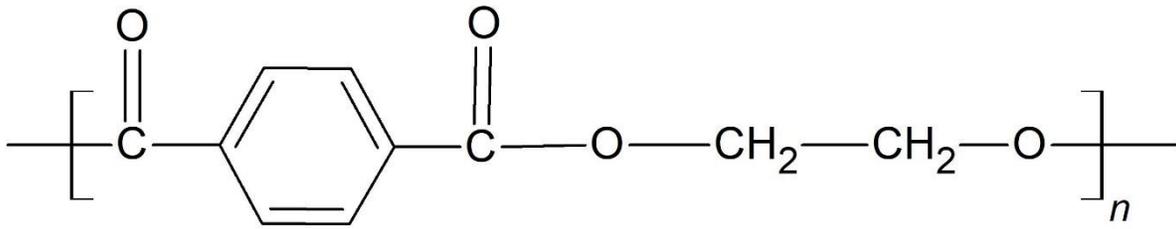


Figura 1.3 Estructura química del poli(etilentereftalato).

De igual forma, se ha medido la transmitancia en el intervalo de conversión de la luz solar (400 a 800 nm) de una celda de CdS/CdTe para KAPTÓN® y UPILEX®, la cual se puede observar en la Figura 1.4.

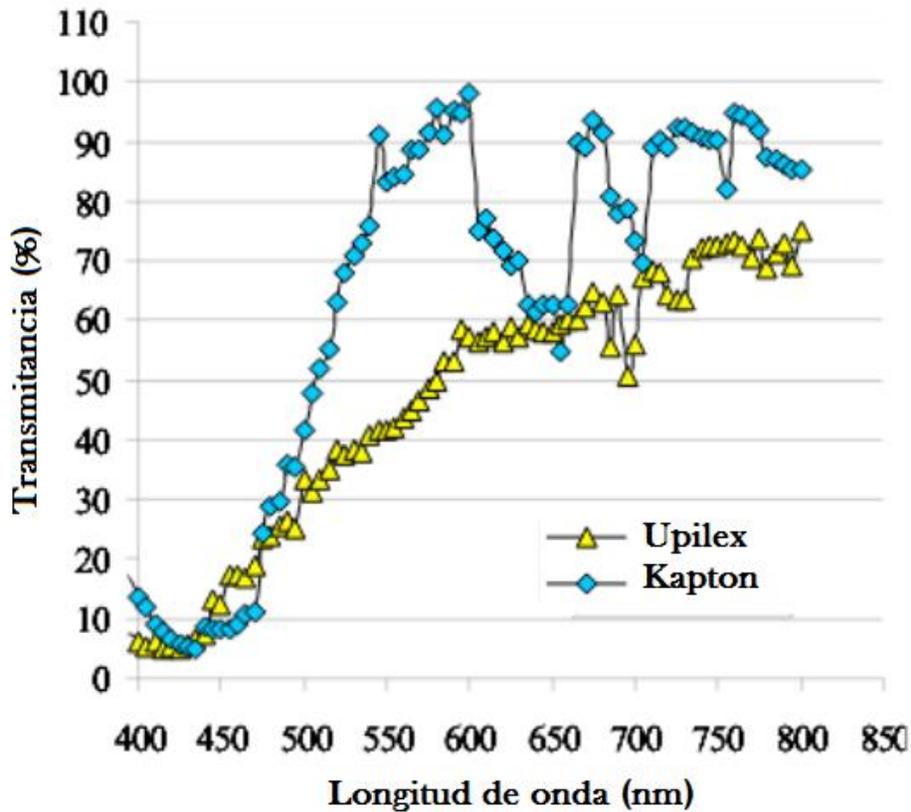


Figura 1.4 Espectro de transmitancia de KAPTÓN® y UPILEX® en el intervalo de longitud de onda de 400 a 800 nm para una celda CdS/CdTe [28].

En el espectro anterior se observa un porcentaje de transmitancia de entre 60% y 90% antes de los 500 nm, posterior a ello, la transmitancia disminuye para el KAPTON®. De dicho trabajo de investigación [28] se fabricaron sustratos de 25 μm de espesor de UPILEX®, con una capa semiconductor de Cu de 2 μm de espesor, por depósito físico de vapor y con un área total de la muestra de 30 cm^2 (Figura 1.5). Una de las limitantes de estos sustratos es que estas poliimidas comerciales muestran una coloración profunda y una fuerte absorción en el intervalo visible, por encima de 516 nm, y una transparencia baja (<60%) en el mismo intervalo [29,30].



Figura 1.5 Película flexible de UPILEX® con una base de CdTe y una capa de contacto de Cu de 2 μm .

Otro material que podría ser utilizado como sustrato flexible para celdas solares de capa delgada y que no es comúnmente utilizado para esta aplicación es el quitosano. El quitosano es el producto parcialmente desacetilado de la quitina. Como se puede observar en la Figura 1.6, el quitosano es un polisacárido catiónico lineal que se encuentra formado por unidades de β -(1-4)-2-desoxi-2-amino-D-glucopiranososa (D-glucosamina) y β -(1-4)-2-desoxi-2-acetamido-D-glucopiranososa (N-acetil-D-glucosamina), que muestra una conformación helicoidal tridimensional que se encuentra estabilizada mediante enlaces de hidrógeno de los monómeros que la conforman [31].

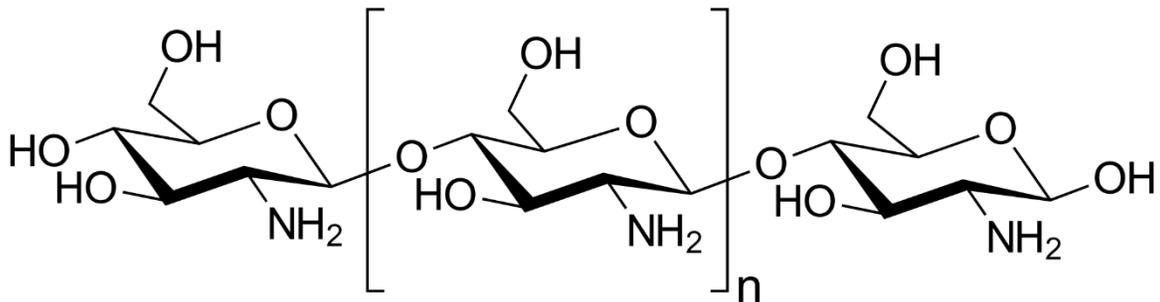


Figura 1.6 Estructura molecular del quitosano totalmente desacetilado

El quitosano ha sido ampliamente estudiado por su capacidad de formar películas para su aplicación en el campo de la ingeniería de tejidos. Parte de estos estudios se basan en sus propiedades mecánicas que lo sitúan como soporte para mantener y reforzar tejidos [32]. El quitosano también ha sido probado en la formación de membranas para celdas de combustible, los cuales se forman por un compuesto de polisulfona y quitosano, que ha mostrado un incremento en la conductividad eléctrica para altas temperaturas [33]. Por otra parte, el quitosano también ha sido sometido a pruebas para conocer su resistencia a la radiación solar, en las cuales se ha medido el efecto de la radiación sobre las películas de quitosano. En estos estudios se ha observado que no hay alteración significativa del quitosano a consecuencia de la radiación UV-Vis, lo cual fue corroborado por FTIR [34]. Recientemente, se ha estudiado también el uso del quitosano en combinación con el sulfuro de cadmio (CdS) [35], ya que resultados publicados indican que las películas de polímeros orgánicos como el quitosano [36], aseguran la estabilización de las nanopartículas de CdS y proporcionan una interfaz para la transferencia de carga, dando como consecuencia una mejora en la eficiencia foto-catalítica del CdS. Además, el quitosano puede disminuir la fuga de Cd (II), ya que es un quelante eficaz para ello [37]. Con base en lo anterior es posible pensar en la idea de utilizar el quitosano como sustrato para el depósito de partículas de sulfuro de zinc para posteriormente ser utilizado en celdas solares de capa delgada.

Adicionalmente, la poli(anilina) (PANI) es otro de los polímeros conductores eléctricos que lucen como candidatos prometedores para ser utilizados en dispositivos electrónicos y celdas solares. Este polímero tiene entre sus ventajas un precio razonable y facilidad de

síntesis a gran escala. La PANI es uno de los polímeros conductores más ampliamente estudiado; ya que ha demostrado tener buenos resultados en dispositivos electrónicos y electroquímicos, debido en gran parte a su fuerte estabilidad en condiciones ambientales, así como sus excelentes propiedades de conductividad eléctrica y óptica. Debido a estas características se han realizado estudios con la PANI para mejorar su procesabilidad mediante la mezcla en una matriz de poli(estireno) para su aplicación en dispositivos electrónicos flexibles [38].

Las poliamidas aromáticas han sido otros de los polímeros que se han estudiado para este tipo de aplicaciones. Estos polímeros son conocidos como de alto rendimiento, debido a su excelente resistencia química, estabilidad térmica y propiedades mecánicas [39–42]. Tradicionalmente, la introducción de grupos colgantes voluminosos (BPG, por sus siglas en inglés) en sus estructuras poliméricas ha sido una estrategia para mejorar su solubilidad. La introducción de BPG aumenta la separación de las cadenas de polímero, el carácter amorfo y el volumen libre fraccional. También reduce la formación de complejo de transferencia de carga intermolecular (CTC, por sus siglas en inglés), que a menudo provocan una fuerte absorción de luz en el intervalo UV-Vis para obtener películas transparentes e incoloras [43–45].

En este trabajo, proponemos la síntesis de dos co-poliamidas aromáticas que combinan dos BPG, dibenzobarrileno y tert-butilo en los diácidos base, y un hexafluoroisopropilideno ($-\text{CF}_3$)₂, en la diamina. Con esta estrategia, se espera una reducción en la densidad de empaquetamiento, un aumento del volumen libre y la supresión de la cristalización en la película final obtenida de las co-poliamidas. Esto, a su vez, aumenta la transmitancia óptica en una película con una flexibilidad y propiedades mecánicas aceptables para su aplicación en celdas solares.

1.3 El Sulfuro de zinc.

En los últimos años, el semiconductor de sulfuro de zinc (ZnS) ha sido estudiado en múltiples investigaciones por parte de la comunidad científica. Debido a sus convenientes propiedades físicas, entre las que destacan sus propiedades ópticas, baja resistividad eléctrica y alta orientación estructural, el ZnS es un candidato ideal para aplicaciones optoelectrónicas [46], dispositivos de electroluminiscencia [47] y tecnologías fotovoltaicas [48]. La transparencia óptica del ZnS es de suma importancia dada su directa dependencia

del valor de la energía de banda prohibida (E_g) y los espesores de las películas. Toda longitud de onda luminosa tiene asociada una energía de acuerdo con la denominada Ley de Planck [49]:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda correspondiente. El sol emite radiaciones que van desde los 150 nm hasta los 4000 nm. Sin embargo, el ozono y el oxígeno presentes en la atmósfera de la Tierra evitan el paso de radiación inferior a los 290 nm (radiación ultravioleta) y superior a los 2400 nm (radiación infrarroja). La luz visible se ubica en el intervalo de longitud de onda que va desde los 400 hasta los 800 nm aproximadamente. Desde el punto de vista óptico, el ZnS funciona como filtro óptico, ya que debido a su alta transmitancia en la región visible [50] y su valor de energía prohibida $\sim 3.7\text{eV}$ [51], este se comporta como barrera para radiaciones con longitudes de onda por debajo de los 335 nm. Otra propiedad importante del ZnS es su estructura cristalina, ya que en el caso de los sólidos cristalinos como el ZnS, los átomos del material están dispuestos de manera regular y repetitiva. La estructura cristalina principal es la zinc-blenda, Figura 1.7a; ésta es esencialmente una estructura cubica centrada en las caras, con cationes Zn^{2+} y aniones S^{2-} alternados en las posiciones atómicas y de carga opuesta asociados a cada punto de red. Sin embargo, como resultado del ordenamiento cristalino debido al incremento de temperatura, el ZnS también puede adoptar otra estructura muy próxima a la estabilidad de la zinc-blenda, conocida como la estructura de wurtzita, Figura 1.7b. A diferencia de la estructura de zinc-blenda, la wurtzita adopta un sistema cristalino hexagonal con cuatro iones (dos de Zn y dos de S) por punto de red y por celda unitaria. Esta estructura resulta menos compacta, por lo que el sólido posee menor densidad. El ZnS puede presentar estas dos estructuras cristalinas al creerse como película delgada, dependiendo directamente de la temperatura de la técnica implementada [52,53].

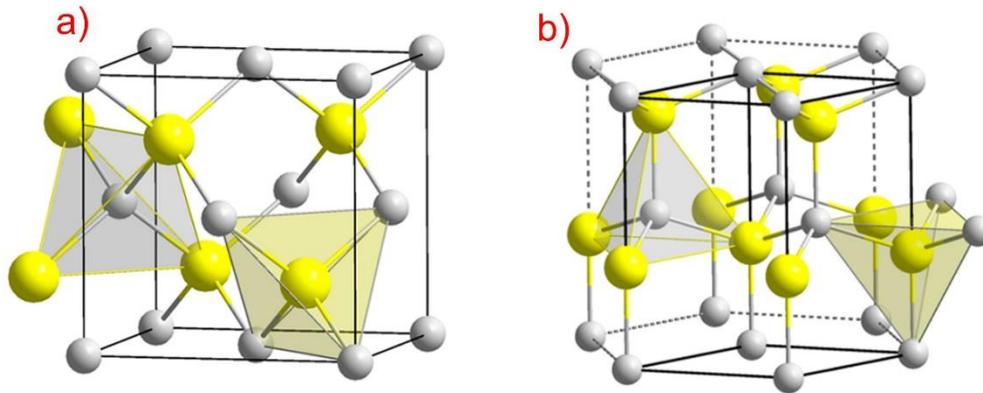


Figura 1.7 Esquemas de las estructuras cristalinas que puede adoptar el ZnS. a) zinc-blenda y b) wurtzita.

En la tecnología de celdas solares de película delgada, el ZnS se destaca como una capa amortiguadora capaz de reemplazar al comúnmente usado sulfuro de cadmio (CdS), debido básicamente a su naturaleza no tóxica y a su aprovechamiento más amplio del espectro electromagnético. Se han reportado diferentes técnicas para la síntesis de ZnS como una película delgada, entre las que destacan se encuentra la pulverización catódica asistida por radio frecuencia y campo magnético (RF magnetron sputtering) [54], pirólisis por aspersión [55], depósito químico de vapor [56] y depósito por baño químico (CDB) [57]. De las anteriores, la técnica de CDB ha presentado ciertas ventajas al no requerir un equipo costoso, tener un proceso sencillo y bajas temperaturas de depósito, entre 25°C y 90°C [58].

1.4 Depósito por baño químico

El baño químico es una técnica que se ha utilizado ampliamente para el depósito de películas delgadas semiconductoras. Entre las principales ventajas de esta técnica se pueden mencionar la facilidad de implementación, control de los parámetros relevantes, el uso de temperaturas relativamente bajas sin necesidad de vacío, así como el bajo costo [59,60]. El depósito por CBD consiste en la baja emisión iónica de Zn^{2+} y S^{2-} en un baño acuoso alcalino y con la condensación subsecuente de estos iones sobre sustratos acoplados en un porta muestras inmerso en el baño. La baja emisión iónica de Zn^{2+} es lograda añadiendo un agente ligando a la sal de zinc para formar algunas especies de complejos de zinc los cuales por disociación resultan en la emisión de pequeñas

concentraciones de iones de Zn^{2+} . Los iones de S^{2-} son provistos por la descomposición de tiourea [61]. Son varios los parámetros experimentales los que favorecen a las propiedades físicas de las películas delgadas depositadas mediante CBD. Algunas que podemos mencionar son el tiempo de depósito [62], la temperatura [63], el pH del baño químico [64] y la concentración de reactivos [65], entre otros. Por otra parte, se ha observado que el espesor de la película depende del tiempo de inmersión de los sustratos en el baño químico ya que después de cierto tiempo transcurrido, el depósito se agota y los reactivos se precipitan ya sin generarse el depósito, así como también se ha reportado que la temperatura generalmente acelera el proceso de depósito del material sobre el sustrato [66]. El proceso de CBD comienza con la disolución de los reactivos en agua destilada, los cuales se encuentran a una concentración determinada. Seguidamente los reactivos son mezclados en un recipiente y agitados mecánicamente a una determinada temperatura. Previo al inicio de la reacción química para el depósito de ZnS (generalmente propiciada por la mezcla de un último reactivo) los sustratos son introducidos a la solución, después de un proceso de limpieza. Una vez comenzada la reacción el ZnS se comenzará a depositar sobre los sustratos tal y como se muestra en el esquema de la técnica de CBD en la Figura 1.8.

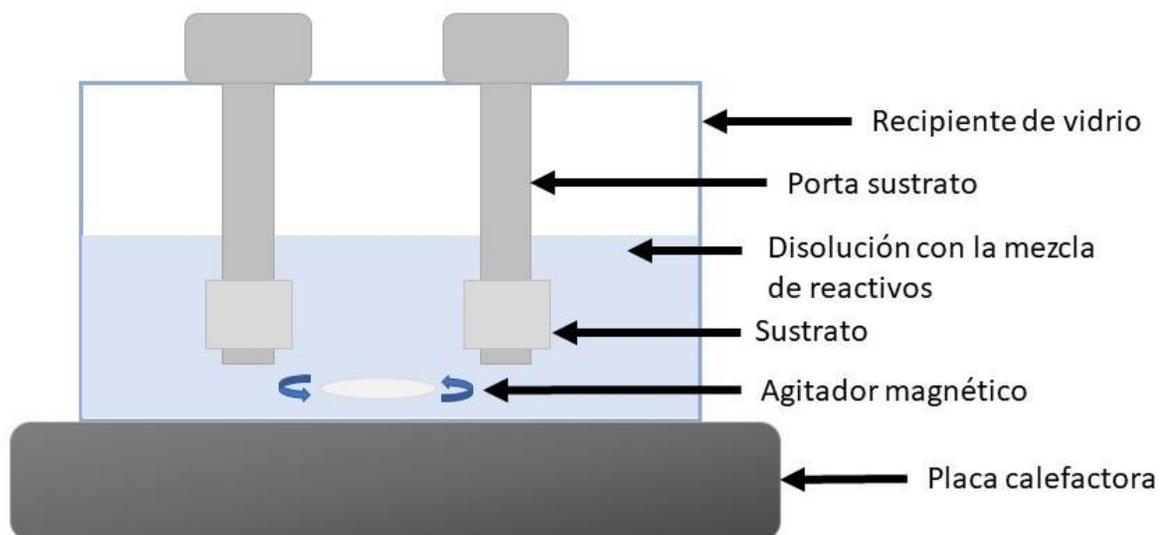


Figura 1.8 Ilustración del sistema experimental para el depósito de ZnS por baño químico.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología utilizada para la preparación de los diferentes materiales poliméricos como candidatos para ser utilizados como sustratos, la síntesis del ZnS utilizando las técnicas de CBD y RF magnetron sputtering para su depósito sobre los polímeros obtenidos, así como la caracterización de estos materiales.

Primeramente, se prepararon películas de quitosano de peso molecular mediano, en las que se usó un agente entrecruzante para intentar mejorar su resistencia a las condiciones de las técnicas de depósito de ZnS. Por otra parte, se sintetizaron dos co-poliámidas aromáticas combinando dos grupos colgantes voluminosos, y se prepararon películas a partir de ellas.

De esta forma, se contó con dos tipos de materiales: películas de quitosano sin entrecruzar y entrecruzadas; y dos co-poliámidas que definimos como DHTH y DDTD.

Finalmente se llevaron a cabo las caracterizaciones de los materiales con y sin depósito de ZnS. Es importante aclarar que no todos los materiales pudieron soportar las condiciones de las dos diferentes técnicas de depósito, por lo que no fue posible hacer posteriormente las caracterizaciones correspondientes.

2.1 Preparación de sustratos de quitosano con y sin agente entrecruzante.

Las películas de quitosano se obtuvieron mediante disolución del polímero. Se realizó una disolución de 300 mg de quitosano (peso molecular medio, Sigma Aldrich) en ácido acético 0.4 M. Esta solución formada se agitó con una barra magnética durante una hora hasta obtener soluciones claras. Finalmente, las películas se obtuvieron por el método de evaporación del disolvente. La solución de quitosano se vertió en placas Petri de vidrio y se secó a temperatura ambiente para evaporar el ácido acético residual. Las películas resultantes se neutralizaron con una solución de hidróxido de sodio al 4% en peso, se lavaron con agua desionizada y se dejaron secar a 60°C por 24 horas [35,67]. Para obtener los sustratos entrecruzados, a la solución de quitosano puro se le agregaron 150 µL de una solución de glutaraldehído (25 % en agua, Sigma Aldrich grado 1) como agente entrecruzante y se agitó a diferentes tiempos: 5, 10, 12,15 y 24 horas. Finalmente, las

películas se obtuvieron por el método de evaporación del disolvente siguiendo la metodología antes mencionada para el quitosano sin entrecruzar.

