

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**“Síntesis de películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ por medio del método
depósito por baño químico (DBQ).”**

Que para obtener el título de
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

1942

Presenta

M.C. JESUS LORENZO FUENTES RIOS

Hermosillo, Sonora

Junio de 2022

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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

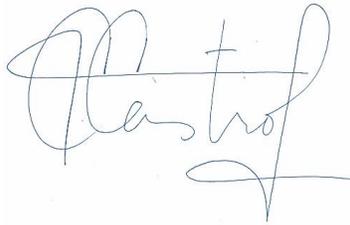


Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

FORMA DE APROBACIÓN

*Los miembros del jurado designados para revisar la tesis de doctorado de **Fuentes Ríos Jesús Lorenzo** han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales por la Universidad de Sonora*


Dra. Mérida Sotelo Lerma
presidenta


Dra. Karen Lillian Ochoa Lara
sinodal

Dra. María Elisa Martínez Barbosa
sinodal


Dr. Raúl Aceves Torres
sinodal


Dr. Antonio Ramos Carrasco
sinodal

Dra. Hailin Zhao Hu
Sinodal externo

AGRADECIMIENTOS

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

Agradezco de igual manera a mis directoras de tesis Dra. Mérida Sotelo Lerma y Dra. Hailin Zhao Hu, por su constante guía, asesorías, apoyo y confianza en mí, a la hora de realizar este trabajo de investigación.

Agradezco también a los Doctores, Dra. Karen Lillian Ochoa Lara, Dra. Maria Elisa Martínez Barbosa, Dr. Raúl Aceves Torre, Dr. Antonio Ramos Carrasco por sus observaciones y correcciones.

A mis compañeros, amigos y casi hermanos de laboratorio Guillermo, Miguel, Dagoberto, Omar, Israel, Marcos, Diego, Ruben, Rudben, Martin A., Martin, Edgar, Jeison, Denisse, Andrea, Igor, Jose Angel, Brayan, por el buen ambiente, compañerismo, la lluvia de ideas y por la ayuda en el Laboratorio, durante toda mi investigación.

Agradezco Al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Autónoma de México (IER-UNAM), por el préstamo y su apoyo técnico para realizar las mediciones correspondientes del material, A la M.C. María Luisa Ramón, del IER-UNAM por la caracterización estructural de mi material mediante difracción de rayos X. Además de agradezco a Mario Millan por su apoyo a la hora de analizar las muestras mediante Perfilómetro y espectroscopía de Ultravioleta-Visibles-Infrarrojo cercano.

De igual manera agradezco al Dr. Manuel Quevedo, y a la Dra. Isabel Pintor de la Universidad de Dallas Texas por su apoyo técnico para realizar las mediciones correspondientes del material, así como su apoyo y asesoría que ayudaron a completar y plasmar mi trabajo en un artículo científico.

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

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca que me fue otorgada al alumno con el No. De CVU 710093.

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

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

Al CONACyT Laboratorio Nacional LIFyCS No. 315801 e Infraestructura No.316507 por el financiamiento económico

DEDICATORIA.

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

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

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

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

Contenido

Lista de figuras	viii
Lista de tablas	x
Lista de abreviaturas	xi
Resumen	1
Abstract	2
Capítulo 1	3
1.1 Introducción	3
1.2 Objetivos	5
1.2.1 General	5
1.2.2 Específicos	5
1.3 Hipótesis	6
Capítulo 2 Antecedentes	7
2.1 Sulfuro de estaño-plomo	7
2.2 Depósito por baño químico (DBQ)	13
2.2.1 Fundamento del DBQ	14
2.2.2 Mecanismo para formación de compuestos binarios	15
2.2.3 Mecanismo para compuestos ternarios.	17
Capítulo 3 Metodología	19
3.1. Materiales y método	19
3.1.1 Reactivos	19
3.1.2 Equipos	19
3.1.3 Preparación de soluciones	19
3.1.4 Limpieza de sustratos	20
3.1.5 Caracterización	20
3.2 Síntesis de películas delgadas de Pb-Sn-S a partir de formulaciones de PbS y SnS.	20
3.2.1 Formulaciones RxA y RxB	23
3.3 Formulación de reacción para la síntesis de películas delgadas $Pb_{1-x}Sn_xS$	26
3.3.1 Establecimiento de la formulación de reacción $Pb_{1-x}Sn_xS$	26

3.3.2	Formulación de reacción $Pb_{1-x}Sn_xS$	27
Capítulo 4	Resultados y Discusiones	30
4.1	Síntesis de películas delgadas de Pb-Sn-S a partir de formulaciones de PbS y SnS.....	30
4.1.1	Reacción RxA.....	30
4.1.2	Reacción RxB.....	32
4.2	Formulación de la reacción para la síntesis de películas delgadas $Pb_{1-x}Sn_xS$	34
4.2.1	Introducción.....	34
4.2.2	Películas obtenidas con la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$	35
4.2.3	Morfología de la superficie de las películas delgadas obtenidas por la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$	37
4.2.4	Análisis químico de la superficie las películas delgadas obtenidas por la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$	39
4.2.5	Análisis estructural de las películas delgadas obtenidas por la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$	43
4.2.6	Propiedades ópticas de las películas delgadas obtenidas por la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$	47
4.2.7	Propiedades eléctricas de las películas delgadas obtenidas por la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$	51
4.2.8	Depósito de películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ en diferentes tiempos de reacción.....	53
4.2.9	Mecanismo propuesto de reacción de las películas delgadas obtenidas por la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$	65
Capítulo 5	Conclusiones	69
Capítulo 6	Perspectivas y Recomendaciones	70
Referencias.....		71
Anexos		79
Material Suplementario.....		83

Lista de figuras

Figura 1.- Sistema cuasibinario PbS-SnS ¹⁶	9
Figura 2.- Estructura cristalina más reportada de la Teallita (PbSnS ₂) ⁶³	9
Figura 3.- Esquema del depósito por baño químico	13
Figura 4.- Tipo de mecanismo de reacción para el depósito de películas delgadas por DBQ; a), ion por ion, b) agregados simples de hidróxidos y c) descomposición de complejos.	15
Figura 5.- Etapas de depósito de las películas por DBQ a) incubación, b) nucleación, c) crecimiento y d) terminación.	16
Figura 6.- Mecanismos para la deposición de semiconductores ternarias para el método DBQ.	18
Figura 7.- Diagrama de actividades para la síntesis de películas delgadas de Pb-Sn-S a partir de formulaciones de PbS y SnS.	22
Figura 8.- Metodología para realizar la reacción RxA.	24
Figura 9.- Metodología para la realizar la reacción RxB.	25
Figura 10.- Metodología para la reacción Pb _{1-x} Sn _x S.	28
Figura 11.- Diagrama de actividades para síntesis de películas delgadas de Pb-Sn-S a partir de formulaciones de PbS y SnS.	29
Figura 12.- Películas obtenidas mediante de PbS, RxA 9:1, RxA 8:2 y RxA 7:3.....	31
Figura 13.- Películas obtenidas mediante de SnS, RxB 9:1, RxB 7:3 y RxB 5:5.	33
Figura 14.- Fotografía de las películas obtenidas mediante la formulación Pb _{1-x} Sn _x S con diferentes concentraciones de plomo.	35
Figura 15.- Variación del grosor de las películas delgadas de Pb _{1-x} Sn _x S depositadas con diferentes concentraciones de soluciones de iones Pb ²⁺	36
Figura 16.- Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de películas delgadas de Pb _{1-x} Sn _x S de las muestras (a)00.00 mmol Pb ²⁺ , 10.00 mmol Pb ²⁺ , 30.00 mmol Pb ²⁺ y 50.00 mmol Pb ²⁺ (magnificación 200k).....	38
Figura 17.- Micrografía de corte transversal obtenida por microscopía electrónica de barrido de películas delgadas de Pb _{1-x} Sn _x S de las muestras (a)00.00 mmol Pb ²⁺ , 10.00 mmol Pb ²⁺ , 30.00 mmol Pb ²⁺ y 50.00 mmol Pb ²⁺	38
Figura 18.- Espectros de fotoemisión de las películas delgadas de Pb _{1-x} Sn _x S	42
Figura 19.- (a) Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de Pb _{1-x} Sn _x S depositadas con diferentes concentraciones de una solución de iones Pb ²⁺ y los patrones cristalográficos de Herzenbergita (SnS) y Galena (PbS). (b) Refinamiento de Rietveld de los patrones de las películas delgadas de Pb _{1-x} Sn _x S. Los puntos grises representan los datos experimentales obtenidos, la línea azul oscuro representa el ajuste simulado obtenido por el refinamiento, la línea roja la diferencia entre los datos experimentales y simulados obtenidos por el refinamiento, la línea roja la diferencia entre los datos experimentales	45
Figura 20.- Espectros de transmitancia óptica (a) y reflectancia (b) de las películas obtenidas a partir de Pb _{1-x} Sn _x S depositadas con diferentes concentraciones de una solución de iones Pb ²⁺	49
Figura 21.- (a) Determinación del coeficiente de absorción para las muestras de las películas obtenidas a partir de Pb _{1-x} Sn _x S. (b) Determinación de la energía de banda prohibida para las muestras de las películas obtenidas a partir de Pb _{1-x} Sn _x S mediante el método gráfico Tauc.	50