2.2 Síntesis de las dos co-poliámidas aromáticas DHTH y DDTD.

En esta sección se describe la síntesis del 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -anhídrido succínico (DASA) y del 5-[9,10-dihidro-9,10 etanoantraceno-11,12-dicarboximida] isoftálico (DEAIA), que son precursores para la síntesis de las dos co-poliámidas aromáticas DHTH y DDTD

2.2.1 Síntesis de 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -anhídrido succínico (DASA).

Se implementó el sistema para la síntesis que consistió en utilizar un matraz balón de 100 mL, al que se agregaron 5 g (28 mmol) de antraceno, 2.5 g (25.5 mmol) de anhídrido maleico y 60 mL de xileno. El matraz con los reactivos se colocó en una mantilla para calentar y en una placa para agitación magnética. La solución se calentó hasta su ebullición (137-143°C) y con la ayuda de un tubo refrigerante se mantuvo a reflujo por 8 h. Durante el proceso de reacción se observó la formación de cristales en la pared del matraz y el aumento de éstos con el tiempo. Se dejó cristalizar durante 72 horas dentro de la misma solución a temperatura ambiente. Con la ayuda de un matraz kitazato y papel filtro, se filtraron en vacío los cristales y se lavaron con xileno. La muestra obtenida se secó en la estufa al vacío a 110°C por 24 h. El DASA obtenido se purificó mediante recristalización en xileno. Se pesó 3 g de DASA y se agregó 100 mL de xileno, la solución se calentó hasta ebullición (144 °C) y se filtró en caliente. La solución se dejó reposar 12 horas y posteriormente se filtró para recuperar los cristales formados. Por último, se secó en la estufa al vacío a 200 °C por 12 horas.

2.2.2 Síntesis del ácido 5-[9,10-dihidro-9,10 etanoantraceno-11,12-dicarboximida] isoftálico (DEAIA).

La Figura 2.1 muestra el esquema de síntesis para DEAIA. Se montó el sistema para la síntesis que consistió en utilizar un matraz balón de 100 mL, al que se le agregó 5.52 g (20 mmol) de DASA, 3.62 g (20 mmol) de 5-ácido aminoisoftálico y 50 mL de N,N-dimetilformamida (DMF). El matraz con los reactivos se colocó en una mantilla de calentamiento y en una placa para agitación magnética. La solución se calentó hasta su ebullición y con la ayuda de un tubo refrigerante se mantuvo a reflujo por 8 h. Se dejó enfriar

a temperatura ambiente y posteriormente se colocó la solución en 500 mL de agua fría para formar un precipitado sólido color blanco. El sólido se recuperó mediante centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos. Posteriormente se secó en la estufa al vacío a 110°C por 24 h. El monómero DEAIA obtenido se purificó mediante recristalización en 2-propanol. Para la recristalización se pesó 3.2643 g de DEAIA sin cristalizar y se agregó 100 mL de 2-propanol, la solución se calentó hasta ebullición (82°C) y se filtró en caliente. La solución se dejó reposar durante una semana, posteriormente se filtró para recuperar los cristales formados y se secó en la estufa al vacío a 200°C por 12 horas [68].

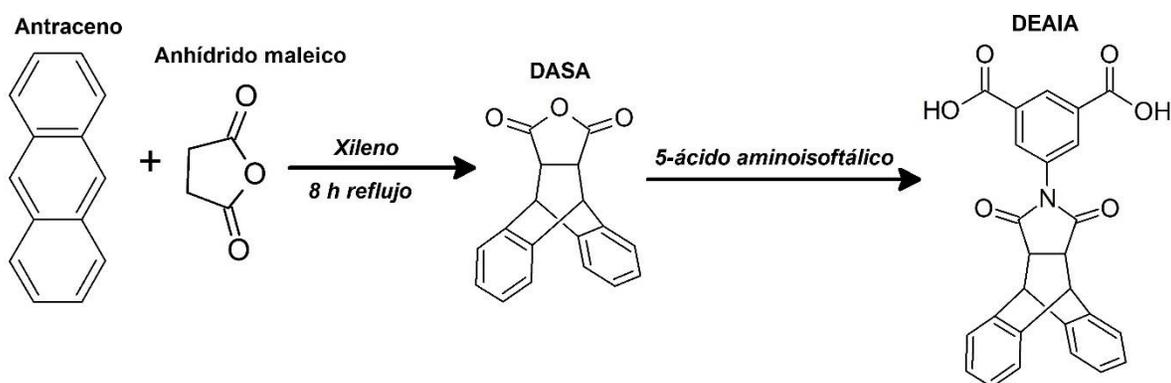


Figura 2.1 Esquema de síntesis del diácido DEAIA.

2.2.3 Síntesis de la co-poliámidaromática DHTH.

Se realizó la síntesis de la co-poliámidaromática DHTH por policondensación directa usando el método de Yamazaki (Figura 2.2) [69]. En un matraz balón de 3 bocas de 50 mL, acondicionado con agitación mecánica y flujo continuo de N₂, se colocaron 0.67 g (2 mmol) de la diamina 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)dianilina (HFA), 0.44 g (1 mmol) del ácido 5-[9,10-dihidro-9,10 etanoantraceno-11,12-dicarboximida] isoftálico (DEAIA), 0.23 g (1 mmol) del ácido 5-terbutilisoftálico (TERT), 0.63 g de CaCl₂, 1.15 mL de trifenilfosfito (TPP), 1.14 mL de piridina (Py) y se agregó 4.5 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP). Se agitó el sistema para permitir la disolución de los componentes. Se incrementó la temperatura a 100-105°C y se mantuvo durante 24 h. A las 8 h de reacción se adicionó 1 mL de NMP debido a la alta viscosidad de la solución y se continuó la reacción. Para precipitar el polímero, se colocaron 700 mL de metanol en un vaso de precipitado y se agitó el alcohol con la ayuda de una barra magnética y una placa de agitación hasta formar un remolino. Se adicionó lentamente

la solución de la reacción, de tal forma que forme un hilo continuo al ir cayendo hacia el metanol. Se observó la obtención de fibras largas. Una vez agregada toda la solución en el alcohol, se dejó en agitación durante media hora para lavar el polímero. Se filtró a vacío para recuperar el polímero y se agregó más metanol para terminar de lavar. Por último, se agregó abundante agua hirviendo, para eliminar la piridina residual en el polímero. El polímero obtenido se secó en la estufa a 120°C y al vacío durante 24 h.

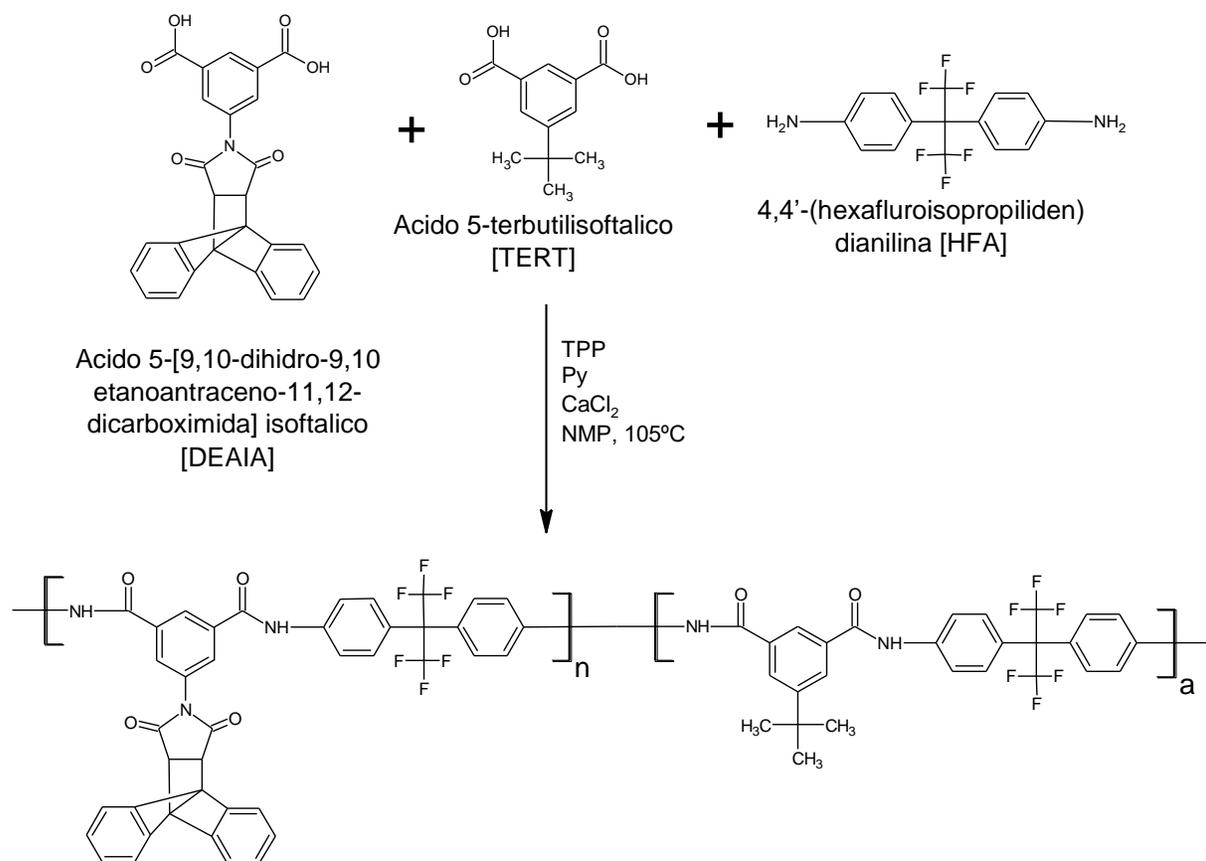


Figura 2.2 Esquema de síntesis de la co-poliámina DHTH

2.2.4 Síntesis de la co-poliámina aromática DDTD.

Se realizó la síntesis de la co-poliámina aromática DDTD por policondensación directa usando el método de Yamazaki (Figura 2.3). En un matraz balón de 3 bocas de 50 mL, acondicionado con agitación mecánica y flujo continuo de N₂, se colocaron 0.33 g (2 mmol) de la diamina 2,3,5,6-tetrametil-1,4- fenilendiamina (Durene), 0.44 g (1 mmol) del ácido 5-

[9,10-dihidro-9,10 etanoantraceno-11,12-dicarboximida] isoftálico (DEAIA), 0.23 g (1 mmol) del ácido 5-terbutilisoftálico (TERT), 0.63 g de CaCl_2 , 1.15 mL de trifenilfosfita (TPP), 1.14 mL de piridina (Py) y se agregó 4.5 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP). Se agitó el sistema para permitir la disolución de los componentes. Se incrementó la temperatura hasta 100-105°C y se mantuvo durante 24 h. A las 8 h de reacción se adicionó 1 mL de NMP debido a la alta viscosidad de la solución y se continuó la reacción. Para precipitar el polímero, se colocaron 700 mL de metanol en un vaso de precipitado y se agitó con la ayuda de una barra magnética y una placa de agitación hasta formar un remolino. Se adicionó lentamente la solución de la reacción, de tal forma que forme un hilo continuo al ir cayendo hacia el metanol. Se observó la obtención de fibras largas. Una vez agregada toda la solución en el alcohol, se dejó en agitación durante media hora para lavar el polímero. Se filtró a vacío para recuperar el polímero y se agregó más metanol para terminar de lavar. Por último, se agregó abundante agua hirviendo, para eliminar la piridina residual en el polímero. El polímero obtenido se secó en la estufa a 120°C y en vacío durante 24 h.

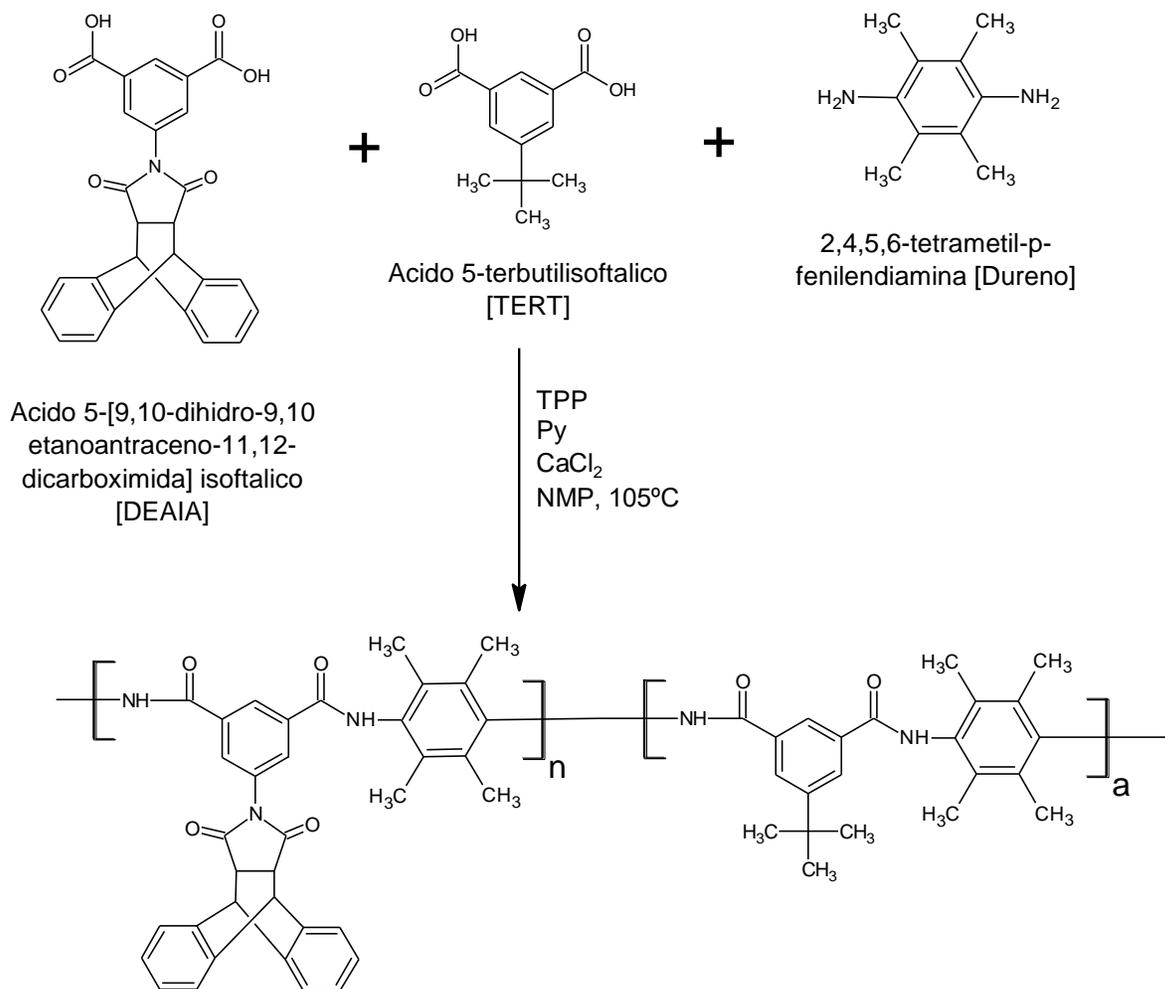


Figura 2.3 Esquema de síntesis de la co-poliamida DDTD

2.3 Preparación de películas con las dos co-poliamidas aromáticas DHTH y DDTD.

Las películas se obtuvieron mediante evaporación del disolvente. En un matraz Erlenmeyer se colocaron 400 mg de la co-poliamida DHTH en 6 mL de N,N-dimetilformamida (DMF). El matraz se colocó en una placa con agitación magnética hasta su disolución. Posteriormente, se colocó la solución en una jeringa con filtro y se vierte en un molde circular. El sistema solución-molde se colocó en una placa de calentamiento a 60°C durante 24 horas para la evaporación del disolvente. Una metodología similar se siguió para preparar la co-poliamida DDTD.

2.4 Depósito de ZnS sobre sustratos de co-poliámidas por la técnica de baño químico.

Las dos copoliámidas obtenidas DHTH y DDTD se utilizaron como sustratos para la síntesis y depósito de las capas delgadas de ZnS por la técnica baño químico (chemical bath deposition, CBD por sus siglas en inglés). La técnica consistió en realizar una mezcla de soluciones solubles en agua que contienen los iones de zinc y de azufre a través de sus sales, así como de complejantes y elementos controladores del pH de la solución. En particular se utilizó cloruro de zinc (ZnCl_2) y tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) como donadores de iones Zn y S, así como hidróxido de potasio y nitrato de amonio como regulador del pH de la solución y como complejante, respectivamente. Se cortaron los sustratos (co-poliámidas) a una medida de 1.3 cm x 2.5 cm, los cuales se limpiaron con detergente, se enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire a presión. Posteriormente los sustratos se introdujeron en un recipiente con agua destilada para someterlos a baño ultrasónico por tres minutos. Seguidamente se retiraron y secaron con aire a presión. Para finalizar el proceso de limpieza se repite el proceso anterior, pero introduciendo los sustratos en alcohol isopropílico. Una vez limpios los sustratos, se colocaron en un portamuestras (Figura 2.4). Para el baño químico, se adicionaron los reactivos en un recipiente de vidrio en el siguiente orden: 1) cloruro de zinc, 2) hidróxido de potasio, 3) nitrato de amonio y 4) tiourea; y se calienta la mezcla. La mezcla se agitó magnéticamente para uniformizarla manteniendo la temperatura de la solución a $80 \pm 1^\circ\text{C}$. La Figura 2.5 muestra el sistema de depósito funcionando. El volumen total de la solución del baño fue de 440 ml y contiene las soluciones individuales de NH_4NO_3 (80 ml, 0.85 M), de KOH (200 ml, 0.8 M) y soluciones con concentraciones fijas de ZnCl_2 (80 ml, 0.02 M) y $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (80 ml, 0.2 M). El tiempo de depósito fue de 140 min [61]. Al finalizar el depósito las muestras se retiraron del baño, se sumergieron en agua destilada y se colocaron en un baño ultrasónico para eliminar partículas superficiales y se dejaron secar a temperatura ambiente. Finalmente, la parte posterior de la película de ZnS formada en el sustrato fue removida con una solución de HCl al 10% para la medición óptica de la cara principal.

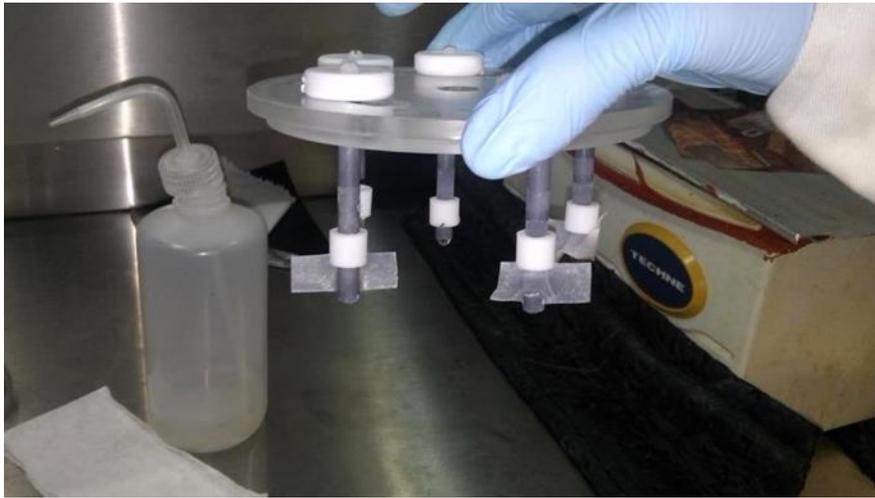


Figura 2.4 Capas de ZnS depositadas en los sustratos poliméricos y los portamuestras utilizados.



Figura 2.5 Esquema del sistema de baño químico de ZnS.

2.5 Depósito de ZnS sobre co-poliámidas mediante pulverización catódica asistida por radio frecuencia y campo magnético (RF magnetron sputtering).

Se depositaron películas de ZnS sobre las co-poliámidas mediante la técnica de pulverización catódica. Se utilizó un blanco (target en inglés) de ZnS (99.99%) compactada en pastilla de una pulgada de diámetro. La distancia entre el blanco y el

sustrato fue de 7 cm. Se cortaron sustratos de $3 \times 3 \text{ cm}^2$ y se colocaron en un portamuestras. Una vez limpiados, inmediatamente se introdujeron los sustratos en la cámara de vacío. Antes del depósito, la cámara fue evacuada hasta alcanzar un vacío de 5×10^{-5} Torr. Para iniciar el depósito se ingresó gas Argón puro a un caudal constante, y se encendió el RF a una potencia de 80 W, se llevó a cabo un pre-sputtering durante 10 minutos. La película de ZnS se depositó a una presión de trabajo de 3×10^{-2} Torr conseguida con el argón y mediante una potencia de bombardeo iónico durante 30 minutos con el sustrato calentado a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 2.6).

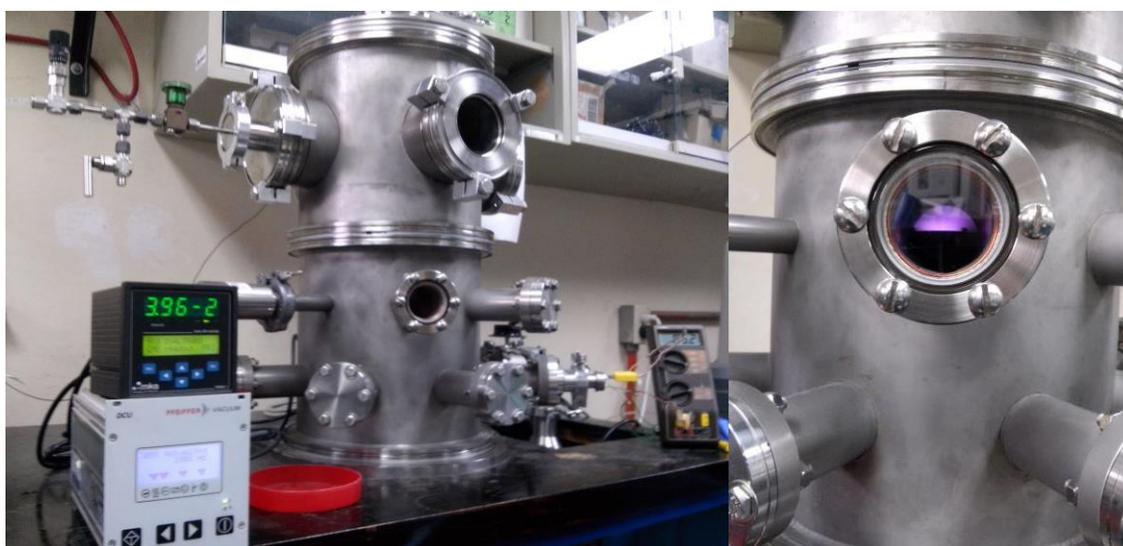


Figura 2.6 Equipo utilizado para el depósito por RF magnetron sputtering. La coloración púrpura que se observa es debido al plasma obtenido por el gas argón.

2.6 Caracterización de las películas de quitosano sin recubrimiento

Las películas de quitosano puro y con diferentes tiempos de entrecruzamiento se analizaron mediante diferentes técnicas que permitieron determinar las características fisicoquímicas de las películas preparadas. Entre las propiedades que se estudiaron está la espectrofotometría UV-Vis mediante la cual se determinó la absorbancia óptica del material, como función de los diferentes tiempos de entrecruzamiento. Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis marca A & E Lab, modelo AE-UV1608, en un intervalo de longitud de onda de 300 a 1000 nm. Para la identificación de los grupos funcionales presentes en

las muestras se usó la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), donde se obtuvieron los espectros infrarrojos utilizando la configuración de reflectancia total atenuada (ATR) en un equipo marca Thermo Scientific, modelo Nicolet; en el intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} . La estructura cristalina del quitosano puro y entrecruzado se obtuvo mediante difracción de rayos X. Para ello, se utilizó un difractómetro de polvos de rayos X marca Bruker, modelo focus D8, a temperatura ambiente, con una fuente de radiación de cobre ($K\alpha = 1.54178 \text{ \AA}$) en el intervalo 2θ de 5 a 70°. El análisis termogravimétrico (ATG) permitió determinar la estabilidad térmica de las películas obtenidas. Para este análisis se utilizó un analizador termogravimétrico TGA-7 marca Perkin Elmer, donde se evaluó la pérdida de peso ocasionada por calentamiento, con el objetivo de conocer la estabilidad térmica del quitosano puro y entrecruzado. El intervalo de temperatura de análisis para el estudio fue de 35 a 700°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C min^{-1} , bajo atmósfera de nitrógeno en la cámara de prueba. De igual forma se realizó una titulación potenciométrica para determinar la cantidad de grupos amino libres en las muestras de quitosano puro y entrecruzado, estos se midieron mediante el uso de titulación ácido-base [70,71]. En este método se añaden 25 mL de una solución acuosa de HCl 0.1M a 0.125 gr de quitosano entrecruzado, la solución se deja por 20 horas permitiendo tener el tiempo suficiente para protonar los grupos funcionales. Posteriormente la solución se valoró con una solución acuosa de NaOH 0.1M; con un pH-metro, se midió el pH por adición del valorante. El mismo procedimiento se repitió con quitosano puro. El porcentaje de grupos amino libres en la muestra se calcula con la siguientes ecuaciones:

$$NH_2\% = \left[\frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \cdot 0.016}{G \cdot (100 - W)} \right] \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

$$NH_2\% \text{ libre} = \left[\frac{NH_2\%}{9.94\%} \right] \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

Porcentaje de contenido teórico de NH_2 en quitosano = 9.94%

Donde C_1 es la concentración de HCl, C_2 es la concentración del NaOH, V_1 es el volumen de la solución de HCl, V_2 es el volumen de la solución de NaOH añadido durante la valoración, 0.016 es el contenido de NH_2 en gramos en 1 mL de HCl 1M, G es el peso de

la muestra y W es el contenido de agua en la muestra en %. El cálculo de rugosidad de la superficie de la película se obtuvo mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, Ambios Universal).

2.7 Caracterización de las co-poliámidas aromáticas sin recubrimiento

Las viscosidades inherentes de las co-poliámidas aromáticas se determinaron por viscosimetría capilar en un viscosímetro Ubbelohde No.50, utilizando una solución polimérica con concentración de $0.5 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ en DMF a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La transmitancia óptica de las muestras preparadas de las co-poliámidas se midió por espectrofotometría UV-Vis con un espectrofotómetro AE-UV1608 (A & E Lab), en un intervalo de longitud de onda de 900 a 200 nm e intervalos de 0.5 nm a temperatura ambiente en el aire. Se usó un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Nicolet 8700 en modo de transmitancia usando la configuración de reflectancia total atenuada (ATR) con un cristal de seleniuro de zinc y intervalo de número de onda de 600 a 4000 cm^{-1} para confirmar la síntesis del copolímero. Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un microscopio InVia™ Renishaw Raman, con un rayo láser de 633 nm y una potencia del 50%, en un intervalo de 100 a 3000 cm^{-1} con 2 acumulaciones, una rejilla 1800 con un objetivo 50X con una exposición tiempo de 10 segundos. Los espectros de resonancia magnética nuclear H-RMN se registraron en un espectrómetro Varian VNRMS de RMN a 600 MHz usando dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO-}d_6$) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractor SIEMENS 5000 usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) en un intervalo de 2θ de 5° a 50° con $0.2^\circ/\text{min}$ como velocidad de paso. El análisis termogravimétrico (ATG) de las películas se realizó en una balanza termogravimétrica 8000 TGA (Perkin Elmer), de 50 a 700°C a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ en atmósfera de nitrógeno. La temperatura de transición vítrea, T_g , se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), la cual se llevó a cabo en un DSC-7 Perkin-Elmer Inc., en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a 350°C . La resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad y el porcentaje de elongación de las películas de copolímero se realizaron con cinco muestras (ASTM: D882-02) en una máquina de prueba universal equipada con una celda de carga de 200 N con una velocidad de desplazamiento de $0.333 \text{ mm} / \text{min}$ [72]. El cálculo de

rugosidad de la superficie de las películas se obtuvo mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, Ambios Universal).

2.8 Caracterización de las películas de ZnS sobre sustratos poliméricos

Mediante espectrofotometría UV-Vis se determinó la absorbancia óptica de las películas depositadas de ZnS sobre los diferentes sustratos. Se usó un espectrofotómetro AE-UV1608 (A & E Lab), a una longitud de onda de 900 a 200 nm con un intervalo de 0.5 nm, a temperatura ambiente en el aire. La morfología superficial de las co-poliámidas y los depósitos de ZnS se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), para el cual se utilizó un microscopio marca Philips XL30ESEM, acoplado a un analizador EDS. Para los análisis las muestras se colocaron sobre una cinta adhesiva de cobre en un portamuestras de aluminio. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro SIEMENS 5000 usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm) en un intervalo de 2θ de 5° a 50° con $0.2^\circ/\text{min}$ como velocidad de paso.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1 Propiedades de las películas de Quitosano

Las películas de quitosano fueron entrecruzadas con glutaraldehído (Figura 3.1) con el fin de mejorar su resistencia para ser usadas como sustratos. En general, adquirieron una coloración más intensa conforme se aumentó la concentración de glutaraldehído.

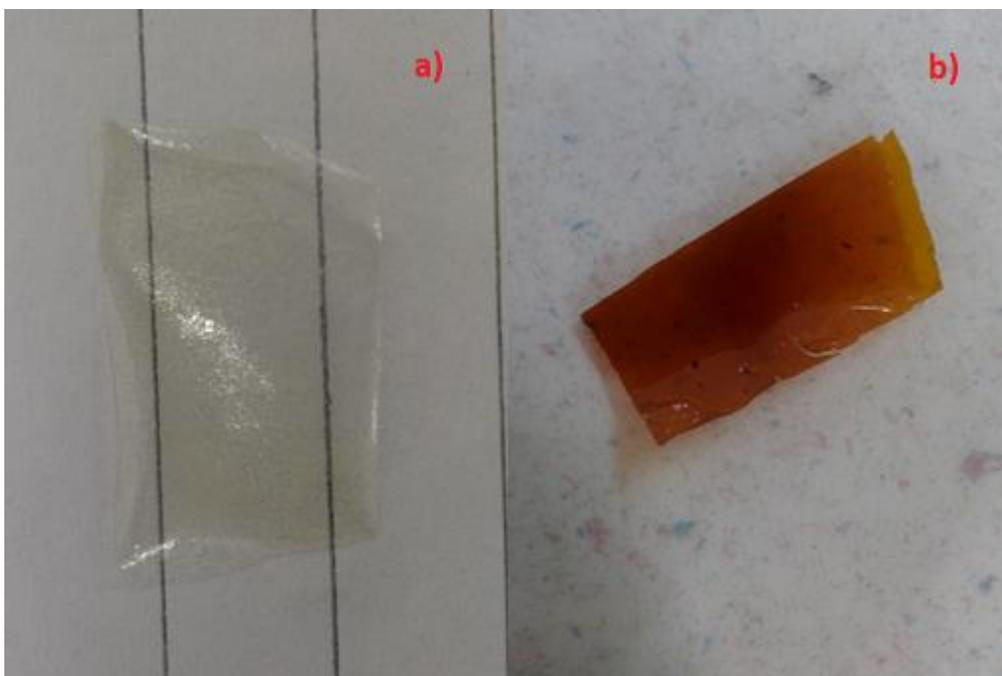


Figura 3.1 Película de quitosano (a) y con 15 horas de entrecruzamiento (b)

3.1.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Para confirmar el entrecruzamiento de las películas de quitosano con glutaraldehído, se realizó un análisis infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3.2. En el espectro se observaron los picos característicos del quitosano entrecruzado con glutaraldehído [73]. Se observaron picos más agudos y desplazamientos de algunas absorciones típicas del quitosano. Por ejemplo, el pico de 1655 cm^{-1} del quitosano puro, atribuido al enlace C=O de la amida I, es desplazado hacia un número de onda menor hasta 1630 cm^{-1} , donde ahora ésta absorción, se atribuye al grupo

imina (C=N), que se presenta en la reacción del quitosano con el glutaraldehído dando lugar a bases de Schiff (Figura 3.3) [74,75]. Simultáneamente, la banda de 1560 cm^{-1} atribuida a enlaces NH en las amidas II, disminuyó en intensidad.

Además, no se observó ninguna evidencia de grupos aldehídos lo cual comúnmente se presentan con un pico intenso en una onda de $1720\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ [8], el cual señalaría la presencia de grupos aldehídos remanentes que no reaccionaron dentro del polímero. Debido a esto, es de suponer que el reactivo entrecruzante se consumió durante la reacción de manera eficiente. La posible estructura resultante se muestra en la Figura 3.3.

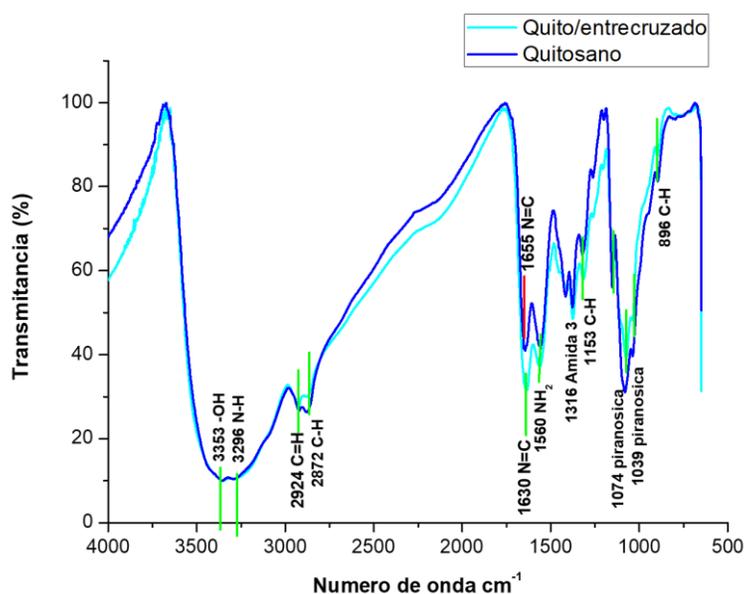


Figura 3.2 Espectros de FTIR de películas de quitosano entrecruzado (15h) con glutaraldehído.

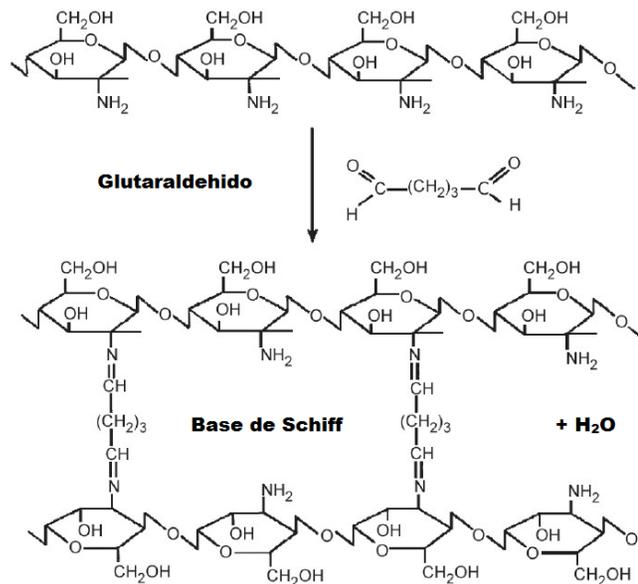


Figura 3.3 Esquema de entrecruzamiento de quitosano con glutaraldehído.

3.1.2 Difracción de rayos x

La Figura 3.4 muestra la difracción de rayos X del quitosano entrecruzado con glutaraldehído con seis diferentes tiempos (1, 5, 10, 12, 15 y 24 h) así como del quitosano puro en forma de película. En los difractogramas se observa una mayor intensidad en el pico ubicado en $2\theta = 20.8^\circ$ en todas las muestras, el cual va disminuyendo en casi todas las muestras conforme aumenta el tiempo de entrecruzamiento. Esta mayor intensidad se relaciona con el pico de 20° que caracteriza al quitosano y el cual es posible apreciar en el espectro de quitosano puro. Otro pico característico que se observa en los difractogramas se encuentra en $2\theta = 12^\circ$, el cual también va disminuyendo conforme aumenta el tiempo de entrecruzamiento. Este se relaciona con el pico característico del quitosano que se reporta en la literatura en $2\theta = 10^\circ$, el cual en las muestras analizadas, incluyendo al quitosano puro, se ve desplazado a $2\theta = 12^\circ$, muy probablemente debido al grado de acetilación de nuestro reactivo [76,77]. En el entrecruzamiento los grupos amino reaccionan con los aldehídos para formar bases de Schiff. La reacción de estos grupos se promueve conforme aumenta el tiempo de entrecruzamiento. Esto evidencia que el dialdehído está alterando las especies que son responsables de la unión de agua [78,79]. Este entrecruzamiento provoca la pérdida de cristalinidad y por consiguiente se obtiene un material con mayor amorficidad. Lo anterior puede corroborarse en los espectros obtenidos por rayos x en los

que se obtienen picos muy anchos y poco definidos, en comparación con los del quitosano puro.

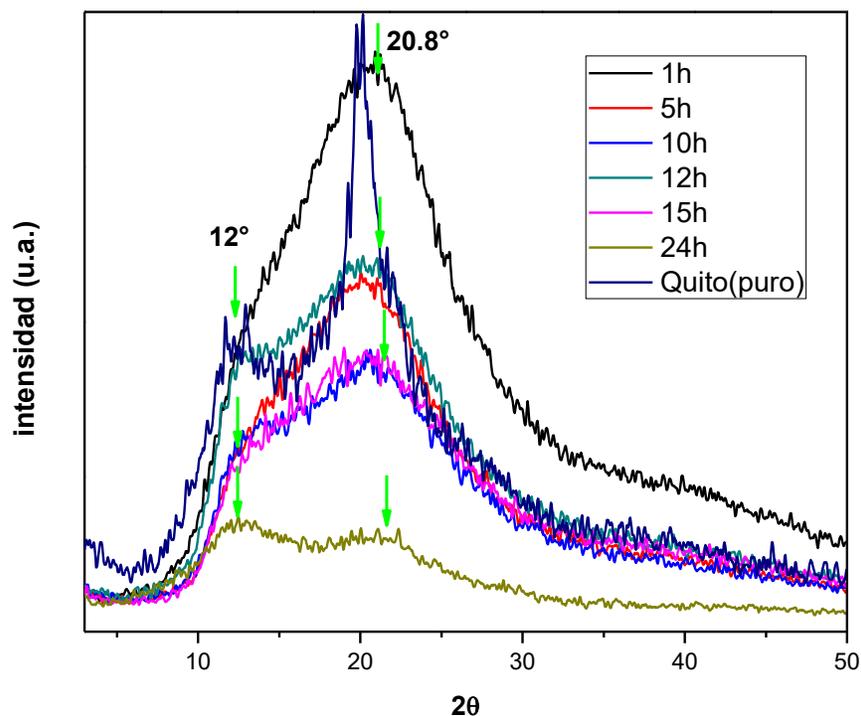


Figura 3.4 Espectro de difracción de rayos X de quitosano entrecruzado con glutaraldehído.

3.1.3 Titulación ácido-base para grupos amino libres

Para conocer la cantidad de grupos amino libres del quitosano es posible utilizar la titulación ácido-base [80,81]. En la Figura 3.5 se observan las curvas de titulación ácido-base de las películas de quitosano puro y entrecruzado. En éstas se aprecia un primer aumento que corresponde al exceso de HCl que es neutralizado, el segundo aumento entre los 12 y los 20 mL de NaOH 0.1M corresponde a la cantidad de grupos amino libres disponibles para reaccionar con el entrecruzante, que para este material representa un 72%. En la titulación ácido-base de las películas entrecruzadas también se puede observar que estas presentan cada vez menores porcentajes de grupos amino libres. Este resultado indica que con mayor entrecruzamiento la disponibilidad de grupos aminos disminuye hasta tener una reacción completa de todos los grupos [82]. Además, concuerdan con los resultados obtenidos mediante FTIR donde se aprecia una reacción eficiente de los grupos amino y los aldehídos,

así como también la disminución de los porcentajes de acetilación conforme se aumenta el tiempo entrecruzamiento.

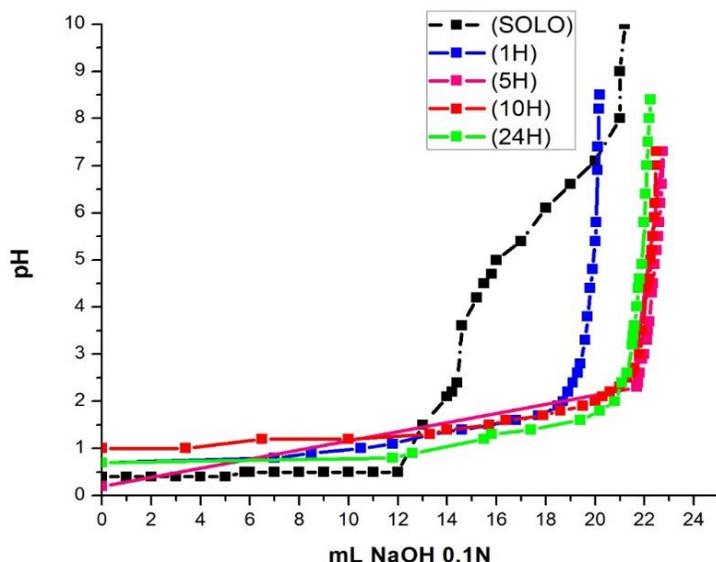


Figura 3.5 Curvas de titulación ácido-base de quitosano.