Figura 22.- Configuración del dispositivo Sustrato/Película delgada del material/Cp/Ag.....	52
Figura 23- Grafica de resistividad en relación con la adición de los iones Pb^{2+}	53
Figura 24.- Difractograma de las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ obtenidas con una concentración de 30.00 mmol Pb^{2+}	54
Figura 25.- (a) películas de la reacción R3 a diferentes tiempos de reacción y (b) variación del grosor de las películas R3 a diferentes tiempos de reacción.	55
Figura 26.- Espectros de (a) Reflectancia y (b) Transmitancia de las películas obtenidas de la reacción R3 a diferentes tiempos de reacción espectros Uv-vis.	56
Figura 27.- Imágenes de SEM de las muestras R3-060 (a), R3-120 (b) y R3-180(c) a 350K de magnificación, y grafica de proporción Sn/Pb de las películas obtenidas con la Reacción R3 a diferentes tiempos obtenidas por EDS.	57
Figura 28.- (a) Patrones de difracción de Rayos-X de películas delgadas de R3 depositadas a diferentes tiempos de reacción y los patrones cristalográficos de Herzenbergita (SnS) y Galena (PbS). (b) Refinamiento de Rietveld de los patrones de las películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$. Los puntos grises representan los datos experimentales obtenidos, la línea azul oscuro representa el ajuste simulado obtenido por el refinamiento, la línea roja la diferencia entre los datos experimentales.	59
Figura 29.-Espectros de (a) transmitancia y (b) Reflectancia de las R3 a diferentes tiempos de reacción espectros Uv-vis-NIR.....	62
Figura 30.- (a) determinación del coeficiente de absorción para las películas R3 a diferentes tiempos de reacción y (b) determinación de la energía de banda prohibida para las películas R3 a diferentes tiempos de reacción.....	62
Figura 31.- Gráfica de resistividad de las películas R3 a diferentes tiempos de reacción.....	64
Figura 32.- Complejos TEA- Pb^{2+} (a) y Complejo TEA- Sn^{2+} (b).	66
Figura 33.- Mecanismo propuesto para la formación de $Pb_{1-x}Sn_xS$	68

Lista de tablas

Tabla 1.-Cronograma de Investigación de $Pb_{1-x}Sn_xS$	10
Tabla 2.- Formulación para la síntesis de películas delgadas de PbS.	23
Tabla 3.- Formulación para la síntesis de películas delgadas de SnS	23
Tabla 4.- Formulación para la obtención de películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$	27
Tabla 5.- Porcentaje atómico obtenido por EDS para las muestras de PbS y RxA 9:1.....	32
Tabla 6.- Porcentaje atómico obtenido por EDS para las muestras de SnS, RxB 9:1, RxB 7:3 y RxB 5:5.....	33
Tabla 7.- Grosor de las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ y la composición química obtenida mediante EDS.	40
Tabla 8.- Parámetros estructurales obtenido mediante Rietveld	46
Tabla 9.- Valores de Eg obtenidos por el método gráfico de Tauc.	48
Tabla 10.- Resultados de las propiedades eléctricas obtenidas por el método indirecto, para las películas con diferentes concentraciones de Pb.	52
Tabla 11.- Grosos de las películas y concentración de porcentaje atómico obtenidos para estaño (Sn) y plomo (Pb) alrededor.....	56
Tabla 12.- Parámetros de red obtenidos mediante el método Rietveld.	60
Tabla 13.- Resultados de las propiedades eléctricas obtenidas por el método indirecto, para las películas R3 a diferentes tiempos de reacción.....	63

Lista de abreviaturas

Acetato de plomo	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Acetato de estaño (II)	$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Cloruro de estaño (II)	SnCl_2
Constante de solubilidad de producto	K_{ps}
Coefficiente de absorción	α
Depósito por baño químico	DBQ
Difracción de Rayos-X	XRD por sus siglas en inglés
Energía de banda prohibida	E_g
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Espectroscopía de dispersión de energía de Rayos-X	EDS por sus siglas en inglés
Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X	XPS por sus siglas en inglés
Espectroscopía de ultravioleta-visible-infrarrojo cercano	Uv-Vis-NIR
Hidróxido de amonio	NH_4OH
Hidróxido de sodio	NaOH
Hidróxido de estaño (II)	$\text{Sn}(\text{OH})_2$
Ion bisulfuro	HS^-
Ion estaño (II)	Sn^{2+}
Ion plomo (II)	Pb^{2+}
Ion metálico añadido	M_a
Ion metálico del binario	MS
Longitud de onda	λ
Microscopía electrónica de barrido	SEM por sus siglas en inglés
Mililitros	mL
Milimol	mmol

Minutos	min
Molaridad	M
Óxido de estaño (II)	SnO
Óxido de plomo	PbO
Potencial de hidrógeno	pH
Sulfuro de estaño	SnS
Sulfuro de plomo	PbS
Tioacetamida	C ₂ H ₅ NS (TA)
Tiourea	SC(NH ₂) ₂ (TU)
Trietanolamina	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N (TEA)

Resumen

Este trabajo se centró en desarrollar una formulación para sintetizar películas delgadas de sulfuro de plomo-estaño ($Pb_{1-x}Sn_xS$) por depósito por baño químico (DBQ), con la capacidad de modular sus propiedades en función de la relación Pb/Sn en el material. Se consideraron las reacciones de sulfuro de plomo (PbS) y sulfuro de estaño (II) (SnS) para establecer la formulación para la síntesis del material. El material ternario $Pb_{1-x}Sn_xS$ está compuesto de Pb, Sn y S. Éste presenta las mejores propiedades de PbS y SnS las cuales pueden modularse de acuerdo con la razón Pb/Sn en el material. El $Pb_{1-x}Sn_xS$ presenta un alto coeficiente de absorción en la región visible e infrarroja cercana, buena conductividad y energía de banda prohibida cercana al valor ideal para capas activas en celdas solares. Por lo tanto, el $Pb_{1-x}Sn_xS$ tiene el potencial de usarse en dispositivos como celdas solares, detectores de infrarrojos y dispositivos termoeléctricos. Aunque hay muchos trabajos sobre la síntesis de películas delgadas de PbS y SnS usando DBQ, la investigación sobre la síntesis, propiedades y aplicaciones de un semiconductor ternario $Pb_{1-x}Sn_xS$ es escasa. El desarrollo de la formulación y síntesis de películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ proporcionaría una nueva área de investigación para la obtención de semiconductores ternarios, con capacidad de modular sus propiedades en función de la relación de sus componentes a través de DBQ. La formulación establecida se basó en la alta miscibilidad entre PbS y SnS. Por lo tanto, el primer objetivo principal era obtener una película donde coexistieran Pb-Sn-S a través de DBQ. Para ello, se consideraron las siguientes dos opciones. La primera opción fue agregar una solución de iones Sn^{2+} a la formulación de PbS (RxA). La segunda opción fue agregar una solución de iones Pb^{2+} a la formulación de SnS (RxB). La reacción RxB fue la opción más viable para la síntesis de $Pb_{1-x}Sn_xS$, aun así, se hicieron algunos ajustes a la formulación de RxB para aumentar el contenido de Pb en el material. Por lo tanto, DBQ consideró los mecanismos de reacción de SnS para obtener la formulación para la síntesis de $Pb_{1-x}Sn_xS$.

Se depositaron películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ mediante la adición de diferentes concentraciones de soluciones de Pb^{2+} (00,00 mmol Pb^{2+} , 10,00 mmol Pb^{2+} , 30,00 mmol Pb^{2+} , 50,00 mmol Pb^{2+}). Las películas depositadas mostraron buena adherencia y homogeneidad sobre el sustrato de vidrio. Se utilizaron espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) y espectroscopia de fotoelectrones de emisión de rayos X (XPS) para identificar Pb^{2+} en el material. Se observó un cambio en la morfología de la superficie del material, reduciendo el tamaño de las nanojueles y formando una película delgada más compacta al disminuir el espesor de las películas de 370 nm (00.00 mmol Pb^{2+}) a 96. (Muestra 50,00 mmol Pb^{2+}). Este comportamiento provocó la reducción de la energía de banda prohibida de las muestras (E_g) de 1,92 a 1,38 eV, obteniendo una mejor absorción en el infrarrojo cercano (NIR). De la misma forma, la incorporación e incremento de plomo en el material promovió una disminución de la resistividad eléctrica de 1.87×10^5 (muestra 00.00 mmol Pb^{2+}) a $4.78 \times 10^2 \Omega \cdot cm$ (muestra 50.00 mmol Pb^{2+}). Finalmente, al variar el tiempo de reacción se concluyó que los iones Pb^{2+} actúan como reactivo limitante.