3.1.4 Análisis termogravimétrico

La Figura 3.6 muestra las curvas de análisis termogravimétrico de la pérdida de masa y de la primera derivada del quitosano puro. En estas se observan dos caídas: la primera se encuentra a 64°C y la segunda se aprecia a 304°C, con un aproximado de 30% de masa residual a 700°C. Este comportamiento termogravimétrico es similar a lo reportado en la literatura [83]. La primera caída de la curva representa una pérdida de masa de cerca del 10% asociada a la evaporación del agua. Se ha reportado que el quitosano generalmente tiene un contenido de 10% de agua absorbida, la cual se evapora a temperaturas menores de 100°C [84]. Con estos datos se corrobora la débil unión del agua adsorbida al quitosano. La segunda caída que se observa corresponde a la descomposición térmica del polímero a una temperatura de 304°C con una pérdida de masa de aproximadamente 50%. Esto corresponde a las reacciones de depolimerización de las cadenas de quitosano, a la descomposición de los anillos de piranosa a través de reacciones de deshidratación y desaminación, y a reacciones de apertura de anillo [85]. En la Figura 3.7 se observa el análisis termogravimétrico (ATG) del quitosano entrecruzado con glutaraldehído. Se

observan dos caídas, la primera cerca de 50°C y la segunda cerca de los 275°C; con 35% de masa residual a 700°C. La disminución de la masa de la muestra en relación con la pérdida de agua que se observa en los dos gráficos es muy similar, pero el quitosano entrecruzado presenta una pérdida de agua con un menor calentamiento. El quitosano entrecruzado con glutaraldehído tiende a retener menos agua, que a su vez se evapora más fácilmente en comparación con el quitosano puro. Este comportamiento indica que la menor afinidad del agua con las películas tratadas con glutaraldehído se debe al carácter hidrofóbico más elevado del quitosano después del entrecruzamiento.

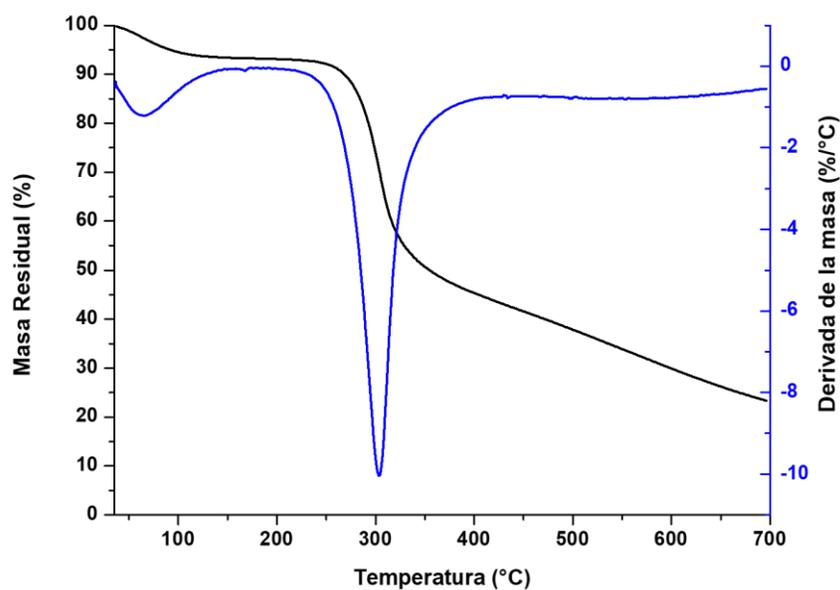


Figura 3.6 Curvas de ATG de quitosano puro

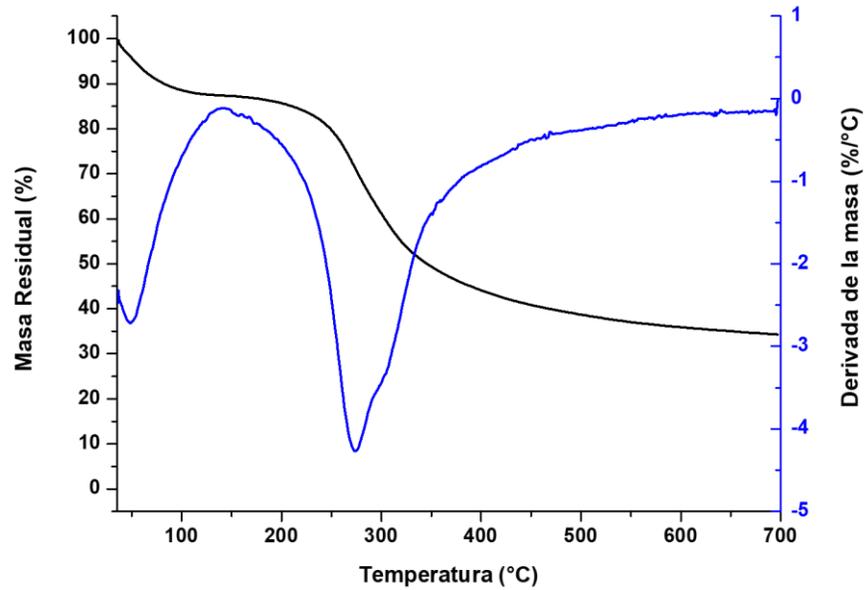


Figura 3.7 Curvas de ATG de quitosano entrecruzado (15 h).

3.1.5 Morfología superficial AFM

La Figura 3.8 muestra imágenes tridimensionales obtenidas con fuerza atómica de la morfología superficial y el valor de la rugosidad media cuadrática (rms) del quitosano. Para el quitosano se determinó una rugosidad media cuadrática calculada de 1.64 nm. Este resultado del material analizado muestra una superficie poco rugosa, aparentemente propicia para la futura adhesión del ZnS. Esto será confirmado cuando se realicen los depósitos correspondientes.

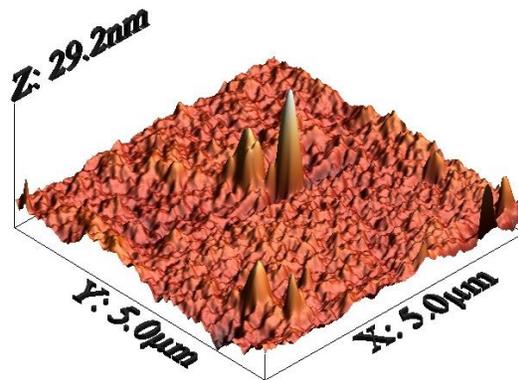


Figura 3.8 Imagen 3D-AFM de quitosano

3.1.6 Análisis de absorción óptica del quitosano

Se prepararon películas de quitosano sin entrecruzar y entrecruzado usando seis tiempos (1, 5, 10, 12, 15 y 24 h), con el fin de observar la relación entre el entrecruzamiento y la absorción óptica del material en un intervalo de 200 a 900 nm de longitud de onda. En la Figura 3.9 se observa una absorción para el quitosano sin entrecruzar a una longitud de onda que va de los 200 a los 400 nm. En la Figura 3.10 se observa que, para películas entrecruzadas de 1, 5, 10 y 12 h se obtiene una absorción a una longitud de onda que va de los 200 a los 500 nm, mientras que para las películas entrecruzadas de 15 y 24 horas se tiene una alta absorción para una longitud de 600 nm. Este análisis nos indica que el quitosano sin entrecruzar comienza a absorber a longitudes de onda menores, comparado con la película de quitosano con menor tiempo de entrecruzamiento. También el análisis indica que, comparando las películas con diferentes tiempos de entrecruzamiento, existe una mayor absorción a longitudes de onda mayores con películas que tuvieron más tiempo de entrecruzamiento.

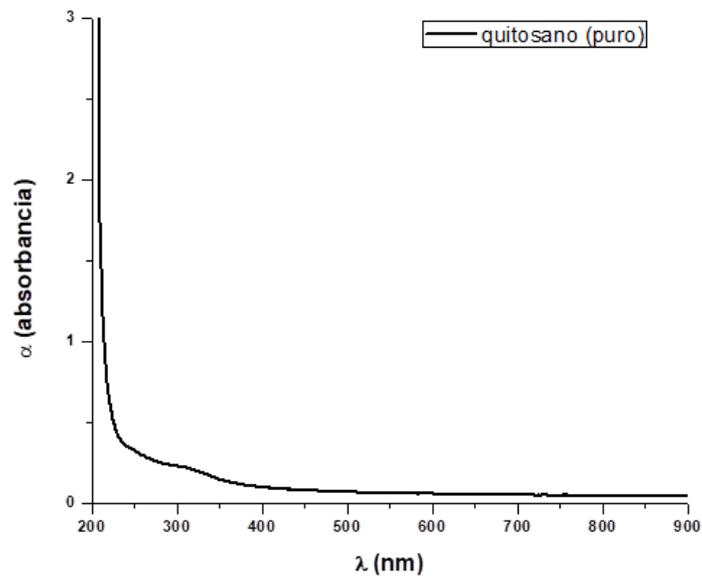


Figura 3.9 Espectro de absorción de quitosano sin entrecruzar.

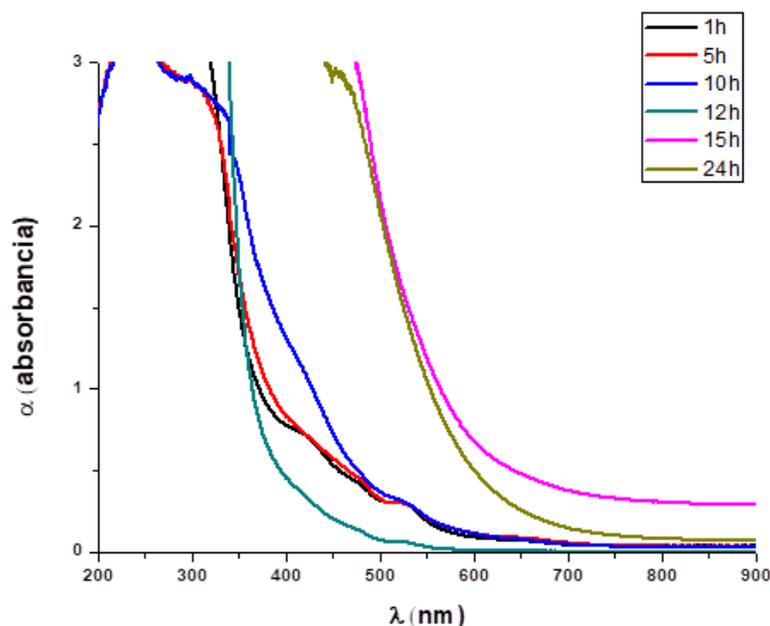


Figura 3.10 Espectro de absorción de quitosano entrecruzado con glutaraldehído.

3.2 Propiedades de películas a base de co-poliámidas aromáticas

3.2.1 Viscosidad inherente

El procedimiento consistió en evaluar el tiempo de fluidez de la solución contra el tiempo de flujo del disolvente. La η_{inh} se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde η_{inh} es la viscosidad inherente (dL/g), η_r es la viscosidad relativa (t/t_0), t es el tiempo de flujo promedio de la solución polimérica, t_0 es el tiempo promedio de flujo del disolvente y c es la concentración de la solución polimérica.

Los valores obtenidos fueron 0.454 dL g⁻¹ para DHTH y 0.573 dL g⁻¹ para DDTD. Los resultados son indicativos de que las co-poliámidas sintetizadas tienen un peso molecular moderado. Lo anterior es aceptable para la fabricación de películas densas flexibles mediante el método de evaporación lenta del disolvente [86].

3.2.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía RAMAN

La síntesis de las co-poliámidas aromáticas se confirmó por infrarrojo y Raman. Los espectros infrarrojos y Raman obtenidos para las co-poliámidas aromáticas se muestran en las Figuras 3.11 y 3.12, respectivamente. Los espectros FTIR mostraron bandas de absorción características a 3300 cm^{-1} (N-H) y 1666 cm^{-1} (1650 cm^{-1} DDTD) (C=O) correspondientes a la vibración de estiramiento de la amida. Además, el grupo dibenzobarrileno fue reconocido por la presencia de las bandas de grupos carbonilos correspondientes al grupo imida presente en el diácido en 1780 cm^{-1} (estiramiento asimétrico C=O) y 1712 cm^{-1} (estiramiento simétrico de C=O). De la misma manera, se observaron picos a 2960 cm^{-1} y 2866 cm^{-1} que se atribuyen a la tensión de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) presentes en la diamina Dureno y el monómero TERT. Finalmente, el pico correspondiente a CF_3 de la diamina se observó a 1170 cm^{-1} . Los espectros Raman mostraron bandas similares al FTIR, picos en 3078 cm^{-1} y 2967 cm^{-1} correspondientes a la tensión de los grupos metilo, 1779 cm^{-1} y 1670 cm^{-1} (1663 cm^{-1} DDTD) asociado a los grupos carbonilos, y 1612 cm^{-1} correspondiente a los dobles enlaces (C=C) de los grupos aromáticos.

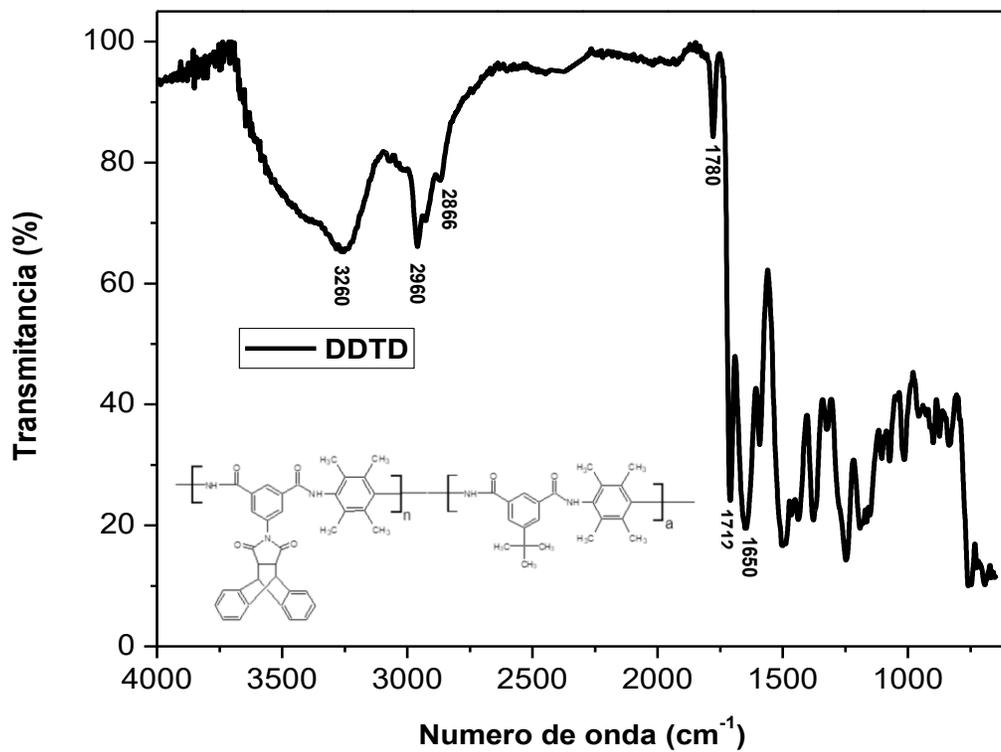
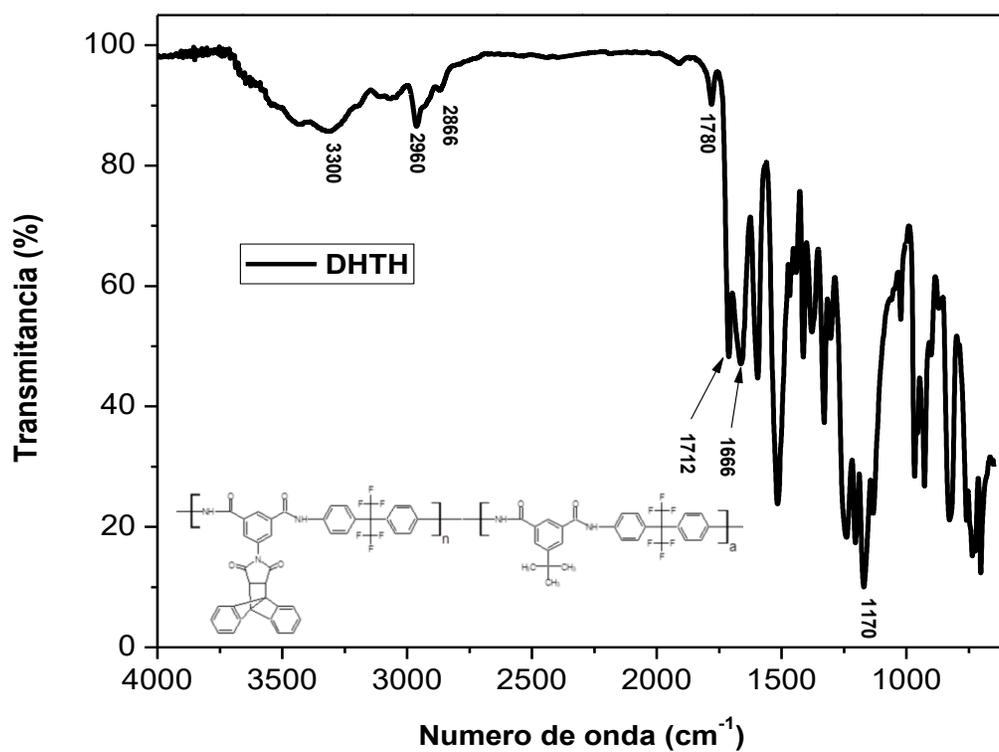


Figura 3.11 Espectro FTIR de las co-poliámidas DHTH y DDTD

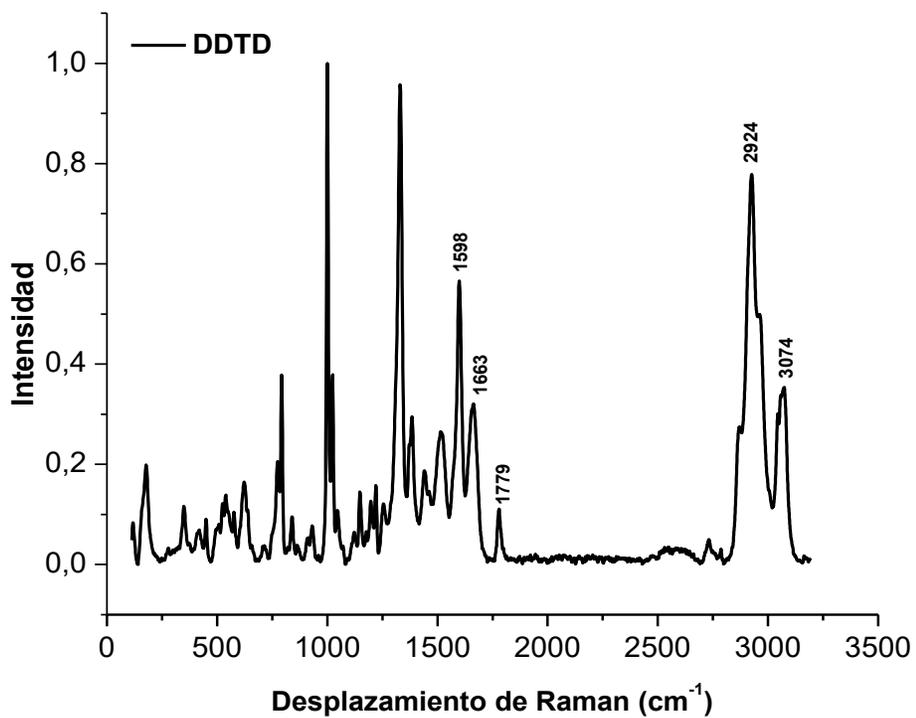
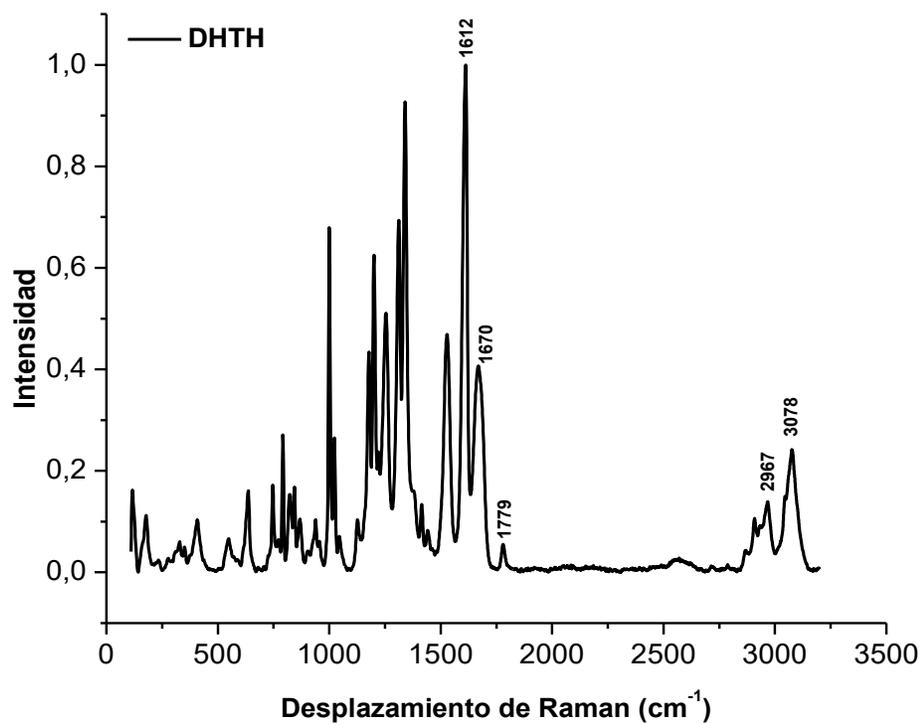


Figura 3.12 Espectro Raman de las co-poliámidas DHTH y DDTD

3.2.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear H-RMN

La Figura 3.13a muestra la asignación de protones para el espectro de ^1H -RMN [87,88] de la co-poliámida DHTH. La copoliámida DHTH presenta dos picos alrededor de 10.67 y 10.61 ppm respectivamente, que se asignan a los protones en los enlaces amida formados en la reacción de diácidos y diaminas (-CONH-). La Figura 3.13b muestra el espectro de ^1H -RMN de la copoliámida DDTD que tiene un solo pico alrededor de 10.05 ppm, que se atribuyó a los enlaces amida, debido al fuerte blindaje de los grupos (-CH₃) pertenecientes al grupo Dureno, que se muestra como un pico en el campo más alto. Ambos polímeros mostraron picos entre 7.16 y 8.53 ppm asociados con los diferentes protones en los anillos aromáticos. Finalmente, los protones de metilo de los grupos *tert*-butilo se observan a 1.36 ppm. Los resultados obtenidos de los análisis sugieren una síntesis correcta de las co-poliámidas propuestas.

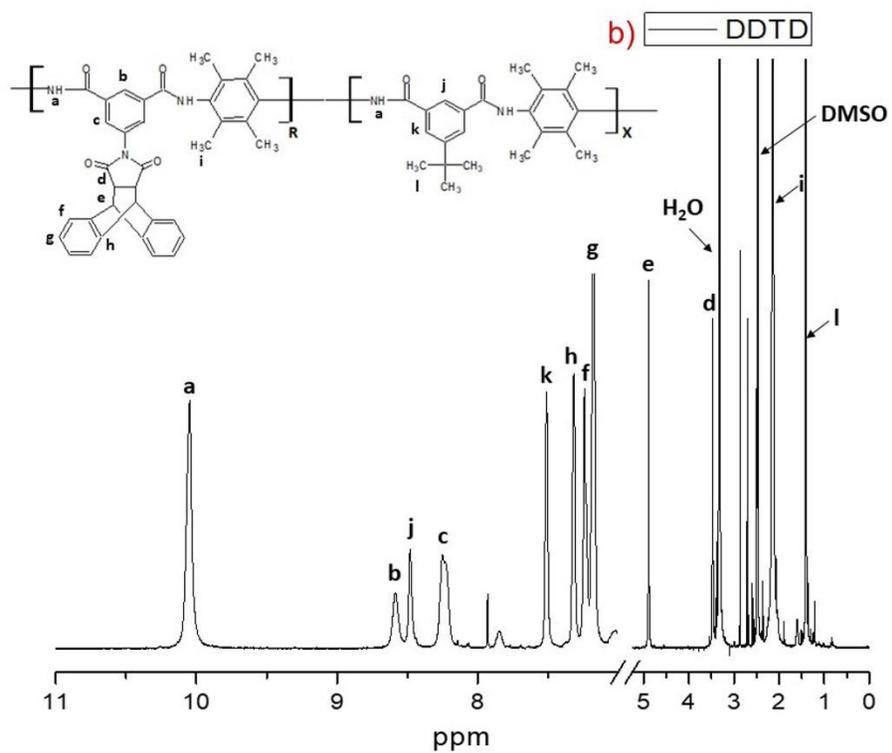
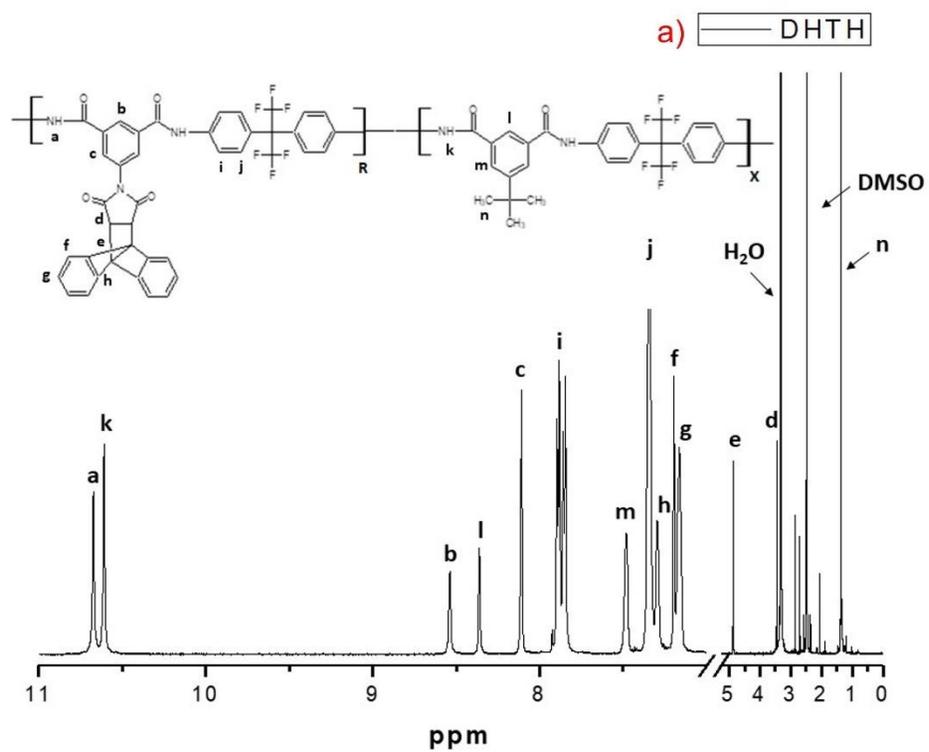


Figura 3.13 Espectro ¹H-RMN de las co-poliámidas aromáticas: a) DHTH y b) DDTD

3.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (ATG)

En la Figura 3.14 se observan las mediciones de DSC de las co-poliámidas DHTH y DDTD, las cuales sitúan los valores de T_g a 317 °C y 329 °C, respectivamente. La incorporación de los grupos colgantes voluminosos en el esqueleto de co-poliámidas proporciona una estructura rígida y una T_g alta, que aumenta con la incorporación del Dureno en la co-poliámidas DDTD.

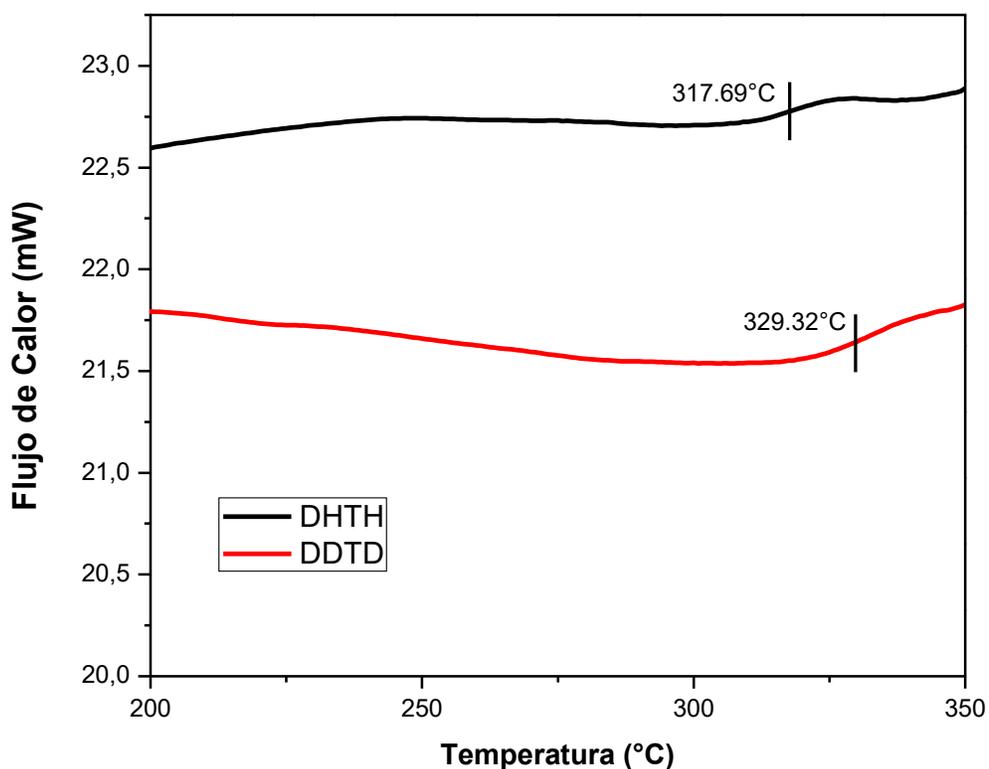


Figura 3.14 Termograma DSC de las co-poliámidas aromáticas DHTH y DDTD

El termograma de descomposición de las co-poliámidas se muestra en la Figura 3.15. Ambas películas DHTH y DDTD mostraron una buena estabilidad térmica hasta los 300 °C y masa residual por encima del 46% a 700 °C. Los termogramas TGA de las co-poliámidas muestran dos pérdidas de masa principales. El primero aproximadamente a 380- 400 °C se atribuye a la degradación del dibenzobarrileno en ambas co-poliámidas y la segunda

pérdida de peso se atribuye a la descomposición de la cadena principal en las películas DHTH (578 °C) y DDTD (574 °C).

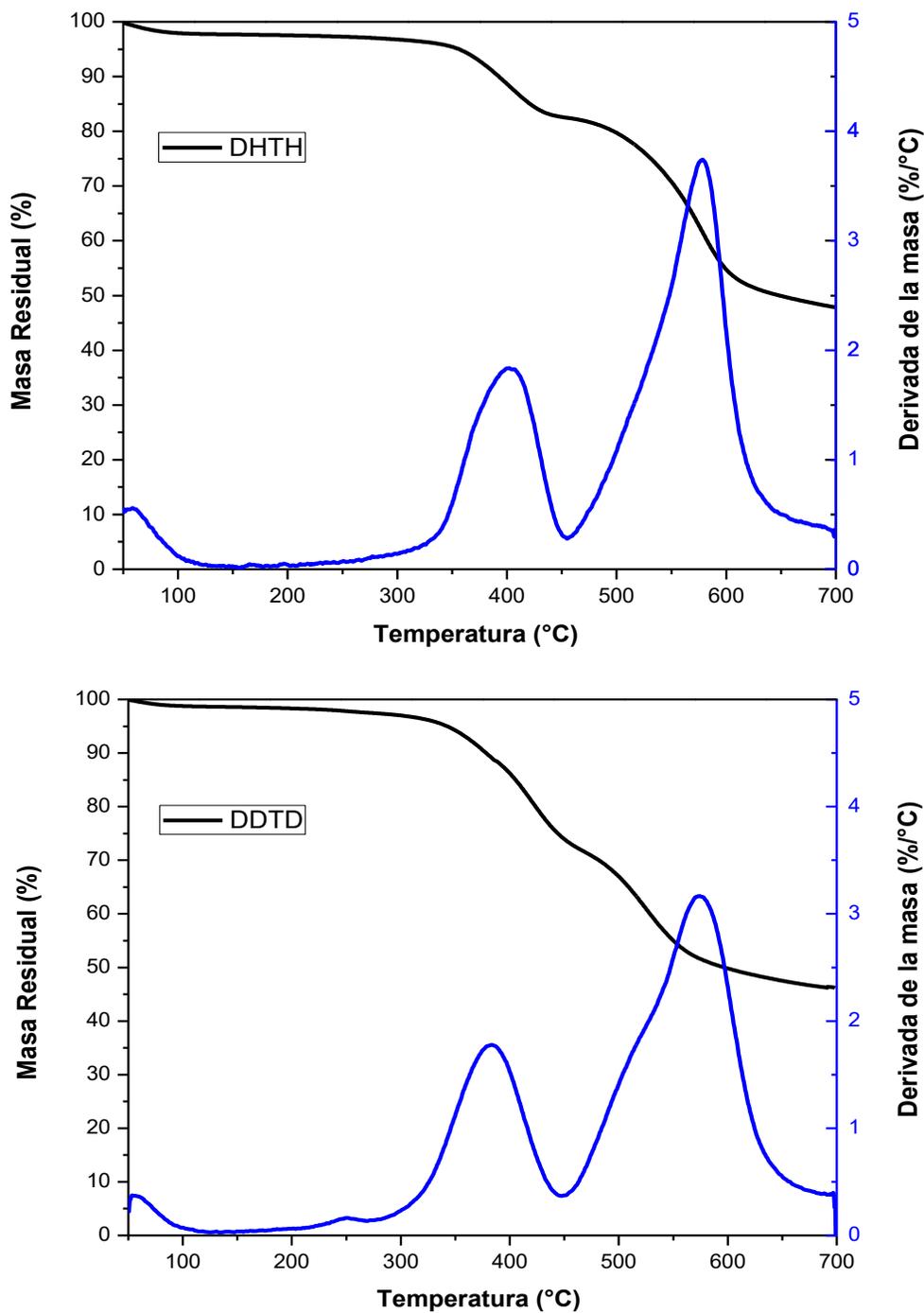


Figura 3.15 Termograma de ATG de las co-poliámidas DHTH y DDTD

3.2.5 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de las películas de copolímeros se observan en la Figura 3.16. Estos resultados confirman la naturaleza amorfa de las co-poliámidas sintetizadas debido a la introducción de grupos colgantes voluminosos. El BPG causa una separación entre las cadenas de polímero que se empaquetan y produce una disminución en la densidad de empaquetamiento y un aumento en el volumen libre fraccional [89,90]. El carácter amorfo se asocia con la combinación aleatoria de grupos dibenzobarrileno y *tert*-butilo, que muestran dos picos máximos de 2θ para DDTD a 12.6° y 20° , y para DHTH a 14° y 22° . Usando la ecuación de Bragg (Ec. 5) la distancia entre planos (*d*-spacing) para los dos máximos de la muestra DDTD se estimaron en 7.0 \AA y 4.4 \AA y para la muestra DHTH de 6.3 \AA y 4.0 \AA .

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. 5}$$

Donde *n* es un número entero, λ es la longitud de onda de rayos X, *d* es la distancia entre los planos en red cristalina, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

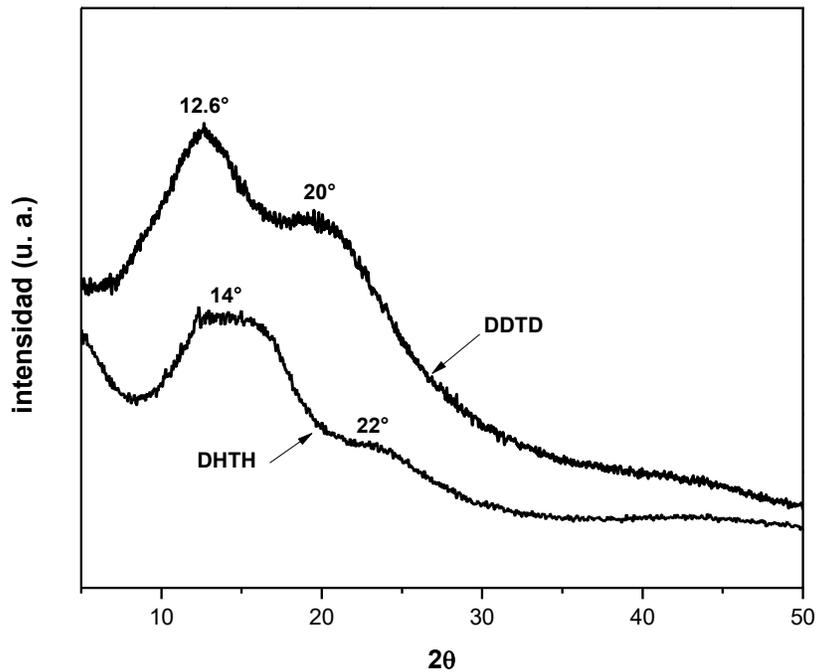


Figura 3.16 Patrones de difracción de rayos X de las co-poliámidas aromáticas

3.2.6 Morfología superficial AFM

La morfología superficial y la rugosidad media cuadrática (rms) de ambas co-poliámidas se muestran como imágenes tridimensionales en la Figura 3.17. Para la película DHTH se estimó una rugosidad rms de 0.94 nm y de 1.60 nm para la película DDTD. Los valores obtenidos de rugosidad de la superficie sugieren una superficie adecuada para la adhesión y modificación por otro sustrato para aplicaciones ópticas y de celdas solares.

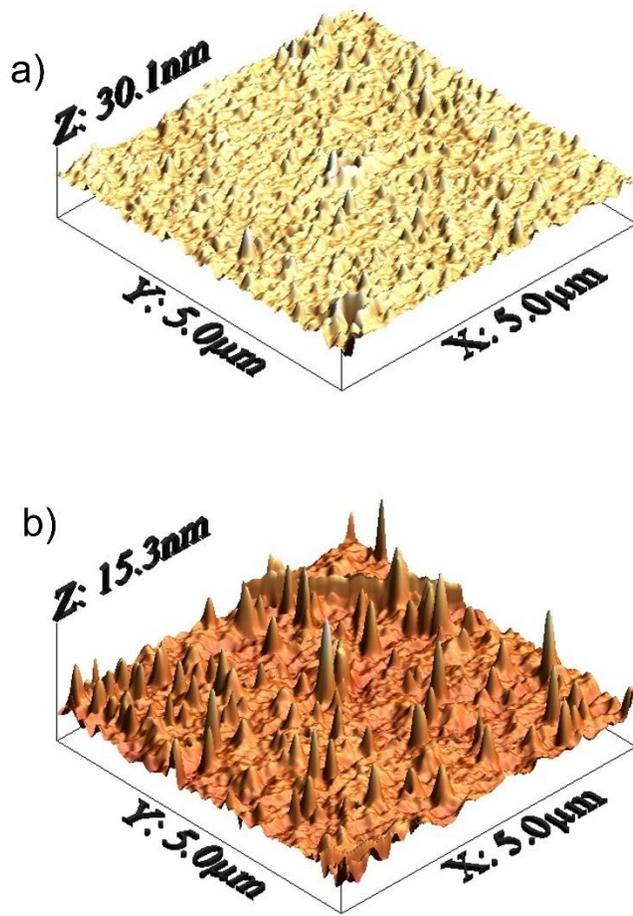


Figura 3.17 Imágenes 3D-AFM de las co-poliámidas: a) DHTH y b) DDTD

3.2.7 Propiedades mecánicas de las películas de co-poliámidas

Los resultados de las propiedades mecánicas para las co-poliámidas aromáticas se obtuvieron de una curva típica de esfuerzo contra deformación en un ensayo de tensión cuyo resultado se muestra en la Figura 3.18. Los parámetros obtenidos de la prueba de tensión se presentan en la Tabla 3.1. Ambas películas de co-poliámidas exhibieron buenas resistencias a la tensión en un intervalo de 90.0-100.2 MPa, módulos elásticos en el intervalo de 4.0-4.3 GPa y porcentaje de alargamiento entre 2.9% y 4.5%, aunque las mejores propiedades mecánicas fueron para la co-poliámida sintetizada con la diamina Dureno. Las propiedades mecánicas obtenidas en ambas co-poliámidas son consistentes

con lo que se ha reportado para este tipo de polímeros, en el que generalmente se reportan elevados módulos elásticos para un bajo porcentaje de elongación, en gran parte debido a la estructura química de la cadena principal [41]. En nuestro caso, los resultados se atribuyen a la introducción de grupos colgantes voluminosos en la cadena principal del polímero que provocan aumentos en la rigidez de la co-poliámidas. A pesar de los altos módulos exhibidos por las películas de co-poliámidas aromáticas, éstas muestran una alta flexibilidad como se observa en la Figura 3.19.