Abstract

This work focused on developing a formulation to synthesize thin films of lead-tin sulfide ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$) by chemical bath deposition (CBD), with the ability to modulate its properties based on the Pb/Sn ratio in the material. Lead sulfide (PbS) and tin (II) sulfide (SnS) reactions were considered by DBQ to establish the formulation for the synthesis of the material. The $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ternary material is composed of Pb, Sn, and S. It has the best properties of PbS and SnS, which can be modulated according to the Pb/Sn ratio in the material. The $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ has a high absorption coefficient in the visible and near-infrared region, good electrical conductivity, and bandgap energy close to the ideal value for active layers in solar cells. Thus, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ has the potential to be used in devices such as solar cells, infrared detectors, and thermoelectric devices. Although there are many works on the synthesis of PbS and SnS thin films using CBD, research on the synthesis, properties, and applications of a $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ternary semiconductor is scarce. The development of the formulation and synthesis of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ thin films would provide a new area of research for obtaining ternary semiconductors, with the ability to modulate their properties based on the ratio of their components through CBD.

The formulation developed was based on the high miscibility between PbS and SnS. Therefore, the first main objective was to obtain a film where Pb-Sn-S coexists through CBD. For this purpose, the following two options were considered. The first option was to add a solution of Sn^{2+} ions to the PbS (RxA) formulation. The second option was to add a Pb^{2+} ion solution to the SnS (RxB) formulation. The RxB reaction was the most viable option for the synthesis of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$. Some adjustments to the RxB formulation were made to increase the Pb content in the material. Hence, the reaction mechanisms of SnS were considered by CBD to obtain the formulation for the synthesis of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$.

Thin films of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ were deposited by adding different concentrations of Pb^{2+} solutions (00.00 mmol Pb^{2+} , 10.00 mmol Pb^{2+} , 30.00 mmol Pb^{2+} , 50.00 mmol Pb^{2+}). The deposited films showed good adhesion and homogeneity on the glass substrate. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray emission photoelectron spectroscopy (XPS) were used to identify Pb^{2+} in the material. A change in the morphology of the material surface was observed, reducing the size of the nanoflakes and forming a more compact thin film. This change cause a decrease in the thickness of the films from 370 nm (sample 00.00 mmol Pb^{2+}) to 96 nm (sample 50.00 mmol Pb^{2+}). This behavior caused the reduction of the bandgap energy of the samples (E_g) from 1.92 to 1.38 eV, obtaining a better absorption in the near-infrared (NIR). In the same way, the incorporation and increase of lead in the material promotes a decrease in the electrical resistivity from 1.87×10^5 (sample 00.00 mmol Pb^{2+}) to $4.78 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ (sample 50.00 mmol Pb^{2+}). Finally, by varying the reaction time, it was concluded that the Pb^{2+} ions act as a limiting reagent.

Capítulo 1

1.1 Introducción

En la actualidad, el alto consumo energético generado por la sociedad promovió la búsqueda de nuevas alternativas en la generación de energía, siendo la energía solar una de las fuentes alternativas más atractivas, debido a su gran beneficio ecológico y fuente de energía renovable. Por lo tanto, la investigación y desarrollo de nuevos materiales que son usados para la fabricación de las celdas solares son de un gran interés en la comunidad científica.

La familia de semiconductores IV-VI son una serie de materiales compuestos por elementos del grupo IVA y VIA de la tabla periódica. Estos materiales semiconductores han sido ampliamente investigados en aplicaciones como capas activas en celdas solares ^{1,2}, detectores de infrarrojo ^{3,4} y dispositivos termoeléctricos ^{5,6}. Dentro de este grupo de semiconductores destacan el sulfuro de plomo (PbS) y el sulfuro de estaño (II) (SnS), por presentar un alto coeficiente de absorción en el visible e infrarrojo cercano, una naturaleza eléctrica de tipo *p*, y exhibir una energía de banda prohibida (E_g) cercana a la ideal para ser utilizadas como capa activa en celdas solares ⁷. Así mismo, estos semiconductores también pueden ser utilizados como precursores para la obtención de materiales semiconductores más complejos, siendo el SnS un precursor importante para la obtención de la kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) ⁸⁻¹⁰, mientras que el PbS puede ser utilizado como base para la obtención de PbI_2 , el cual es un precursor esencial para la síntesis de perovskitas híbridas ¹¹⁻¹³.

Como se mostró anteriormente tanto el PbS como el SnS son compuestos de gran interés científico. Sin embargo, en la literatura también es reportado la obtención de un material ternario de sulfuro de estaño-plomo ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$) generado por la alta miscibilidad entre SnS y PbS, la cual es causada por la sustitución mutua de los iones $\text{Pb}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ ¹⁴. El $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$, toma en cuenta las mejores propiedades de ambos materiales, y la capacidad de modularlas a partir de la variación en la razón Pb/Sn en su estructura, obteniendo energías de banda prohibida entre 1.1 eV a 1.7 eV, [25,26] un alto coeficiente de absorción ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) y una conductividad de $4.8 \times 10^{-5} - 1.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ¹⁵⁻¹⁷. Con base sus propiedades, el $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ es un candidato para ser utilizado como capa activa en dispositivos fotovoltaicos ^{17,18}. De la misma manera, la obtención de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ con diferentes razones de Pb/Sn en el material, abre la posibilidad de elaborar precursores de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_2$ con diferentes razones de Pb/Sn, y con ello promover una ruta alternativa para la obtención de perovskitas híbridas que utilizan Pb-Sn en su estructura, ya que al obtenerlas de manera sólida se evitarían los problemas de estabilidad del Sn^{2+} en las soluciones

¹⁹⁻²¹. Actualmente, también se ha estudiado el $Pb_{1-x}Sn_xS$ como un material emergente con propiedades de material 2D ²².

En la literatura son pocos los reportes sobre la síntesis de $Pb_{1-x}Sn_xS$ en forma de películas delgadas o en nanopartículas. Por esta razón, el establecimiento de la síntesis del $Pb_{1-x}Sn_xS$ mediante otros métodos más accesibles es un reto, más teniendo en cuenta que el método utilizado fue químico, ya que comúnmente la síntesis de $Pb_{1-x}Sn_xS$ requiere de altas temperaturas, sistemas de alto vacío y sistemas experimentales complejos, como son el caso de la deposición al vacío de pared caliente (HWVD por sus siglas en inglés) ²³⁻²⁶, método termo lítico sin disolventes ²⁷, y síntesis coloidal ^{16,28,29}. Por lo tanto, el que se haya establecido la síntesis por DBQ que es un método más accesible y versátil ayuda a obtenerlo, y por lo tanto estudiarlo e implementarlo en diferentes dispositivos electrónicos.

El método de depósito por baño químico (DBQ) es una de las alternativas más atractivas para la síntesis de películas delgadas de semiconductores, debido a su gran accesibilidad y versatilidad, bajo costo, mayor área de depósito de película y escalabilidad a nivel industrial ³⁰⁻³⁴. Asimismo, se ha observado la facilidad del método para la obtención de materiales compuestos por 3 o más elementos, como el diselenuro de cobre indio ($CuInSe_2$) ^{35,36}, sulfuro de zinc cadmio ($Cd_{1-x}Zn_xS$) ^{37,38}, kesterita ($CuZnSnS_4$) ^{9,10,39}, entre otros. En vista a lo anterior, se decidió utilizar el método de DBQ para la obtención de las películas $Pb_{1-x}Sn_xS$. Para ello primero se tomó en cuenta los múltiples trabajos que existen sobre la síntesis y crecimientos de las películas de PbS ⁴⁰⁻⁴⁶ y SnS ⁴⁷⁻⁵² por DBQ.

En los siguientes capítulos se mostrarán la viabilidad del método para la obtención de un material en el que coexisten Pb-Sn-S, el establecimiento de la formulación para la obtención de las películas $Pb_{1-x}Sn_xS$ con diferentes razones de Pb/Sn en el material, los estudios sobre la composición química, y el impacto que ocurre sobre las propiedades ópticas, eléctricas, estructurales y la morfología de las películas obtenidas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ mediante el método de DBQ.

1.2 Objetivos

1.2.1 General

Establecer la formulación para el depósito de películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ por el método de depósito por baño químico, con diferentes razones de Pb/Sn en el material y su efecto en modulación de sus propiedades.

1.2.2 Específicos

- Sintetizar películas delgadas que recubran homogéneamente el sustrato, al añadir una solución con iones Sn^{2+} a una formulación ya establecidas de PbS.
- Sintetizar películas delgadas que recubran homogéneamente el sustrato, al añadir una solución con iones Pb^{2+} a una formulación ya establecidas de SnS.
- Determinar cuál de las dos rutas de síntesis es la más viable para la obtención de un material en el que coexistan el plomo (Pb), estaño (Sn) y azufre (S), al detectar presencia de los iones metálicos añadidos en las formulaciones correspondientes mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X.
- Mejorar la incorporación de los iones metálicos al variar y establecer las mejores condiciones de depósito para la formulación viable para la obtención de las películas $Pb_{1-x}Sn_xS$.
- Estudiar el efecto que ocasiona las diferentes razones Pb/Sn en las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$, en la modulación de las propiedades estructurales mediante difracción de Rayos-X, ópticas mediante la espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo cercano y eléctricas al utilizar mediante las mediciones de voltaje contra corriente, y en el impacto en la morfología de la superficie mediante microscopía electrónica de barrido.