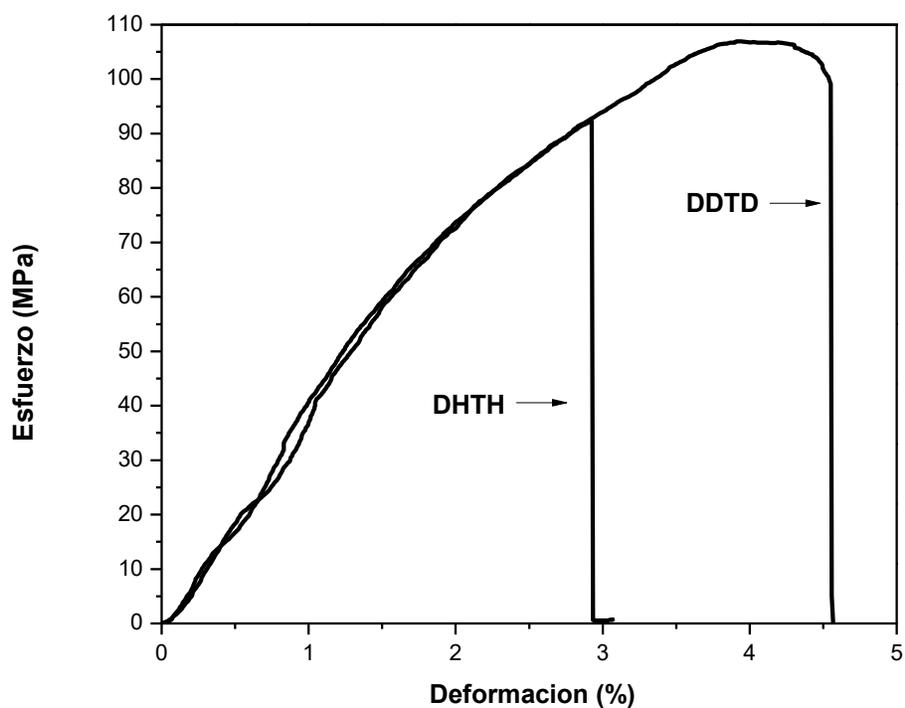


Figura 3.18 Curva de esfuerzo-deformación de las películas de co-poliámidas



Figura 3.19 Película de co-poliámida DDTD flexible y transparente

Tabla 3.1 Propiedades mecánicas de las películas de las co-poliámidas aromáticas.

Co-poliámida	Esfuerzo de Tensión (MPa)	Módulo de tensión (GPa)	Resistencia a la cedencia (MPa)	Elongación (%)
DHTH	91.5 ± 3.4	4.3 ± 0.9	62.8 ± 3.1	2.9 ± 2.8
DDTD	100.2 ± 2.9	4.1 ± 1.1	61.4 ± 2.4	4.5 ± 3.1

3.2.8 Transmitancia óptica de las películas de co-poliámidas aromáticas

La transmitancia óptica de las películas de co-poliámidas se muestra en la Figura 3.20. Los espectros de UV-Vis de las películas DHTH y DDTD muestran una alta transmitancia óptica de 88% y 89%, respectivamente, en la región visible (400-780 nm) y una longitud de onda de corte de 348 nm y 329 nm, respectivamente, valores muy por encima del valor reportado para KAPTON® o UPILEX®. La alta transmitancia de ambas co-poliámidas se atribuye a la presencia de grupos colgantes voluminosos (BPG) como el dibenzobarreleno y el *tert*-butilo, que aumentan la distancia intermolecular y disminuyen la formación complejos de transferencia de carga (CTC) intermolecular evitando una alta absorción en el intervalo UV-Vis [7–9,91,92].

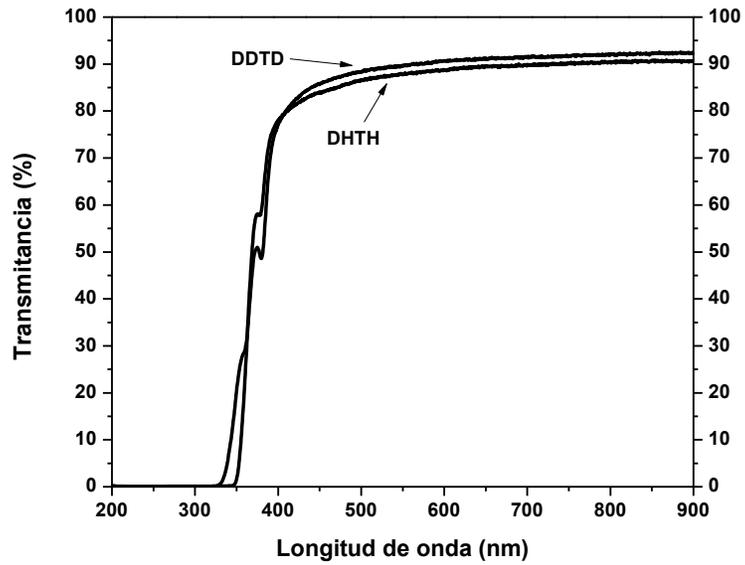


Figura 3.20 Espectro de transmittancia óptica de las películas de co-poliámidas

3.3 Síntesis de ZnS sobre sustratos poliméricos

Previo al depósito del ZnS se midió la transmittancia del quitosano, de las co-poliámidas y de 2 materiales de referencia como son el vidrio, Kapton®. Los resultados de la caracterización óptica se muestran en la Figura 3.21.

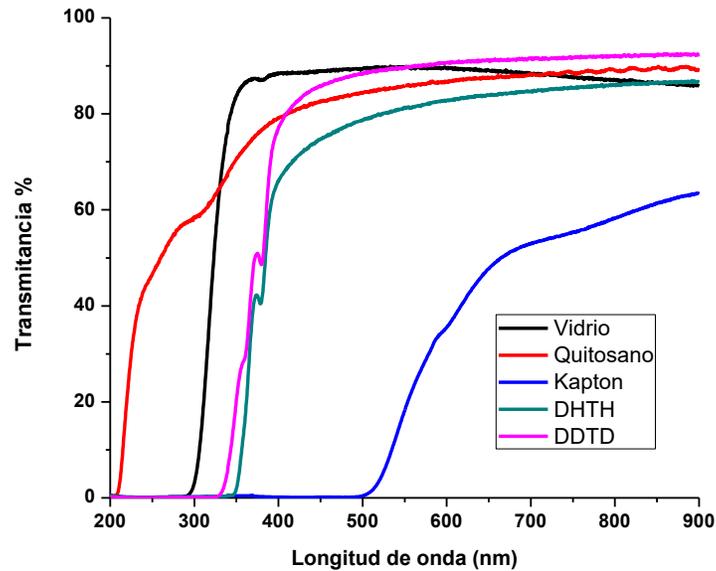


Figura 3.21 Espectro de transmittancia óptica de las co-poliámidas, el quitosano, Kapton y vidrio como materiales de referencia.

El espectro de UV-Vis muestra los resultados para las co-poliámidas en las que se utilizaron las diaminas HFA y Dureno. La película de DHTH muestra una transmittancia de 88% en la región visible (400-780 nm) y una longitud de onda de corte de 348 nm. La película de DDTD muestra la más alta transparencia de 89% en la región visible y un corte de longitud de onda a 329 nm. Para el quitosano se tuvo un 86% y un corte de longitud de onda a 206 nm. El vidrio y el Kapton mostraron un 89% y 28% respectivamente. Un dato importante para considerar en estos resultados es el borde de longitud de onda donde cada material empieza a transmitir. Se puede observar que el quitosano muestra el mayor intervalo de longitud de onda, incluso comparado con el vidrio. Las dos co-poliámidas sintetizadas muestran un comportamiento similar cercano a los 350 nm. La poliamida Kapton muestra una transmittancia después de los 500 nm, lo que implica un menor intervalo de transmisión del espectro. Con los resultados obtenidos, el quitosano mostró los mejores resultados de transmittancia para el depósito de ZnS, seguido del vidrio y de las dos co-poliámidas que mostraron un comportamiento similar. Esto indica que el quitosano y las co-poliámidas sintetizadas, resultan favorables para ser utilizadas como sustratos para el depósito de ZnS. Sin embargo, es necesario considerar la técnica adecuada de depósito para cada uno de los sustratos. El resumen de las propiedades ópticas se observa en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Propiedades ópticas de las películas de las co-poliámidas aromáticas.

Materiales	Transmitancia óptica (%)^a	Borde de longitud de onda de la transmitancia (nm)
DDTD	89	329
DHTH	88	348
Quitosano	86	206
Vidrio	89	290
Kapton	28	498

^a Promedio de transmitancia en la región visible (400 a 780 nm)

3.3.1 El depósito por baño químico

3.3.1.1 Caracterización óptica

Las co-poliámidas caracterizadas anteriormente por espectrofotometría UV-Vis que ofrecieron una buena transparencia óptica, fueron utilizadas como sustratos para el depósito de ZnS por la técnica baño químico (CBD). Con el quitosano no fue posible hacer el depósito por CBD, ya que no resistió las condiciones alcalinas del baño y se fundió dentro del mismo. Es importante mencionar que cada muestra usada como sustrato fue debidamente rastreada durante el crecimiento del ZnS, el espectro de absorbancia fue restado de cada medida en cada caso, para poder evaluar correctamente la absorbancia únicamente del ZnS depositado. La importancia y necesidad de este rastreo se debe a que no todos los sustratos son idénticos, ya que podrían variar en el espesor.

En la Figura 3.22 se observa la comparación en la absorbancia entre la co-poliámid DHTH y la co-poliámid DHTH con el depósito de ZnS. En dicha Figura se observa una caída súbita de la señal partiendo de los 350 nm hasta llegar a una alta absorbancia en 375 nm. Posteriormente, se logra apreciar una estabilidad en la señal decreciendo hasta los 900 nm. En la Figura 3.23 se observa la comparación en la absorbancia entre la co-poliámid DDTD y la co-poliámid DDTD con el depósito de ZnS. En el espectro con el depósito se observa una caída súbita en la señal partiendo de los 330 nm hasta llegar a una absorbancia en los 350 nm, posteriormente se logra apreciar una estabilidad en la señal decreciendo hasta 900 nm. En ambas gráficas se observa un aumento en la absorción en comparación con la

medición del co-polimero solo. El aumento en la absorción se debe a la película de ZnS sobre el sustrato. Las energías de banda prohibida del ZnS no pudieron ser calculados para los depósitos sobre los co-polimeros, debido a que la longitud de onda del borde de los sustratos está aproximadamente en 350 y 330 nm y el gap de energía de 3.7 eV del ZnS se encuentra en 330 nm, provocando que no sea posible observarlo debido al traslape con el sustrato.

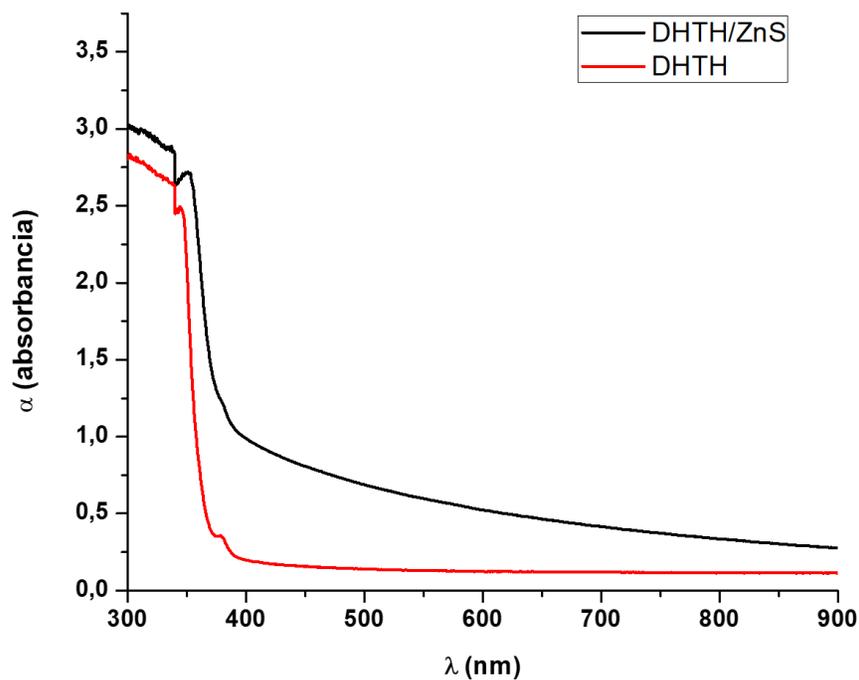


Figura 3.22 Espectro de absorción de ZnS depositado por CBD sobre DHTH.

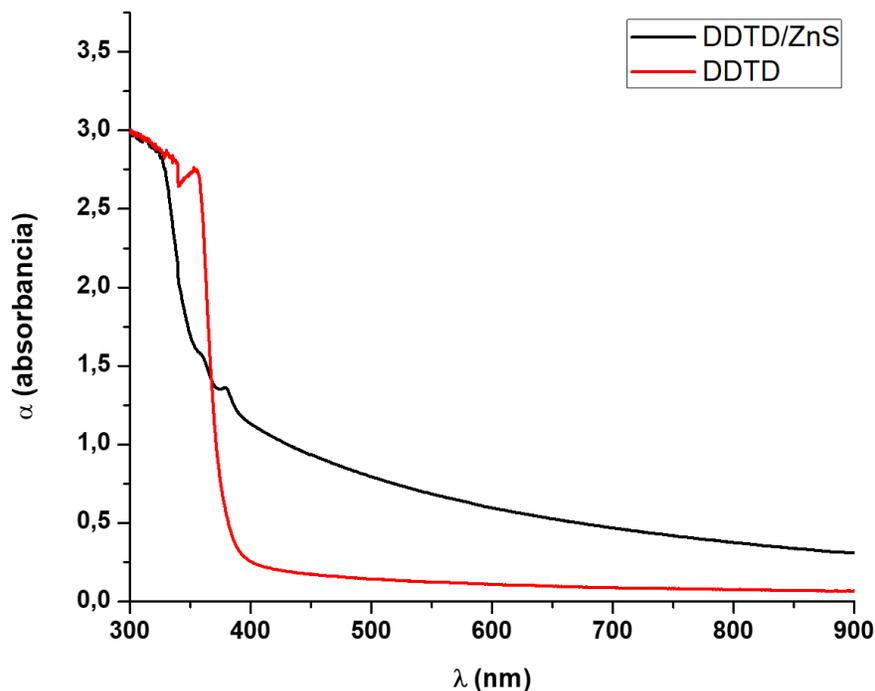


Figura 3.23 Espectro de absorción de ZnS depositado por CBD sobre DDTD.

3.3.1.2 Caracterización de películas de ZnS mediante SEM y EDS.

La morfología superficial y composición química de las películas de ZnS se obtuvieron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS). En la Figura 3.24 se puede observar la micrografía SEM y el espectro EDS de la co-poliámidas DHTH. En ella se obtuvo una superficie relativamente lisa y con una composición elemental de C, O y F, tal y como corresponde a la estructura química de la co-poliámidas. En la Figura 3.25 se observa la micrografía de ZnS depositada por CBD sobre el sustrato DHTH, donde se muestra una superficie cubierta por la película del semiconductor, lo cual fue corroborado con el espectro EDS en que se determinó la presencia de Zn y S, así como de C y O en cantidades menores.

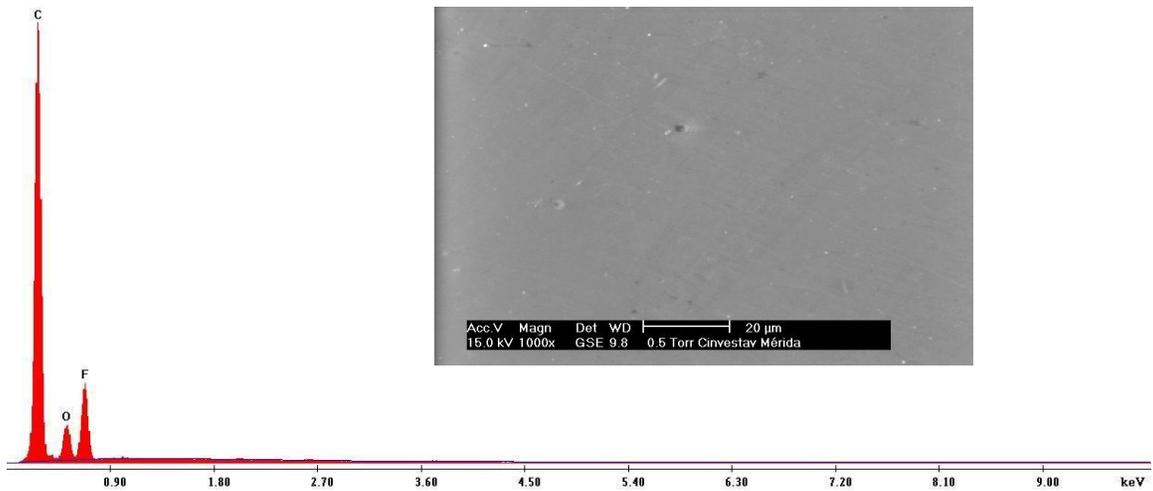


Figura 3.24 Imagen de SEM y EDS de la co-poliamida DHTH.

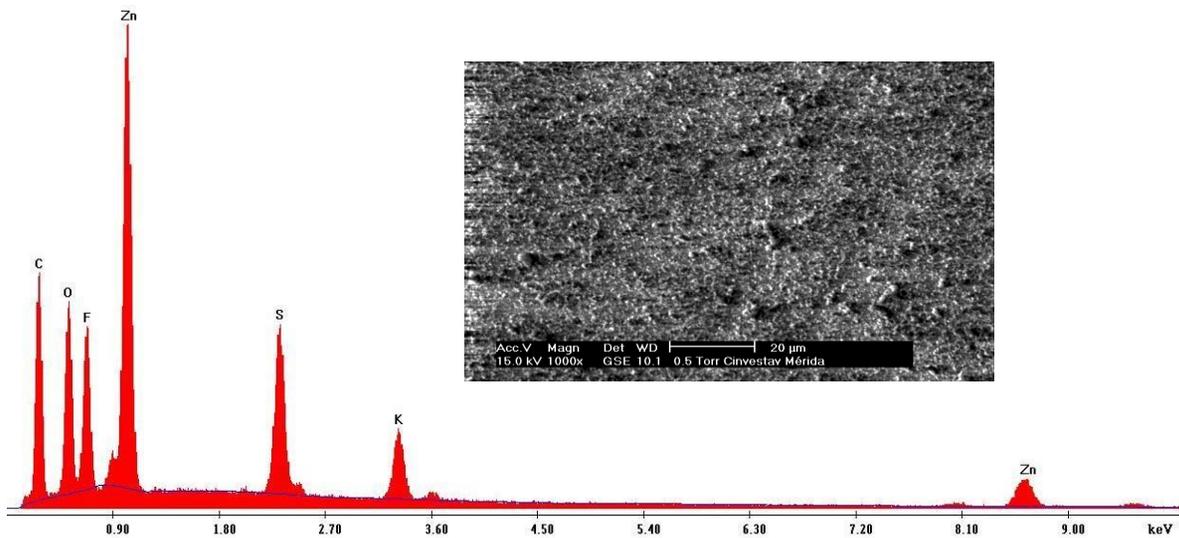


Figura 3.25 Imagen de SEM y EDS del ZnS depositado por CBD sobre la co-poliamida DHTH.

En la Figura 3.26 se puede observar la micrografía MEB y el espectro EDX de la co-poliamida DDTD. En ella se tiene una superficie relativamente lisa y con una composición elemental de C y O, tal y como corresponde a la estructura química de la co-poliamida. En

la Figura 3.27 se observa la micrografía de ZnS depositada por CBD sobre el sustrato DDTD, en ella se tiene una superficie cubierta por la película del semiconductor, lo cual se corroboró con el espectro EDX en que se tiene la presencia de Zn y S.

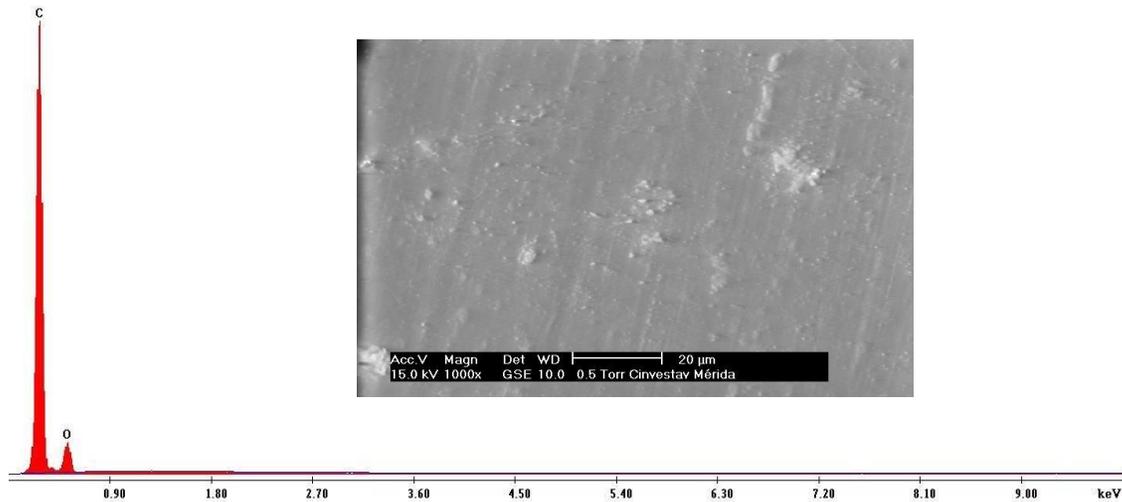


Figura 3.26. Imagen de SEM y EDS de la co-poliamida DDTD

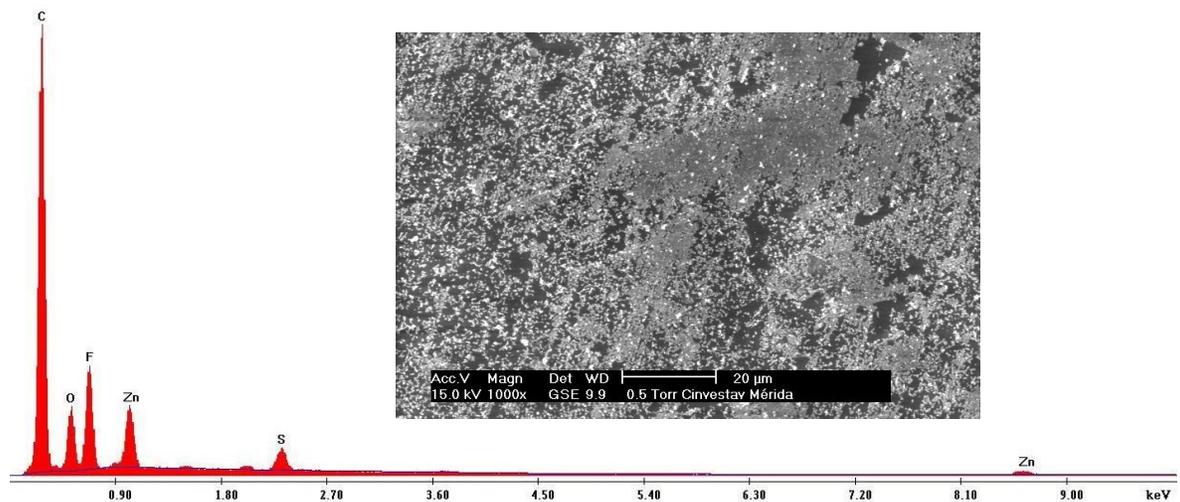


Figura 3.27 Imagen de SEM y análisis EDS de ZnS depositado por CBD sobre sustrato DDTD

3.3.1.3 Estructura cristalina

Como se mencionó en los antecedentes, para el ZnS existen dos tipos de estructura cristalina, una estructura cúbica (blenda de zinc) y una hexagonal (wurtzita). En trabajos previos se ha reportado la formación de blenda de zinc [93,94] y en algunos casos la

formación de wurtzita [95,96] mediante la técnica de CBD, dependiendo de las condiciones de crecimiento de la película, de la temperatura y de la concentración del precursor. La estructura cristalina de las películas depositadas sobre los sustratos de co-poliámidas fue determinada por difracción de rayos X (XRD). En la Figura 3.28 se observa el espectro de XRD para la muestra depositada sobre DHTH. En ella se obtuvieron picos definidos característicos de la estructura zincblenda, en $2\theta \approx 28.6$ (111), $2\theta \approx 33.1$ (200) y $2\theta \approx 47.4$ (220). En la Figura 3.29 se observa el espectro de XRD para la muestra depositada sobre DDTD, mostrando los picos similares y característicos de la estructura zincblenda, en $2\theta \approx 28.5$ (111), $2\theta \approx 33.1$ (200) y $2\theta \approx 47.5$ (220) [JCPDS 05-0556]. Los resultados muestran la síntesis y formación del cristal de ZnS sobre los sustratos poliméricos de co-poliámidas aromáticas.

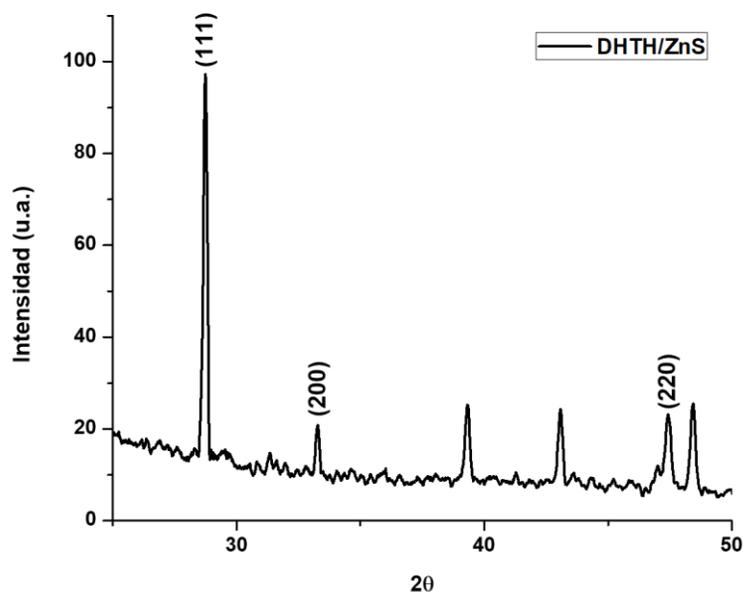


Figura 3.28 Difractogramas de ZnS depositado por CBD sobre DHTH

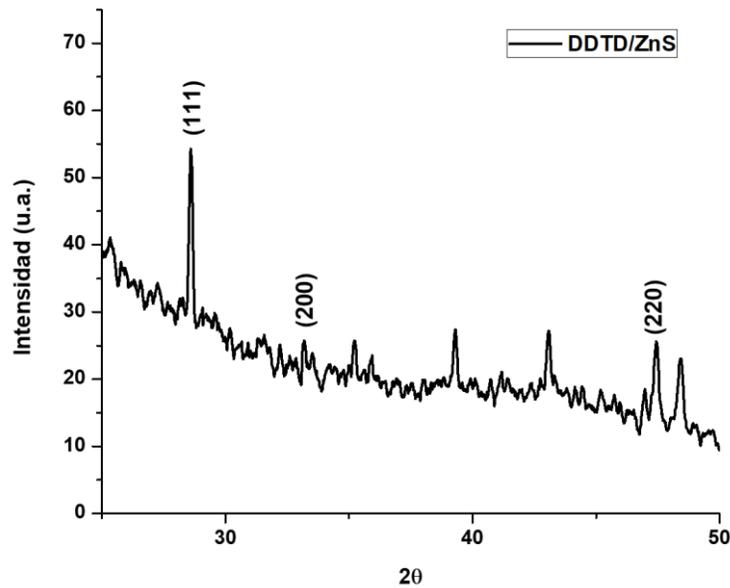


Figura 3.29 Difractogramas de ZnS depositado por CBD sobre DDTD

3.3.2 Depósito por RF magnetron sputtering

Debido a que las películas de quitosano no fueron capaces de resistir las condiciones del baño químico, se realizó el depósito de ZnS por la técnica de pulverización catódica asistida por radio frecuencia y campo magnético.

3.3.2.1 Caracterización óptica

En la Figura 3.30 se observa una gráfica de α vs λ con una buena absorbancia para una longitud de onda de 400 nm que corresponde al sustrato de quitosano con el depósito de ZnS. De igual forma, se graficó α^2 vs $h\nu$ en la que se obtuvo una energía de banda prohibida de 3.5 eV, valor dentro de los valores reportados en la literatura para el ZnS (cúbico) [97]. Con esta información obtenida se corroboró el depósito de ZnS sobre quitosano puro.

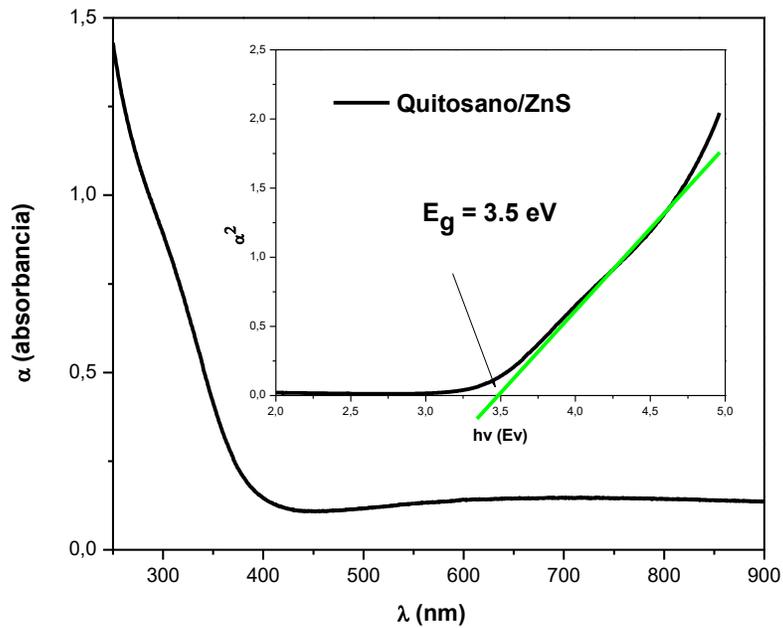


Figura 3.30 Espectro de absorción de ZnS depositado sobre quitosano

3.3.2.2 Caracterización de películas de ZnS mediante SEM y EDS.

La morfología superficial y composición química de las películas de ZnS sobre quitosano se obtuvieron mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía. En la Figura 3.31 se puede observar la micrografía SEM y el espectro EDS del quitosano puro. Se muestra una superficie relativamente lisa y con una composición elemental de C, O y N, correspondiente a la estructura química del quitosano. En la Figura 3.32 se observa la micrografía de ZnS depositada por RF sputtering sobre el sustrato de quitosano, mostrando una superficie cubierta por la película del semiconductor, corroborada con el espectro EDS obtenida mostrando la presencia del Zn y del S.

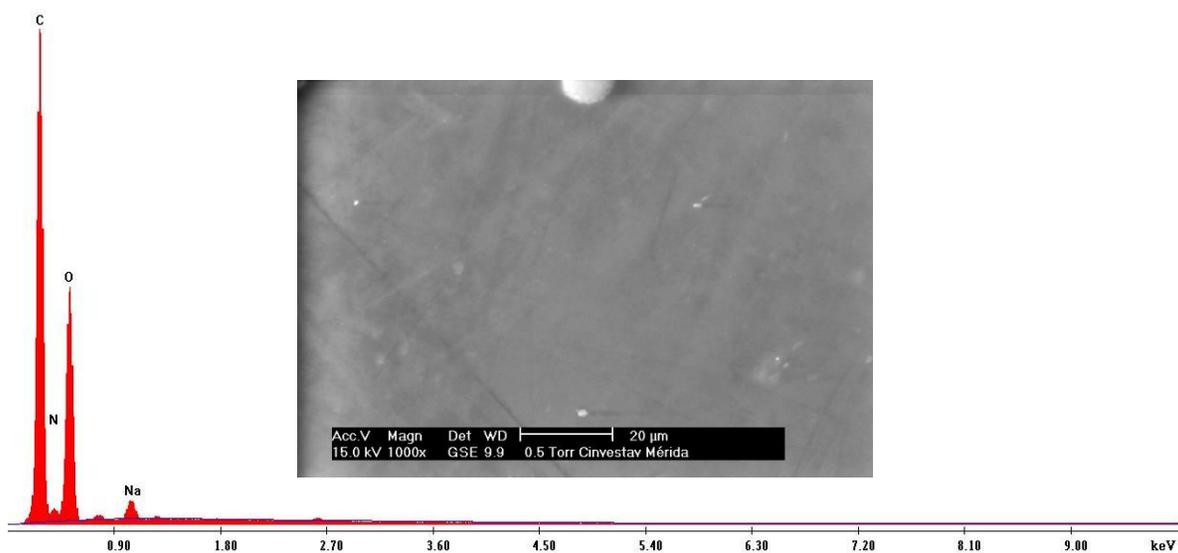


Figura 3.31 Imagen de SEM y análisis EDS del quitosano

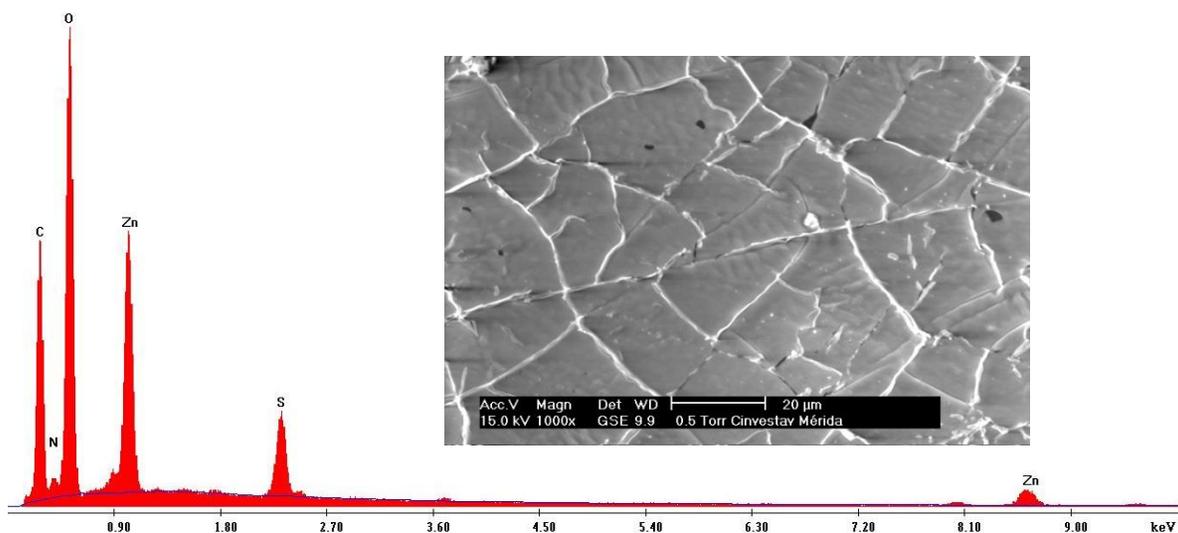


Figura 3.32 Imagen de SEM y análisis EDS de ZnS depositado por RF sputtering sobre el sustrato de quitosano

3.3.2.3 Estructura cristalina

La estructura cristalina de la película deposita sobre quitosano fue determinado mediante difracción de rayos x. En la figura 3.33 se observa el espectro de XRD para la muestra depositada sobre quitosano, mostrando picos característicos de la estructura zinc blenda,

en $2\theta \approx 28.5$ (111), $2\theta \approx 33.1$ (200) y $2\theta \approx 47.4$ (220) [JCPDS 05-0556]. Los resultados muestran la síntesis y formación del cristal de ZnS sobre el sustrato polimérico de quitosano.

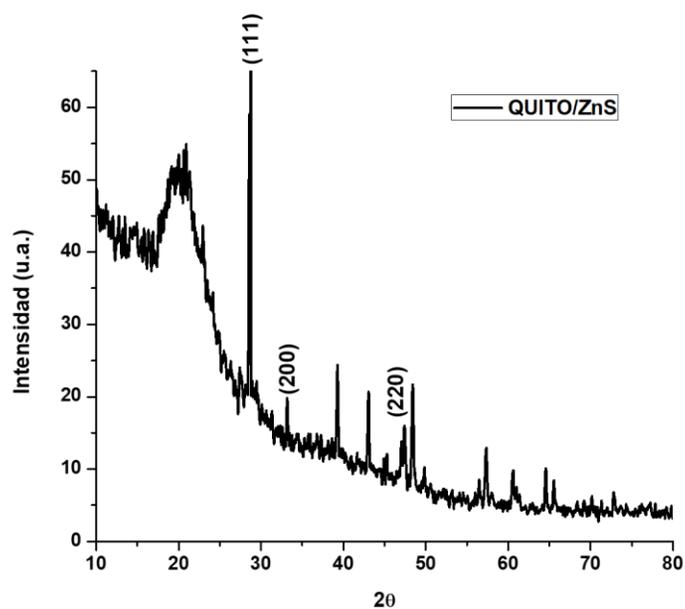


Figura 3.33 Difractograma de ZnS depositado por RF magnetron sputtering sobre quitosano

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mostraron que el quitosano experimenta cambios estructurales y de composición durante su entrecruzamiento químico con glutaraldehído. Mediante FTIR-Raman se mostró la presencia de enlaces imina (base de Schiff) acompañado con una reducción en los grupos amino, y comprobado mediante titulación ácido-base. Este polímero se vuelve más amorfo con el grado de entrecruzamiento, aunque menos estable térmicamente. Además, se observó que existe una relación entre el entrecruzamiento del quitosano y su potencial óptico mediante espectroscopía Uv-Vis ya que se observó en todos los casos un desplazamiento a longitudes de onda de absorción mayores conforme aumentó el tiempo de entrecruzamiento. Este aumento del entrecruzamiento provocaría un mayor empaquetamiento de las cadenas del quitosano y por ende un menor espacio para la absorción de energía que pudiera tener el material. Este hecho da indicios de que se podría entonces lograr controlar la longitud de onda de absorción del quitosano en función del entrecruzamiento y con ello poder obtener un material que absorba energía según convenga a la aplicación. El quitosano entrecruzado con glutaraldehído, sin embargo, no pudo ser recubierto mediante baño químico ya que no resistió las condiciones químicas empleadas. Sin embargo, cuando se empleó RF magnetron sputtering se logró realizar el depósito de ZnS, resultando en un recubrimiento con características idóneas para su aplicación como capa buffer en celdas solares de película delgada.

Dos nuevas co-poliámidas denominadas DDTD y DHTH, se sintetizaron combinando dos grupos colgantes voluminosos, dibenzobarrileno y *tert*-butilo, con diaminas aromáticas rígidas. Las películas DDTD y DHTH mostraron buenas propiedades mecánicas, alta estabilidad térmica y alta transparencia óptica (88-89% en el rango UV-Vis). Estos resultados se atribuyen a la combinación aleatoria de diferentes grupos colgantes voluminosos. Los resultados indican que es posible generar sustratos de películas altamente transparentes debido al empaquetamiento irregular de la cadena principal polimérica, como se observa en los resultados de la difracción de rayos X. Aprovechando las propiedades obtenidas de las películas de co-poliámidas, es posible usarlas como sustratos flexibles para aplicaciones de celdas solares flexibles u otros dispositivos electrónicos flexibles. Además, presentan la ventaja adicional de no requerir un procesamiento posterior para obtener una alta transmitancia óptica. Además, estos

copolímeros exhibieron las propiedades requeridas para el depósito de ZnS mediante técnicas como la de baño químico.

Finalmente, se caracterizaron los depósitos de ZnS por CBD y RF magnetron sputtering sobre los sustratos. De la síntesis del ZnS por CBD sobre las co-poliámidas DHTH y DDTD se concluye que, debido a los resultados obtenidos en la caracterización óptica, las co-poliámidas poseen una alta transparencia en la región de los 350 nm a 800 nm, sin embargo, en la región de los 330 nm (donde se encuentra la banda prohibida del ZnS) posee una alta absorbancia por lo que no fue posible observar el gap de energía del semiconductor. Debido a esto, se realizaron las micrografías por MEB y se obtuvo el espectro por EDX, en los que se pudo observar la capa del semiconductor y la presencia del Zn y S. Los resultados del DRX mostraron la formación de la estructura zinc-blenda del ZnS sobre ambas co-poliámidas. De la síntesis del ZnS por RF magnetron sputtering sobre el quitosano se concluye que, debido a su longitud de onda inicial de transmitancia del quitosano en aproximadamente 206 nm, fue posible observar el gap de energía del semiconductor (3.5 eV). Las micrografías por MEB y el espectro EDX corroboraron el depósito de ZnS, además de que en los difractogramas DRX se pudo observar la obtención de la estructura cristalina zinc-blenda del ZnS. Con los resultados obtenidos se concluye el correcto depósito del ZnS sobre los diferentes sustratos.