1.3 Hipótesis

Se pueden obtener películas delgadas del semiconductor ternario $Pb_{1-x}Sn_xS$ variando la razón de Pb/Sn mediante la técnica de depósito en baño químico.

Capítulo 2 Antecedentes

2.1 Sulfuro de estaño-plomo

El sulfuro de estaño-plomo ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$) es un material perteneciente a la familia de semiconductores IV-VI, el cual está compuesto por los elementos Sn, Pb y S. Por lo tanto, este material presenta propiedades características de los semiconductores IV-VI, como el de presentar un alto coeficiente de absorción en el visible e infrarrojo cercano, una naturaleza eléctrica tipo-*p*, además de exhibir una brecha de energía prohibida cercana al valor ideal para la absorción de la mayoría de la radiación solar en la superficie terrestre⁷. El $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ es generado por la alta miscibilidad entre el SnS y el PbS, la cual es provocada por la sustitución mutua de los iones de $\text{Pb}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ a pesar de sus diferentes estructuras cristalinas (estructura ortorrómbica para el SnS; estructura cúbica centrada en las caras para el PbS)¹⁴. El $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ presenta la capacidad de regular sus propiedades mediante la modificación de la razón Pb/Sn en su estructura, obteniendo energías de banda prohibida de 1.1eV a el 1.7 eV,^{17,53} un alto coeficiente de absorción ($\sim 10^5\text{cm}^{-1}$) y una conductividad de 4.8×10^{-5} - $1.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ¹⁵⁻¹⁷, proponiéndolo como un candidato capa activa en dispositivos fotovoltaicos¹⁸.

Existen pocos reportes sobre la síntesis, investigación y aplicaciones de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$. El primer reporte documentado sobre un material compuesto mayoritariamente Sn-Pb-S fue hecho en 1904, en éste se menciona el descubrimiento de un mineral en Bolivia al cual denominaron Teallita. Este documento se centra más en las propiedades y composición del mineral⁵⁴. Posteriormente, desde el principio de 1960 hasta el principio de los 2000 la investigación de este material se enfocó más en la comprensión de las propiedades estructurales (sintetizando mayormente este material en polvo por medio de reacciones sólidas mediante cuarzo sellado)^{14,55-59}. No fue hasta los últimos 20 años cuando la investigación se centró en la obtención de películas delgadas y nanopartículas, así como las propiedades del material y su posible aplicación por los siguientes métodos: deposición al vacío de pared caliente (HWVD)²³⁻²⁶, método termo lítico²⁷, síntesis coloidal^{16,28,29}. En la Tabla 1 se puede observar un cronograma y resumen sobre la investigación del material a lo largo del tiempo en la comunidad científica.

Uno de los fenómenos más importantes en la síntesis de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ es la relación que tiene la proporción de $\text{Pb}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ en la estructura cristalina. Este fenómeno se puede observar en el diagrama de fases cuasi binario SnS-PbS propuesto por Leute et al.⁵⁹ (Figura 1), a temperaturas menores de 150°C. Para ello se toma en cuenta que los extremos de este diagrama son los compuestos binarios de PbS (cuando el valor de $x=0$, predominando una estructura cúbica) y el SnS (cuando el valor de $x=1$, tomando la estructura ortorrómbica). Las estructuras

de los compuestos binarios se mantienen hasta sus límites de solubilidad. Para el caso del PbS en la estructura ortorrómbica del SnS, el límite de solubilidad está determinado por el 50 mol % ($0 \leq x \leq 0.5$), mientras que el límite de SnS en la estructura cúbica del PbS es del 10 mol % ($0.9 \leq x \leq 1.0$). Dentro de estos rangos es posible encontrar la coexistencia de estructuras tanto cúbica como ortorrómbica ^{16,57,59-62}. En este diagrama se presentan la formación de 3 regiones con base a la proporción de Pb/Sn. Para mayor sencillez se toma en cuenta la primera región como la región ortorrómbica SnS, la segunda región es donde coexisten ambas fases (ortorrómbica y cúbica) y la última región es donde solo se observar la fase cúbica de PbS.

En la primera región se aprecia la estructura ortorrómbica α -SnS en uno de los extremos, esta estructura permanece hasta alcanzar la máxima solubilidad del PbS en SnS (50 mol %). El extremo final de esta región está determinado por la formación del compuesto ternario denominado Teallita con composición química $Pb_{0.5}Sn_{0.5}S$ (en esta región se genera la serie de soluciones sólidas Herzenbergita-Teallita). Una gran parte de los reportes que hablan sobre la síntesis $Pb_{1-x}Sn_xS$ encontrados en la literatura están enfocado en la obtención de Teallita, por lo tanto, la estructura cristalina ortorrómbica similar a la de SnS es la más reportada (Figura 2). En la segunda región, el aumento en las concentraciones de plomo provocan un cambio en el arreglo de la estructura ortorrómbica, esto ocasiona mayores interacciones entre átomos de Pb-Pb como vecinos cercanos en la estructura ⁶⁰, este fenómeno desestabiliza la estructura ortorrómbica debido a que no es energéticamente favorable, promoviendo la formación de una estructura cúbica similar a la galena, la cual coexiste con ortorrómbica (SnS). En la última región la alta concentración de plomo en el material promueve una baja solubilidad del SnS el PbS (<10 mol %) ocasionando la presencia solamente una estructura cúbica similar a la galena (PbS, FCC; S.G. *Fm-3m*).

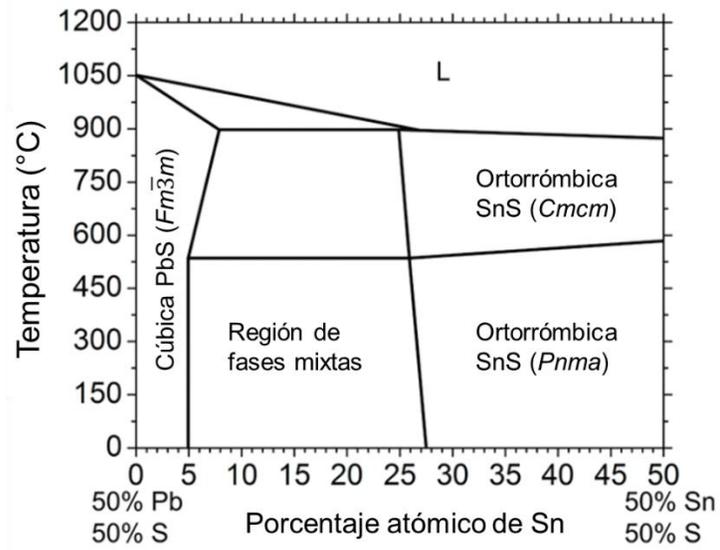


Figura 1.- Sistema cuasi binario PbS-SnS ¹⁶.

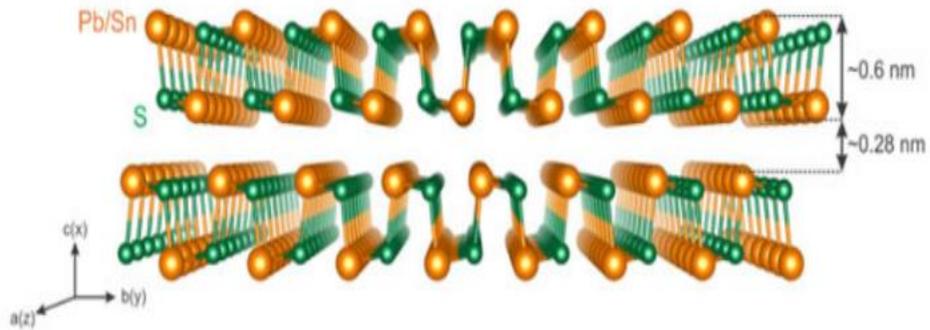


Figura 2.- Estructura cristalina más reportada de la Teallita (PbSnS $_2$) ⁶³.

Tabla 1.-Cronograma de Investigación de $Pb_{1-x}Sn_xS$

Autor	Importancia	Fecha	Método de Síntesis	Referencia
G. T. Prior et al.	Primer reporte sobre el material compuesto por Pb, Sn y S	1904	Análisis de mineral.	54
Colin et al.	Estudio termodinámico del sulfuro de estaño (II) (SnS), sulfuro de plomo (PbS) y derivados de $Pb_{1-x}Sn_xS$	1962	Evaporación en tubos de cuarzo.	55
Marinkovic et al.	Primer estudio de los defectos estructurales encontrados en el mineral Teallita provocado por la sustitución de Pb y Sn	1964	Análisis de mineral.	56
Baak et al.	Estudio estructural de muestras sintetizada de $Pb_{1-x}Sn_xS$ por reacción solución sólida en ampollita de cuarzo, tomando encuentra el coeficiente de Fricción.	1966	Reacción sólida en tubo de cuarzo.	57
Luke et al.	Estudio de la serie Herzenbergita-Teallita, enfocándose en la sección que es del SnS puro hasta una relación de 50/50 Sn/Pb en $Pb_{1-x}Sn_xS$.	1971	Reacción sólida en tubo de cuarzo.	56
Moh et al.	Estudio sobre el fenómeno de sustitución mutua del Pb^{2+}/Sn^{2+} en diferentes minerales.	1987	Análisis de mineral.	14
Leute et al.	Estudio sobre el fenómeno la difusión de Pb^{2+} y Sn^{2+} en la estructura cristalina.	1994	Método Bridgman–Stockbarger.	59
Thangaraju et al.	Estudio de la formación de películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ sobre sustrato de FTO por Spray Pírolisis	2000	Spray pyrolysis.	64
Hayashi et al.	Actualización sobre el estudio estructural de $Pb_{1-x}Sn_xS$ entre las temperaturas de 300°C- 700°C	2000	Reacción sólida en tubo de cuarzo.	61
Lebedev et al.	Estudio estructural de $Pb_{1-x}Sn_xS$ mediante La estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS) ayudó a comprender mejor los efectos ocurridos en la sustitución de	2001	Reacción sólida en tubo de cuarzo.	60

	los iones Pb^{2+} / Sn^{2+} en el material.			
Volykhov et al.	Revisión sobre los sistemas cuasi binarios con estructuras ortorrómbicas compuesta por Ge, Sn y Pb, aquí se presenta el diagrama de fases más actualizado sobre $Pb_{1-x}Sn_xS$	2008	Modelado teórico.	65
Unuchak et al.	Se sintetizaron y observaron las propiedades ópticas de películas delgadas de cristales $Pb_{1-x}Sn_xS$ obtenidas por reacción sólida.	2009	Formación de polvo por Reacción sólida en tubo de cuarzo y posteriormente se depositó la película por evaporación térmica.	15
Unuchak et al.	Estudio de las propiedades eléctricas de películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ obtenidas por reacción sólida.	2010	Formación de polvo por Reacción sólida en tubo de cuarzo y posteriormente se depositó la película por evaporación térmica pared caliente (HWVD).	25
Wei et al.	Estudios de la modulación de las propiedades ópticas en relación a la modulación de la concentración de Pb y Sn en el material.	2011	Método de síntesis coloidal.	66
Soriano et al.	Estudio donde se observó la obtención de estructuras cúbicas de $Pb_{1-x}Sn_xS$. con altas concentraciones de Sn en la matriz lo cual se atribuyó a formación de nanocristales.	2012	Método de síntesis coloidal.	16
Lobe et al.	Síntesis y estudio de películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ obtenidas por método de evaporación de química pared caliente (HWCVD).	2013	Evaporación térmica pared caliente (HWVD).	26
Liu et al.	Síntesis de nano cristales de $Pb_{1-x}Sn_xS$ y su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.	2013	Método termo lítico sin disolventes.	67
Lotfi et al.	Estudio donde observó el efecto de la concentración en los polvos obtenidos de $Pb_{1-x}Sn_xS$ mediante una síntesis coloidal.	2014	Método de síntesis coloidal.	28
Bashkirov et al.	Estudio sobre el efecto del tratamiento térmico en las	2016	Evaporación térmica pared caliente (HWVD).	23

	películas obtenidas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ obtenidas por HWCVD			
Lapinska et al.	Caracterización de películas delgadas de $PbSnS_2$ por espectroscopía Raman	2016	Técnica de exfoliación mecánica.	68
Zeng et al.	Estudios donde se utilizó nanocristales de $Pb_{1-x}Sn_xS$ en un dispositivo fotovoltaico (celda solar electroquímica)	2017	Método de adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas	17
Hone et al.	Estudio de modulación de la energía de banda prohibida de PbS mediante dopado con Sn^{2+}	2018	Depósito por baño químico.	69
Norton et al.	Estudio de nano hojuelas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ como posible uso como nanomaterial en 2D	2019	Método termo lítico sin disolventes.	27
Shu et al.	Síntesis de películas ultradelgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ mediante CVD	2020	Deposito por vapor químico (CVD).	22
Mathew et al.	Estudio de las propiedades ópticas, estructurales y dieléctricas de nanocristales de $Pb_{1-x}Sn_xS$.	2021	nanocristales de $Pb_{1-x}Sn_xS$ obtenidos por técnicas de síntesis coloidales	70
Kumar et al.	Estudio sobre la selectividad de un sensor compuesto por $TiO_2/PbSnS$ para la identificación de monóxido de carbono	2022	Síntesis del material ternario mediante Adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas (SILAR)	71

2.2 Depósito por baño químico (DBQ)

El depósito por baño químico (DBQ), es un método para la obtención de películas delgadas de semiconductores. El DBQ consiste en una serie de reacciones generadas en una solución acuosa precursora, donde la obtención de la película delgada del material está determinada por la precipitación lenta y gradual sobre el sustrato previamente sumergido en la solución precursora.

El DBQ demuestra ser un método versátil para la generación de las películas semiconductoras inorgánicas, bajo costo, menor requerimiento de energía, mayor área de depósito de película y una gran facilidad a la escalabilidad a nivel industrial³⁰⁻³⁴. Se puede mejorar el control en la calidad de la película (homogeneidad, adherencia y grosor), mediante la variación de los parámetros de reacción (temperatura, pH, tiempo de reacción, variación de la concentración de los reactivos)^{30-32,72}

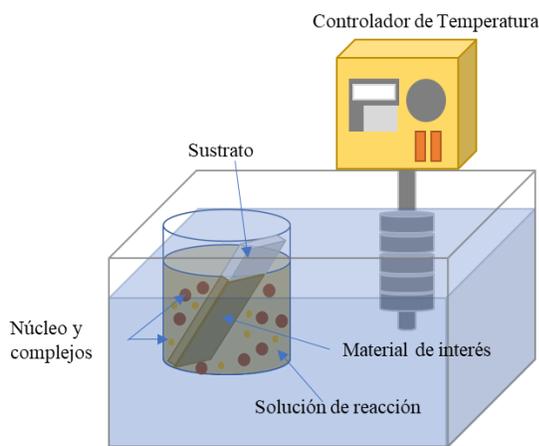


Figura 3.- Esquema del depósito por baño químico.

Las series de reacciones que ocurren en la solución precursora, es producida por la adición de diferentes soluciones, las cuales empuñan un papel importante. Dentro de estas soluciones se encuentran, aquellas que sirven como fuentes de iones tanto metálicos como calcogenuros (O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}). Otra solución encargada de establecer el pH favorable en la reacción para la generación de la película. Por último, una solución de agente complejante, el cual genera un complejo con los iones metálicos libres, los cual posteriormente libera gradualmente por la descomposición de éste, evitando así una precipitación rápida favoreciendo el crecimiento de las películas delgadas.

2.2.1 Fundamento del DBQ

El método de DBQ se fundamenta en la precipitación del material en la solución precursora. Por lo tanto, existen diversos factores a considerar para la obtención del material mediante el DBQ, uno de ellos es que el material a obtener sea insoluble en agua para que este pueda precipitar y ser depositado en el sustrato. Para ello se considera la constante de producto de solubilidad del material (K_{ps}). La constante del producto de solubilidad K_{ps} , es una constante numérica que describe el equilibrio químico entre una disolución saturada de una sal iónica poco soluble y la sal sólida que debe estar presente.

La precipitación puede ser explicada tomando como ejemplo una sal poco soluble AB en presencia de agua, es así como se obtiene una solución saturada que contiene iones A^+ y B^- en contacto con el sólido AB sin disolver, por lo tanto, se establece un equilibrio entre la fase sólida y los iones en la solución observado en la ecuación 1.0



Aplicando la ley de acción de masas a la ecuación 1.0, se obtiene

$$K = \frac{C_A^+ C_B^+}{C_{AB}} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde C_A^+ , C_B^+ y C_{AB} son concentraciones de A^+ , B^- y AB en la solución, respectivamente. La concentración de sólido puro es un número constante, es decir,

$$C_{AB}(s) = \text{es constante} = K' \quad (\text{Ec. 1.2})$$

$$K = \frac{C_A^+ C_B^+}{K'} \quad (\text{Ec. 1.3})$$

o

$$KK' = C_A^+ C_B^+ \quad (\text{Ec. 1.4})$$

Dado que K y K' son constante, el producto KK' es también una constante, la cual es K_s entonces la ecuación anterior se describe como

$$K_s = C_A^+ C_B^+ \quad (\text{Ec. 1.5})$$

La constante K_s es denominado producto de solubilidad (PS) y $(C_A^+ C_B^+)$ es denominado producto iónico (PI). Cuando la solución está saturada el PI es igual a PS. Entonces cuando el PI excede el PS ejemplo $PI/PS = S > 1$, la solución esta sobresaturada ($S = \text{grado de sobresaturación}$), entonces la precipitación ocurre^{31,72}.

Cuando la precipitación del material solamente se desarrolla en la solución se le denomina una **precipitación homogénea**, si la precipitación se da tanto en la solución como en la

superficie del sustrato (debido a que la precipitación en la superficie del sustrato requiere mejor energía en comparación a la solución) es denominada **precipitación heterogénea**^{30-32,72}.