5. REFERENCIAS

- [1] M. Günthner; M. Pscherer; C. Kaufmann; G. Motz, High emissivity coatings based on polysilazanes for flexible Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 123, 97–103, 2014.
- [2] K. Yang; M.A. Rahman; K. Jeong; H.-S. Nam; J. Kim; J. Lee; Semitransparent, thin metal grid-based hybrid electrodes for polymer solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 23, 104–109, 2014.
- [3] K. Zajac; S. Brunner; C.A. Kaufmann; R. Caballero; H. Schock; A. Rahm; C. Scheit; H. Zachmann; F. Kessler; R. Wuerz; P. Schülke, Latest results of the German joint project “flexible CIGSe thin film solar cells for space applications,” in: *2010 35th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, 16–19, 2010.
- [4] C. Becker; D. Amkreutz; T. Sontheimer; V. Preidel; D. Lockau; J. Haschke; L. Jogschies; C. Klimm; J.J. Merkel; P. Plocica; S. Steffens; B. Rech, Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 119, 112–123, 2013.
- [5] A. Romeo; G. Khrypunov; F. Kurdesau; M. Arnold; D.L. Bätzner; H. Zogg; A.N. Tiwari, High-efficiency flexible CdTe solar cells on polymer substrates, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90, 3407–3415, 2006.
- [6] X. Mathew; J.P. Enriquez; A. Romeo; A.N. Tiwari, CdTe/CdS solar cells on flexible substrates, *Sol. Energy.* 77, 831–838, 2004.
- [7] Z. Ge; S. Yang; Z. Tao; J. Liu; L. Fan, Synthesis and characterization of novel soluble fluorinated aromatic polyamides derived from fluorinated isophthaloyl dichlorides and aromatic diamines, *Polymer (Guildf).* 45, 3627–3635, 2004.
- [8] A. Javadi; A. Shockravi; M. Koohgard; A. Malek; F.A. Shourkaei, S. Ando, Nitro-substituted polyamides: A new class of transparent and highly refractive materials, *Eur. Polym. J.* 66, 328–341, 2015.
- [9] L. Yi; C. Li; W. Huang; D. Yan, Soluble and transparent polyimides with high T_g from a new diamine containing tert-butyl and fluorene units, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 54, 976–984, 2016.

- [10] H.-W. Schock in *Properties of Chalcopyrite-Based Materials and Film Deposition for Thin-Film Solar Cells*, Y. Hamakawa, Ed.; Thin-Film Sol. Cells Next Gener. Photovoltaics Its Appl., Berlin, 2004, 163–182.
- [11] K. Ramanathan; M.A. Contreras; C.L. Perkins; S. Asher; F.S. Hasoon; J. Keane; D. Young; M. Romero; W. Metzger; R. Noufi; J. Ward; A. Duda, Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 11, 225–230, 2003.
- [12] M.H. Hannon; M.W. Dashiell; L.C. DiNetta; A.M. Barnett; Lightweight, light-trapped, thin GaAs solar cell for spacecraft applications: progress and results update, *Twenty Fifth IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, 191–194, 1996.
- [13] K. Otte; L. Makhova; A. Braun; I. Konovalov, Flexible Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells for space application, *Thin Solid Films.* 511–512, 613–622, 2006.
- [14] F. Kessler; D. Rudmann, Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules, *Sol. Energy.* 77, 685–695, 2004.
- [15] F. Kessler; D. Herrmann; M. Powalla, Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells, *Thin Solid Films.* 480–481, 491–498, 2005.
- [16] F. Kessler; K. Herz; M. Powalla; M. Hartmann; M. Schmidt; A. Jasenek; H.W. Schock, Flexible and monolithically integrated CIGS-Modules, *MRS Proc.* 668, 3-6, 2001.
- [17] K. Otte; G. Lippold; H. Neumann; A. Schindler, Hydrogen in CuInSe₂, *J. Phys. Chem. Solids.* 64, 1641–1647, 2003.
- [18] D. Rudmann; F.-J. Haug; M. Kaelin; H. Zogg; A.N. Tiwari; G. Bilger, Low Temperature Growth of CIGS Thin Films for Flexible Solar Cells, *MRS Proc.* 668, 3-8, 2001.
- [19] D. Bremaud; D. Rudmann; G. Bilger; H. Zogg; A.N. Tiwari, Towards the development of flexible CIGS solar cells on polymer films with efficiency exceeding 15%, *Conf. Rec. Thirty-First IEEE Photovolt. Spec.*, 223–226, 2005.
- [20] K. Mukati; B.A. Ogunnaike; E. Eser; S. Fields; R.W. Birkmire, Design Strategy for Scale-Up of Physical Vapor Deposition of Cu(InGa) Se₂ on Flexible Substrates, *IEEE 4th World Conf. Photovolt. Energy Conf.*, 1842–1845, 2006.

- [21] I. Repins; M.A. Contreras; B. Egaas; C. DeHart; J. Scharf; C.L. Perkins; B. To; R. Noufi, 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 16, 235–239, 2008.
- [22] D. Hariskos; S. Spiering; M. Powalla, Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules, *Thin Solid Films.* 480–481, 99–109, 2005.
- [23] R.N. Bhattacharya; M.A. Contreras; B. Egaas; R.N. Noufi; A. Kanevce; J.R. Sites, High efficiency thin-film CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ photovoltaic cells using a Cd_{1-x}Zn_xS buffer layer, *Appl. Phys. Lett.* 89, 253-503, 2006.
- [24] A. Ismail; M.J. Abdullah, The structural and optical properties of ZnO thin films prepared at different RF sputtering power, *J. King Saud Univ. - Sci.* 25, 209–215, 2013.
- [25] Q. Wang; Y. Xie; F. Soltani-kordshuli; M. Eslamian, Progress in emerging solution-processed thin film solar cells – Part I : Polymer solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 56, 347–361, 2016.
- [26] F.C. Krebs, Polymeric solar cells; materials, design, manufacture, *DEStech Publications*, 2010.
- [27] M. Sibinski; Z. Lisik, Polycrystalline CdTe solar cells on elastic substrates, *Bull. Pol. Ac. Tech.* 55, 287, 2007.
- [28] G.H. Tariq; M. Anis-ur-Rehman, Comparison of Structural Properties of Thermally Evaporated CdTe Thin Films on Different Substrates, *Adv. Mater. XII, Trans Tech Publications*, 429–435, 2012.
- [29] M. Sibinski; K. Znajdek, Innovative Elastic Thin-Film Solar Cell Structures Solar Cell Structures, *Sol. Cells - Thin-Film Technol.*, 253–274, 2011.
- [30] H. Ni; J. Liu, Z; Wang; S. Yang, A review on colorless and optically transparent polyimide films : Chemistry , process and engineering applications, *J. Ind. Eng. Chem.* 28, 16–27, 2015.
- [31] V. Sousa Andrade; B. de Barros Neto; K. Fukushima; G.M. de Campos Takaki, Effect of medium components and time of cultivation on chitin production by *Mucor*

- circinelloides (*Mucor javanicus* IFO 4570) -- a factorial study., *Rev. Iberoam. Micol.* 20, 149–153, 2003.
- [32] O. Rojas; M. Moya; M. Sibaja; C. Ruepert; J. Vega-Baudrit, Estudio de la liberación controlada de plaguicidas incorporados en hidrogeles de ácido itacónico, *Rev. Iberoam. Polímeros.* 5, 133–143, 2004.
- [33] B. Smitha; D.A. Devi; S. Sridhar, Proton-conducting composite membranes of chitosan and sulfonated polysulfone for fuel cell application, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33, 4138–4146, 2008.
- [34] A. Sionkowska, Effects of solar radiation on collagen and chitosan films, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 82, 9–15, 2006.
- [35] H. Zhu; R. Jiang; L. Xiao; L. Liu; C. Cao; G. Zeng, CdS nanocrystals/TiO₂/crosslinked chitosan composite: Facile preparation, characterization and adsorption-photocatalytic properties, *Appl. Surf. Sci.* 273, 661–669, 2013.
- [36] R. Jiang; H. Zhu; J. Yao; Y. Fu; Y. Guan, Chitosan hydrogel films as a template for mild biosynthesis of CdS quantum dots with highly efficient photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 258, 3513–3518, 2012.
- [37] A.K. Mishra; A.K. Sharma, Synthesis of γ -cyclodextrin/chitosan composites for the efficient removal of Cd(II) from aqueous solution, *Int. J. Biol. Macromol.* 49, 504–512, 2011.
- [38] J. Bhadra; N.J. Al-Thani; N.K. Madi; M.A. Al-Maadeed, Preparation and characterization of chemically synthesized polyaniline–polystyrene blends as a carbon dioxide gas sensor, *Synth. Met.* 181, 27–36, 2013.
- [39] J.L. Santiago-Garcia; J.M. Pérez-Francisco; M.G. Zolotukhin; H. Vázquez-Torres; M. Aguilar-Vega; M.O. González-Díaz, Gas transport properties of novel aromatic poly- and copolyamides bearing bulky functional groups, *J. Memb. Sci.* 522, 333–342, 2017.
- [40] S. Meng; N. Sun; K. Su; F. Feng; S. Wang; D. Wang; X. Zhao; H. Zhou; C. Chen, Optically transparent polyamides bearing phenoxyl, diphenylamine and fluorene units with high-contrast of electrochromic and electrofluorescent behaviors, *Polym.* 116,

89–98, 2017.

- [41] J. García; F.C. García; F. Serna; J.L. de la Peña, High-performance aromatic polyamides, *Prog. Polym. Sci.* 35, 623–686, 2010.
- [42] D.J. Liaw; W.H. Chen; C.K. Hu; K.R. Lee; J.Y. Lai, High optical transparency, low dielectric constant and light color of novel organosoluble polyamides with bulky alicyclic pendent group, *Polym.* 48, 6571–6580, 2007.
- [43] Y. Kim; J. Chang, Colorless and Transparent Polyimide Nanocomposites : Thermo-Optical Properties , Morphology , and Gas Permeation, *Macromol. Res.* 21, 228–233, 2013.
- [44] W. Huang; J. Yin, Synthesis , Photophysical Properties , and Electron Paramagnetic Resonance Studies of New Poly (bisbenzothiazole) s Containing Bulky Pendant Groups, *Polym. Eng. Ans Sci.* 47, 429–438, 2007.
- [45] J. De Abajo; J.G. De Campa, Processable Aromatic Polyimides, *Polym.* 140, 23-59, 1999.
- [46] X. Wang; H. Huang; B. Liang; Z. Liu; D. Chen; G. Shen, ZnS Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 38, 57–90, 2013.
- [47] X. Fang; Y. Bando; M. Liao; U.K. Gautam; C. Zhi; B. Dierre; B. Liu; T. Zhai; T. Sekiguchi; Y. Koide; D. Golberg, Single-Crystalline ZnS Nanobelts as Ultraviolet-Light Sensors, *Adv. Mater.* 21, 2034–2039, 2009.
- [48] U. Gangopadhyay; K. Kim; D. Mangalaraj; J. Yi, Low cost CBD ZnS antireflection coating on large area commercial mono-crystalline silicon solar cells, *Appl. Surf. Sci.* 230, 364–370, 2004.
- [49] J.C. Zwinkels; E.Ikonen; N.P. Fox; and G. Ulm; M.L. Rastello, Photometry, radiometry and “the candela”: evolution in the classical and quantum world, *Metrologia.* 47, 15, 2010.
- [50] B. Elidrissi; M. Addou; M. Regragui; A. Bougrine; A. Kachouane; J. Bernede, Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray

pyrolysis, *Mater. Chem. Phys.* 68, 175–179, 2001.

- [51] X. Fang; L. Wu; L. Hu, ZnS Nanostructure Arrays: A Developing Material Star, *Adv. Mater.* 23, 585–598, 2010.
- [52] L. Zhou; Y. Xue; J. Li, Study on ZnS thin films prepared by chemical bath deposition, *J. Environ. Sci.* 21, 76–79, 2009.
- [53] R. Mendil; Z. Ben Ayadi; J. Ben Belgacem; K. Djessas, The properties of ZnS thin films prepared by rf-magnetron sputtering from nanoparticles synthesized by solvothermal/hydrothermal route, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27, 444–451, 2016.
- [54] L.-X. Shao; K.-H. Chang; H.-L. Hwang, Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications, *Appl. Surf. Sci.* 212–213, 305–310, 2003.
- [55] M.C. López; J.P. Espinos; F. Martín; D. Leinen; J.R. Ramos-Barrado, Growth of ZnS thin films obtained by chemical spray pyrolysis: The influence of precursors, *J. Cryst. Growth.* 285, 66–75, 2005.
- [56] J. Hu; G. Wang; C. Guo; D. Li; L. Zhang; J. Zhao, Au-catalyst growth and photoluminescence of zinc-blende and wurtzite ZnS nanobelts via chemical vapor deposition, *J. Lumin.* 122–123, 172–175, 2007.
- [57] I.J. González-Chan; A.I. Oliva, Physicochemical Analysis and Characterization of Chemical Bath Deposited ZnS Films at Near Ambient Temperature, *J. Electrochem. Soc.* 163, 421–427, 2016.
- [58] S.M. Pawar; B.S. Pawar; J.H. Kim; O.S. Joo; C.D. Lokhande, Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films, *Curr. Appl. Phys.* 11, 117–161, 2011.
- [59] W. Vallejo; M. Hurtado; G. Gordillo, Kinetic study on Zn(O,OH)S thin films deposited by chemical bath deposition, *Electrochim. Acta.* 55, 5610–5616, 2010.
- [60] P. Uday Bhaskar; G. Suresh Babu; Y.B. Kishore Kumar; Y. Jayasree; V. Sundara Raja, Effect of bath concentration, temperature on the growth and properties of chemical bath deposited ZnS films, *Mater. Chem. Phys.* 134, 1106–1112, 2012.
- [61] I.J. González-Panzo; P.E. Martín-Vázquez; A.I. Oliva, Physicochemical Conditions for

ZnS Films Deposited by Chemical Bath, *J. Electrochem. Soc.* 161, 181–189, 2014.

- [62] W.L. Liu; C.-S. Yang; S.H. Hsieh; W.J. Chen; C.L. Fern, Effect of deposition variables on properties of CBD ZnS thin films prepared in chemical bath of $\text{ZnSO}_4/\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_7/\text{NH}_4\text{OH}$, *Appl. Surf. Sci.* 264, 213–218, 2013.
- [63] L. Zhou; N. Tang; S. Wu, Influence of deposition temperature on ZnS thin film performance with chemical bath deposition, *Surf. Coatings Technol.* 228, 146–149, 2013.
- [64] T. Ben Nasr; N. Kamoun; M. Kanzari; R. Bennaceur, Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition, *Thin Solid Films.* 500, 4–8, 2006.
- [65] S.W. Shin; G.L. Agawane; M.G. Gang; A.V. Moholkar; J.-H. Moon; J.H. Kim; J.Y. Lee, Preparation and characteristics of chemical bath deposited ZnS thin films: Effects of different complexing agents, *J. Alloys Compd.* 526, 25–30, 2012.
- [66] C.M. Gómez-Gutiérrez; P.A. Luque; A. Castro-Beltran; A.R. Vilchis-Nestor; E. Lugo-Medina; A. Carrillo-Castillo; M.A. Quevedo-Lopez; A. Olivas, Study of the morphology of ZnS thin films deposited on different substrates via chemical bath deposition, *Scanning.* 37, 389–392, 2015.
- [67] A.Regiel; S.Irusta; A.Kyziol; M.Arruebo; J. Santamaria, Preparation and characterization of chitosan–silver nanocomposite films and their antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*, *Nanotechnology.* 24, 15101, 2013.
- [68] J.L. Santiago-García; J.M. Pérez-Francisco; M.I. Loría-Bastarrachea; M. Aguilar-Vega, Synthesis and characterization of novel polyamides containing dibenzobarrelele pendant groups, *Des. Monomers Polym.* 18, 350–359, 2015.
- [69] N. Yamazaki; F. Higashi; M. Matsumoto, Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 13, 1373–1380, 1975.
- [70] B. Hoffmann; E. Volkmer; A. Kokott; M. Weber; S. Hamisch; M. Schieker; W. Mutschler; G. Ziegler, A new biodegradable bone wax substitute with the potential to be used as a bone filling material, *J. Mater. Chem.* 17, 4028–4033, 2007.

- [71] E. Khor, *Chitin: Fulfilling a Biomaterials Promise*, Elsevier Science, Victoria, 2001, 148.
- [72] E. Huerta; J. Corona; A. Oliva, Universal testing machine for mechanical properties of thin materials, *Rev. Mex.* 56, 317–322, 2010.
- [73] M.M. Beppu; R.S. Vieira; C.G. Aimoli; C.C. Santana, Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption, *J. Memb. Sci.* 301, 126–130, 2007.
- [74] O.A.. Monteiro; C. Airoidi, Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system, *Int. J. Biol. Macromol.* 26, 119–128, 1999.
- [75] J.Z. Knaul; S.M. Hudson; K.A.M. Creber, Improved mechanical properties of chitosan fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 72, 1721–1732, 1999.
- [76] Y. Koyama; A. Taniguchi, Studies on chitin X. Homogeneous cross-linking of chitosan for enhanced cupric ion adsorption, *J. Appl. Polym. Sci.* 31, 1951–1954, 2018.
- [77] K. Okuyama; K. Noguchi; T. Miyazawa; T. Yui; K. Ogawa, Molecular and Crystal Structure of Hydrated Chitosan, *Macromolecules.* 30, 5849–5855, 1997.
- [78] H. Saito; R. Tabeta; K. Ogawa, High-resolution solid-state carbon-13 NMR study of chitosan and its salts with acids: conformational characterization of polymorphs and helical structures as viewed from the conformation-dependent carbon-13 chemical shifts, *Macromolecules.* 20, 2424–2430, 1987.
- [79] K. Ogawa; S. Hirano; T. Miyanishi; T. Yui; T. Watanabe, A new polymorph of chitosan, *Macromolecules.* 17, 973–975, 1984.
- [80] B. Hoffmann; D. Seitz; A. Mencke; A. Kokott; G. Ziegler, Glutaraldehyde and oxidised dextran as crosslinker reagents for chitosan-based scaffolds for cartilage tissue engineering, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 20, 1495–1503, 2009.
- [81] K.C. Gupta; F.H. Jabrail, Glutaraldehyde cross-linked chitosan microspheres for controlled release of centchroman, *Carbohydr. Res.* 342, 2244–2252, 2007.
- [82] R.S. Vieira; M.M. Beppu, Interaction of natural and crosslinked chitosan membranes with Hg(II) ions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 279, 196–207, 2006.

- [83] P.-Z. Hong; S.D. Li; C.Y. Ou; C.P. Li; L. Yang; C.H. Zhang, Thermogravimetric analysis of chitosan, *J. Appl. Polym. Sci.* 105, 547–551, 2007.
- [84] J. Zawadzki; H. Kaczmarek, Thermal treatment of chitosan in various conditions, *Carbohydr. Polym.* 80, 394–400, 2010.
- [85] L. Zeng; C. Qin; L. Wang; W. Li, Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan, *Carbohydr. Polym.* 83(4), 1553-1557, 2011.
- [86] D. Bera; B. Dasgupta; S. Chatterjee; S. Maji; S. Banerjee, Synthesis, characterization, and properties of semifluorinated organo-soluble new aromatic polyamides, *Polym. Adv. Technol.* 23, 77–84, 2012.
- [87] V. Mittal, High Performance Polymers: An Overview, *High Perform. Polym. Eng. Plast.*, 1–20, 2011.
- [88] K.F. Johannes, 14 Poly(amide imide)s, *High Perform. Polym.*, 321–341, 2014.
- [89] D. Bera; P. Bandyopadhyay; S. Ghosh; S. Banerjee, Gas transport properties of aromatic polyamides containing adamantyl moiety, *J. Memb. Sci.* 453, 175–191, 2014.
- [90] S.H. Hsiao; C.P. Yang; C.Y. Tsai; G.S. Liou, A novel class of organosoluble and light-colored fluorinated polyamides derived from 2,2'-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)biphenyl or 2,2'-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)-1,1'-binaphthyl, *Eur. Polym. J.* 40, 1081–1094, 2004.
- [91] S. Ando; T. Matsuura; S. Sasaki, Coloration of Aromatic Polyimides and Electronic Properties of Their Source Materials., *Polym. J.* 29, 69–76, 1997.
- [92] D.J. Liaw; C.C. Huang; W.H. Chen, Color lightness and highly organosoluble fluorinated polyamides, polyimides and poly(amide-imide)s based on noncoplanar 2,2'-dimethyl-4,4'- biphenylene units, *Polymer (Guildf)*. 47, 2337–2348, 2006.
- [93] S.D. Sartale; B.R. Sankapal; M. Lux-Steiner; A. Ennaoui, Preparation of nanocrystalline ZnS by a new chemical bath deposition route, *Thin Solid Films.* 480–481, 168–172, 2005.
- [94] J. Lee; S. Lee; S. Cho; S. Kim; I.Y. Park; Y.D. Choi, Role of growth parameters on

structural and optical properties of ZnS nanocluster thin films grown by solution growth technique, *Mater. Chem. Phys.* 77, 254–260, 2003.

- [95] D.A. Johnston; M.H. Carletto; K.T.R. Reddy; I. Forbes; R.W. Miles, Chemical bath deposition of zinc sulfide based buffer layers using low toxicity materials, *Thin Solid Films*. 403–404, 102–106, 2002.
- [96] J.Cheng; D.Fan; H.Wang; B.Liu; Y.Zhang; H. Yan, Chemical bath deposition of crystalline ZnS thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 18, 676, 2003.
- [97] T. Maruyama; T. Kawaguchi, ZnS thin films prepared by thermal decomposition of a coordination compound, *Thin Solid Films*. 188, 323–327, 1990.