2.2.2 Mecanismo para formación de compuestos binarios

La formación de la película puede ocurrir mediante algunos de estos procesos, y debido a que es una serie de reacciones estos pueden estar ocurriendo al mismo tiempo o no (Figura 4).

- El primer mecanismo se llama **ion por ion**, una vez que están los iones metálicos y iones calcogenuros libres, estos interactúan entre sí formando el calcogenuro-metálico, y cuando se rebasa el K_{ps} del semiconductor, éste precipita^{32,72}.

- El segundo mecanismo es formación de **agregados simples de hidróxido**, es muy común en el DBQ que se trabaje en condición en la cual es posible la formación de partículas de hidróxidos metálicos, se sabe que algunos hidróxidos metálicos pueden comportarse como una sustancia coloidal y ser adsorbidos por el sustrato, donde posteriormente los hidróxidos serán intercambiados por los iones calcogenuros^{32,72}.

- El tercer el mecanismo de **Formación de complejos mixtos** menciona que la fuente calcogenuro genera un complejo con los iones libres y/o hidróxido metálico, el cual se deposita en los sitios activos de la superficie. Posteriormente, este complejo se descompone el hasta formar el calcogenuro metálico^{32,72}.

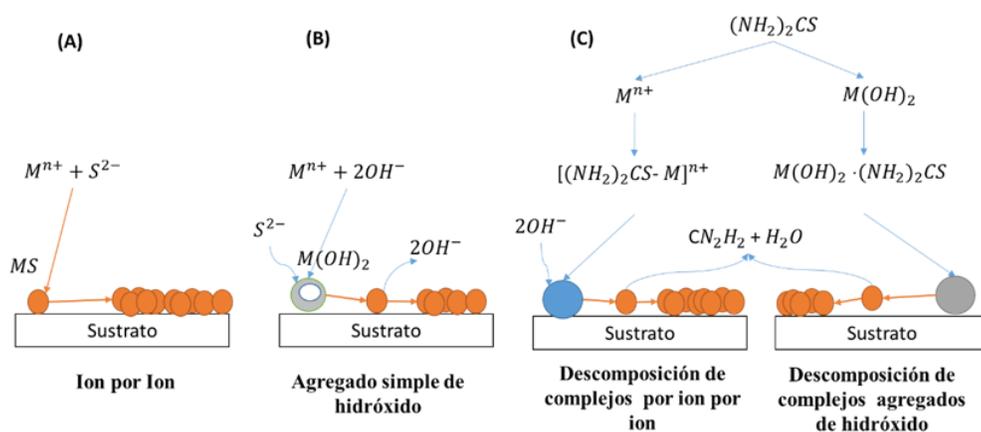


Figura 4.- Tipo de mecanismo de reacción para el depósito de películas delgadas por DBQ; a), ion por ion, b) agregados simples de hidróxidos y c) descomposición de complejos.

La formación de las películas está dada por etapas. Son cuatro etapas desde el inicio de la reacción, hasta la culminación de la película (Figura 5).

- La primera etapa se denomina **incubación**, en esta etapa todas las especies se encuentran en equilibrio en la solución, y estas no reaccionan todavía ^{32,72}.

- La segunda etapa se llama **nucleación**, para producir una fase estable para cualquier precipitado en una solución y/o sustrato, se requiere de una cantidad mínima de iones o moléculas, las cuales son denominado núcleos, en este caso el sustrato es cubierto por una capa de núcleos de hidróxidos metálicos, los cuales serán sustituidos por los iones calcogenuros, formando así un calcogenuro metálico, mismo que será la base para el crecimiento de la película ^{32,72}.

- La tercera etapa se denomina **crecimiento**, en esta etapa se genera una precipitación sobre el sustrato, debido a las formaciones de partículas coloidales (hidróxido metálico) en la etapa de nucleación, sobre esta capa se va generando el crecimiento de la película por alguno de los métodos de formación anteriormente descrito (ion por ion, agregados simples de hidróxidos y/o mixto).

- La última etapa se llama **terminación**, se observa la formación de una capa polvosa sobre la película, esta capa es generada por la formación de agregados de mayor tamaño (producidas por la precipitación homogénea) que tienden a desprenderse ya que no presentan buena adherencia, si el sustrato no es retirado cuando se presenta esta capa y este sigue reaccionando, se formarán mayor número de agregados de tal manera que estos podrán desprender parte de la película generada en el crecimiento ^{32,72}.

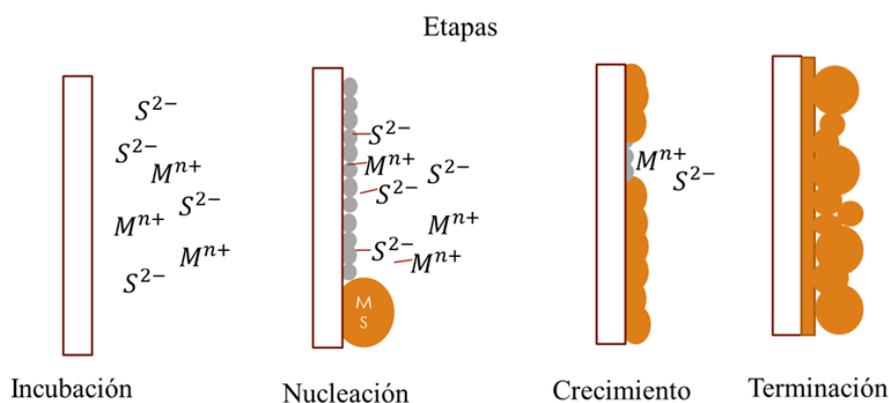


Figura 5.- Etapas de depósito de las películas por DBQ a) incubación, b) nucleación, c) crecimiento y d) terminación.

2.2.3 Mecanismo para compuestos ternarios.

La síntesis de materiales ternarios ha ganado un gran interés en la actualidad debido a su capacidad de poder modular sus propiedades mediante el cambio de la relación de sus componentes ³⁰⁻³². Debido a esto han surgido múltiples trabajos en los cuales utilizan el método DBQ para la síntesis y deposición de diferentes semiconductores ternarios y aleaciones.

Gary Hodes, uno de los mayores exponentes sobre el tema del método DBQ, menciona que, para poder determinar la formación del semiconductor ternario, primero se tiene que observar el comportamiento de los semiconductores binarios que lo componen por separado, donde el factor más importante es la constante de solubilidad (K_{ps}) de los materiales. Acorde a los fundamentos simples de DBQ (la precipitación del material), la similitud o diferencia de los K_{ps} de los materiales binarios, determinarán si el proceso de depósito es factible para el material ^{30,32,73}.

El mecanismo propuesto por Hodes para la generación de los semiconductores ternarios se observa en la Figura 6. Hodes considera 3 posibles mecanismos para la generación de un semiconductor ternario, estos se basan en la diferencia en los K_{ps} de los materiales, por motivos de simplificación se observarán ejemplos de sulfuros y se toma en cuenta el mecanismo de ion por ion.

- En el primer caso, ambos sulfuros metálicos tienen productos de solubilidad similares (CdS, PbS sería un ejemplo de esto), en consecuencia, a esto se forma una partícula de M_1M_2S . Esta partícula puede ser una fase mixta o una solución sólida, dependiendo de la miscibilidad de los dos sulfuros y la cinética de la precipitación ³².
- El segundo caso, cuando existe una diferencia entre los productos de solubilidad. El material con el producto de menor solubilidad (suponiendo que M_1 para este caso) precipita como una fase separada (M_1S), donde este adsorbe tanto los iones sulfuro como los iones M_2 . Eventualmente se formará una coraza de M_2S . Dependiendo la miscibilidad y difusión de los materiales, esta estructura núcleo-coraza puede permanecer en ese estado, o puede ocurrir la difusión en una solución mixta de partículas de dos fases o de una sola fase ³².
- En el último caso cuando la diferencia de K_{ps} es muy grande, la reacción tenderá al compuesto que tiene menor K_{ps} , ocasionando un mayor gasto de las fuentes de los iones calcogenuros y los iones libres de este material (suponiendo que M_1 para este caso), una vez agotados los iones M_1 la reacción seguirá con la precipitación del segundo material generando el M_2 (si se considera que aún exista las fuentes de iones calcogenuros) ³².

El mecanismo que se presentó toma en cuenta solamente la formación del material por ion por ion. Sin embargo, este comportamiento también es observado con la formación de los agregados de hidróxidos metálicos y la formación de complejos, por lo tanto, también se debe considerar los K_{ps} de las especies de hidróxidos metálicos correspondientes. Aún sí, como se muestra en la Figura 6, existe la posibilidad de obtener un material donde coexista ambos semiconductores en diferentes áreas (SnS/PbS), es por eso por lo que se recomienda un tratamiento térmico ³².

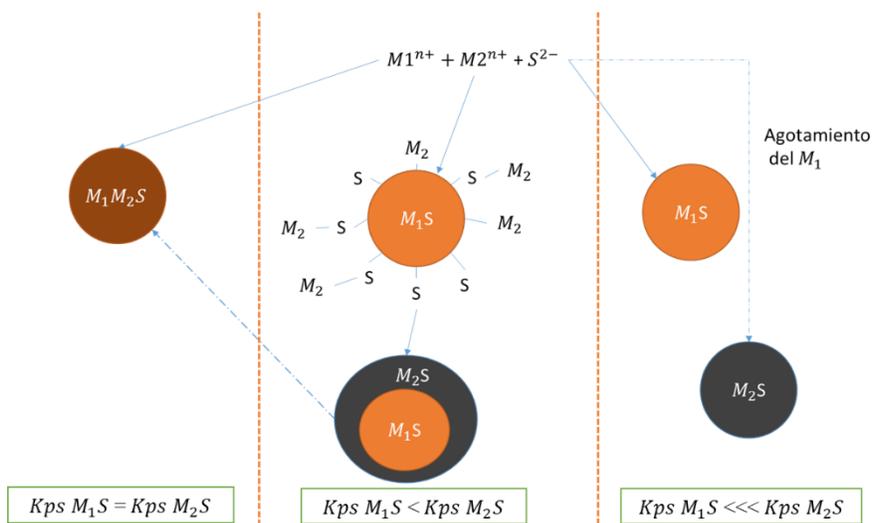


Figura 6.- Mecanismos para la deposición de semiconductores ternarias para el método DBQ.

Capítulo 3 Metodología

La metodología que se muestra a continuación es la que se siguió para la obtención de las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ mediante el depósito por baño químico. Este capítulo se dividió en 2 secciones importantes, la primera sección denominada *Síntesis de películas delgadas de Pb-Sn-S a partir de formulaciones de PbS y SnS*, presenta dos opciones de formulaciones viables para la formación del material. En la segunda denominada *Formulación de reacción para la síntesis de películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$* , muestra la formulación que se estableció para la formación del $Pb_{1-x}Sn_xS$, así como las variaciones realizadas.

3.1. Materiales y método

3.1.1 Reactivos

- Acetato de plomo [$Pb(CH_3COO)_2$] [Fermont; Pureza 96%]
- Acetato de estaño (II) [$Sn(CH_3COO)_2$] [Sigma-Aldrich; Pureza 99.8%]
- Cloruro de estaño (II) [$SnCl_2$] [Sigma-Aldrich; Pureza $\geq 99.6\%$]
- Trietanolamina [TEA] [Fermont; Pureza $\geq 99.8\%$]
- Tiourea [TU] [Fermont; Pureza $\geq 99.8\%$]
- Tioacetamida [TA] [Fisher; Pureza $\geq 99.6\%$]
- Hidróxido de sodio [NaOH] [J.T. Baker Pureza $\geq 99.9\%$]
- Hidróxido de Amonio [NH_4OH] [Fermont; 29.0%]
- Etanol [CH_3CH_2OH] [Químicos de Monterrey; 96.0%]

3.1.2 Equipos

- Termo baño Lauda RE-106 Ecoline Staredition

3.1.3 Preparación de soluciones.

Se preparó una solución de $Pb(CH_3COO)_2$ 0.5 M como fuente de iones de Pb^{2+} , una solución de TEA al 1.0M y otra al 3.75 M, las cuales se utilizaron como agente complejante. Se utilizaron una solución de NH_4OH al 2.0 M y una solución NaOH al 1.0 M, como fuentes de iones OH^- y soluciones reguladoras de pH. Para finalizar se prepararon soluciones de TU y TA a una concentración 1.0 M y 0.5 M respectivamente, como fuentes de iones S^{2-} .

3.1.4 Limpieza de sustratos

Los sustratos utilizados son portaobjetos Velab® (2.5 cm × 7.5 cm × 0.1 cm) una vez etiquetados, fueron lavados con detergente Alcanox y enjuagados con agua destilada, y se mantuvieron sumergidos en el agua destilada hasta su uso.

3.1.5 Caracterización

El espesor de las películas se estimó mediante perfilómetro utilizando un Ambios XP-200. Los espectros de transmitancia óptica y reflectancia especular se midieron con un espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis-NIR 3600 en los intervalos de 350 a 2500 nm y Espectrofotómetro UV-Visible Perkin Lambda 20 en los intervalos 250 a 1000 nm.

La superficie de las películas se estudió utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss Supra-40 y Microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV equipado con un detector de EDS. Se obtuvo un patrón de difracción de rayos X utilizando el difractómetro Rigaku DMAX-2200 equipado con una fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), con un ángulo rasante de $0.2^\circ \theta$, para evaluar la estructura cristalina de las películas.

Las mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizaron utilizando un equipo Perkin Elmer PHI 5100 XPS compuesto por un analizador hemisférico y una fuente de rayos X no monocromática de Mg K α (1253.6eV). Se realizó un pase de energía constante de 18 eV, mientras que la escala de la energía de enlace se corrigió estableciendo el pico de C 1s en 284,80 eV. Las mediciones se realizaron con la ayuda de un Keithley 2400, para ello se utilizó un Voltaje de -20 a 20 V

3.2 Síntesis de películas delgadas de Pb-Sn-S a partir de formulaciones de PbS y SnS.

Antes de establecer la formulación para la obtención de películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$, primero se consideró la viabilidad del DBQ para la síntesis de un material en el que coexistan Pb-Sn-S. Al consultar la literatura, se examinó lo propuesto por G. Hodes, uno de los mayores expertos sobre el método DBQ, el cual expone que es muy importante considerar los estudios de los materiales binarios obtenidos mediante DBQ, que posiblemente puedan componer el material ternario o cuaternario³². En este caso se tienen que considerar los múltiples estudios descritos para la obtención del SnS y PbS mediante el método de DBQ.

Asimismo, otra cuestión importante a considerar es el trabajo de Hone et al.⁶⁹, debido a que este fue uno de los primeros trabajos en obtener una película donde coexisten el Pb-Sn-S por DBQ. Sin embargo, este trabajo se enfocó más en un proceso de dopado con iones Sn^{2+} a películas de PbS. No obstante, esta investigación abre la posibilidad de utilizar el DBQ para la obtención de películas de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$.

Por lo tanto, el primer objetivo consistió en observar el efecto que generó la adición de una solución de iones de Pb^{2+} o Sn^{2+} , a las consecuentes formulaciones de SnS o PbS respectivamente. Debido a lo anterior se optó las siguientes dos rutas:

1. La adición de una solución de iones Sn^{2+} a la formulación de PbS denominado **RxA**
2. La adición de una solución de iones Pb^{2+} a la formulación de SnS denominado **RxB**

Para determinar cuál de las dos opciones es la más viable, se tomaron en cuenta los siguientes dos aspectos:

- De manera cualitativa: Se enfocó en el depósito de una película que recubriera homogéneamente el sustrato.
- De manera semicuantitativa: Se enfocó en la detección de la incorporación e incremento del ion metálico adicionado (M_a), en las películas obtenidas.

En la Figura 7. Se muestra de manera resumida las actividades que se realizaron en este apartado.

Una vez determinado cuál de las dos opciones es la más viable para la obtención de películas de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$, se prosiguió caracterizar el material variando la razón Pb/Sn en el material. Posteriormente, se depositaron las películas a diferentes tiempos de reacción, utilizando la razón Pb/Sn más representativo.

Síntesis de películas delgadas de Pb-Sn-S a partir de formulaciones de PbS y SnS

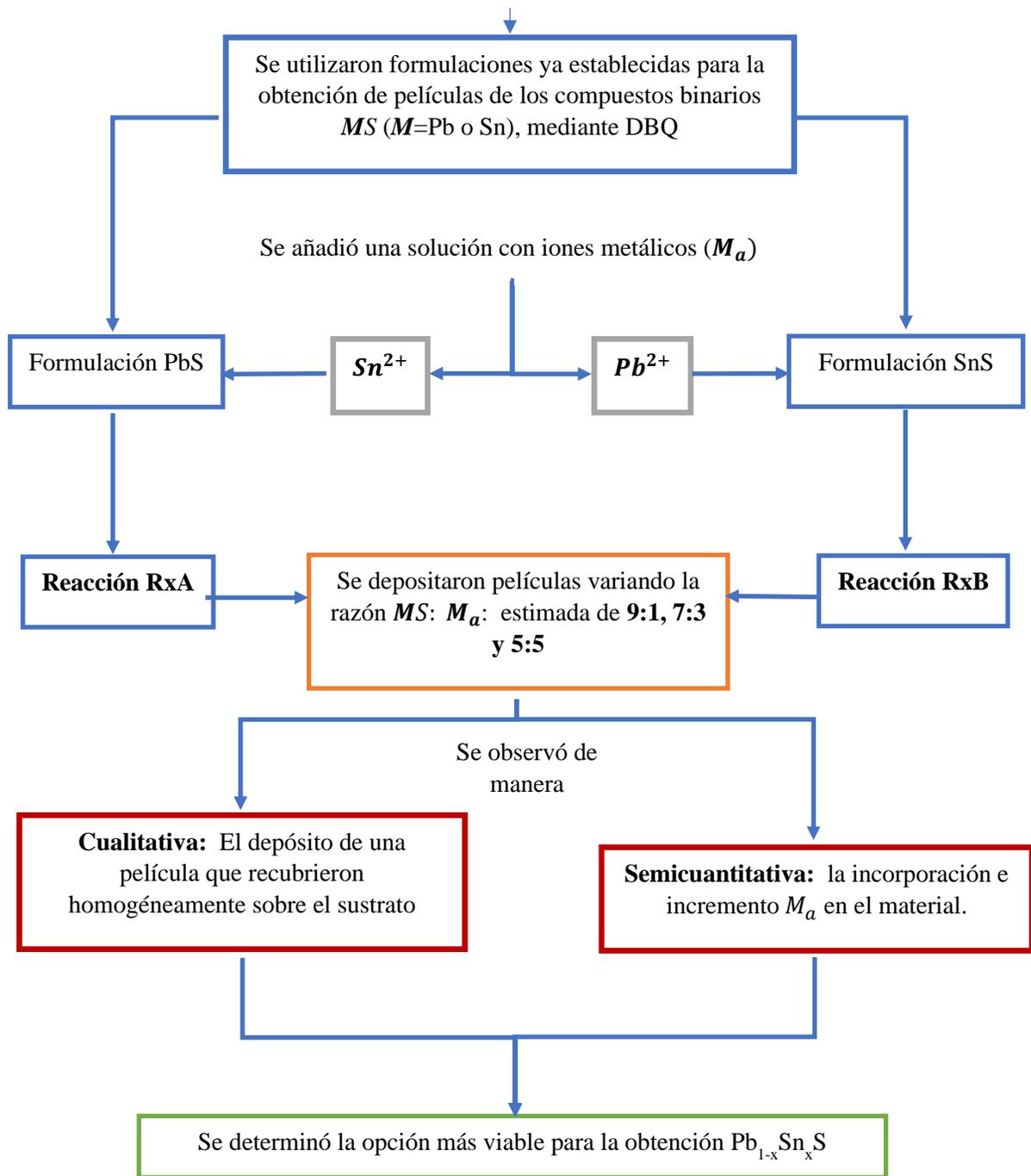


Figura 7.- Diagrama de actividades para la síntesis de películas delgadas de Pb-Sn-S a partir de formulaciones de PbS y SnS.

3.2.1 Formulaciones RxA y RxB

Las formulaciones utilizadas para la síntesis de PbS⁴⁰ y SnS⁵¹, están basadas en formulaciones ya previamente establecidas en el laboratorio de Semiconductores 6, del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIMP) de la Universidad de Sonora, y estas se muestran en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Tabla 2.- Formulación para la síntesis de películas delgadas de PbS.

Soluciones de Reactivos	Concentración	Cantidad
Pb (CH ₂ COO) ₂	0.5 M	5.0 mL
TEA	3.75M	18 mL
Agua destilada	---	54 mL
TA	0.5 M	10 mL
NH ₄ OH	2.0 M	10 mL

Tabla 3.- Formulación para la síntesis de películas delgadas de SnS

Soluciones de Reactivos	Concentración	Cantidad
SnCl ₂ • 2H ₂ O	1 g	Disuelto en 10 mL de CH ₃ CH ₂ OH
TEA	3.75M	18 mL
Agua destilada	---	54 mL
TA	0.5 M	10 mL
NH ₄ OH	2.0 M	10 mL

3.2.1.1 *Formulación de reacción RxA*

Para realizar la síntesis de películas delgadas mediante la reacción RxA, se tomó como base la formulación de PbS y se siguieron los siguientes pasos. En un vaso precipitado de 100 mL, se vertió primero la solución de Pb(CH₂COO)₂, luego se agregó la solución de iones Sn²⁺ (la cual fue preparada disolviendo diferentes concentraciones de Sn (CH₃COO)₂ en 5 mL de etanol), más adelante se adicionaron las soluciones de NaOH, TU y TEA respectivamente, al final se adicionó agua destilada hasta obtener un volumen final de 80 mL. Por último, se sumergieron los sustratos previamente lavados, se midió el pH de la reacción, y el vaso precipitado se colocó en un termo baño a una temperatura de 30°C. Una vez pasado el tiempo de reacción establecido, se retiró el sustrato, se lavó con agua destilada y se secó al medio ambiente para finalmente guardarlo. La metodología de la reacción RxA se puede observar en la Figura 8.

Para la obtención estimada de una razón $MS: M_a$ de 9:1, 8:2 y 7:3 a favor de PbS, se disolvieron 0.399, 0.798g y 1.197g de Sn (CH₃COO)₂ en 5 mL de etanol, respectivamente. La adición de la solución de iones Sn²⁺ afectó a la síntesis y depósito de una película sobre el sustrato de vidrio. Por lo tanto, se tuvieron que ajustar algunos parámetros de reacción (más información en material suplementario).

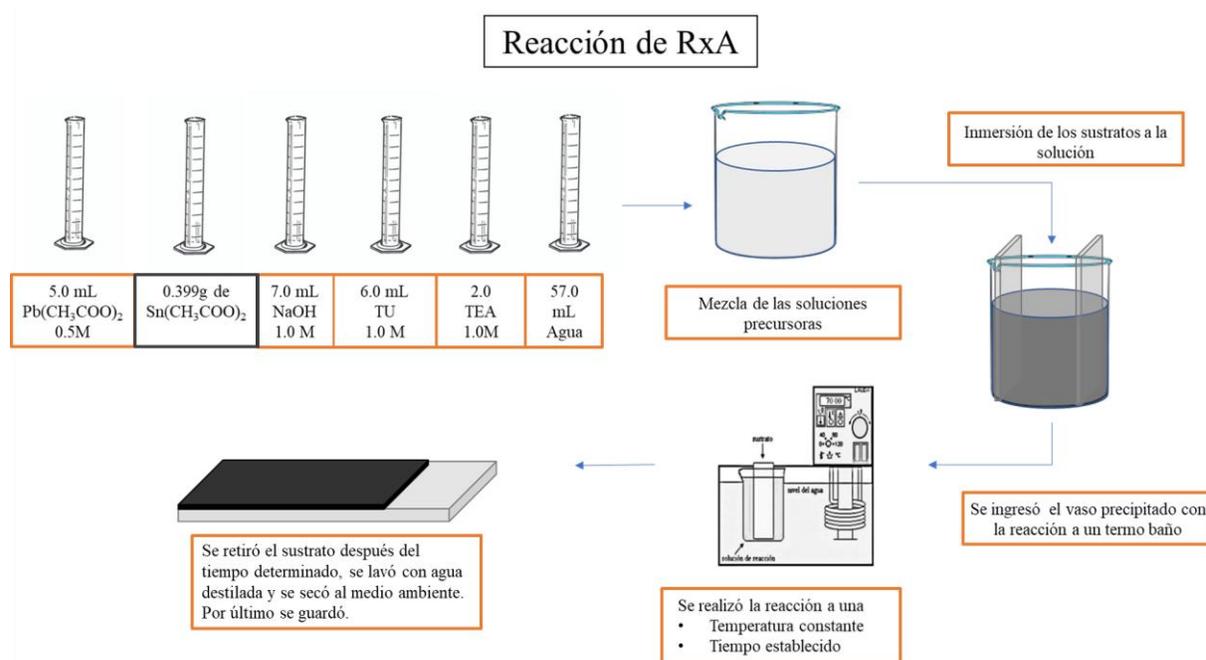


Figura 8.- Metodología para realizar la reacción RxA.

3.2.1.2 *Formulación de reacción RxB*

En la figura 9 se resume la metodología para realizar la reacción RxB la cual se describe a continuación.

Primero, se preparó una solución fresca de 1.0 g de SnCl₂ en 5 mL en etanol. Fue necesario sonicar por 10 minutos a 50°C para obtener la solución. Ésta se añadió a un vaso precipitado de 100 mL y se mantuvo en agitación constante a 350 rpm por 30 s. Luego se añadió un volumen determinado de una solución de Pb (CH₃COO)₂ 0.5M agitando otros 30 s. Seguidamente se adicionaron 18 mL de TEA 3.75M agitándolo por 30 s. Se añadió el volumen necesario agua destilada para un volumen total de 100 mL, se agitó por 30 s. Se agregaron 10 mL TA 0.5M y se agitó por 90 s. Se añadió 10 mL NH₄OH agitándolo por 60 s. Se midió el pH de la solución de reacción. Se sumergió un sustrato de vidrio de manera diagonal. Por último, el vaso precipitado se introdujo en un termo baño a una temperatura de

65°C. Se retiró el sustrato después del tiempo determinado. Se lavó con agua destilada y se secó al medio ambiente para finalmente guardarlo.

Para la obtención de la razón $MS: M_a$ de 9:1, 7:3 y 5:5 a favor de SnS, se añadió 1 mL, 3 mL y 5 mL de una solución de Pb (CH_3COO)₂ 0.5 M. A diferencia de la reacción RxA, la adición solución de iones Pb^{2+} en la solución de reacción no afectó la formación de películas, por lo que no fue necesario realizar ajustes en los parámetros de depósito. Una vez que se obtuvo una película se determinó de manera semicuantitativa la presencia e incremento del Pb en las películas.

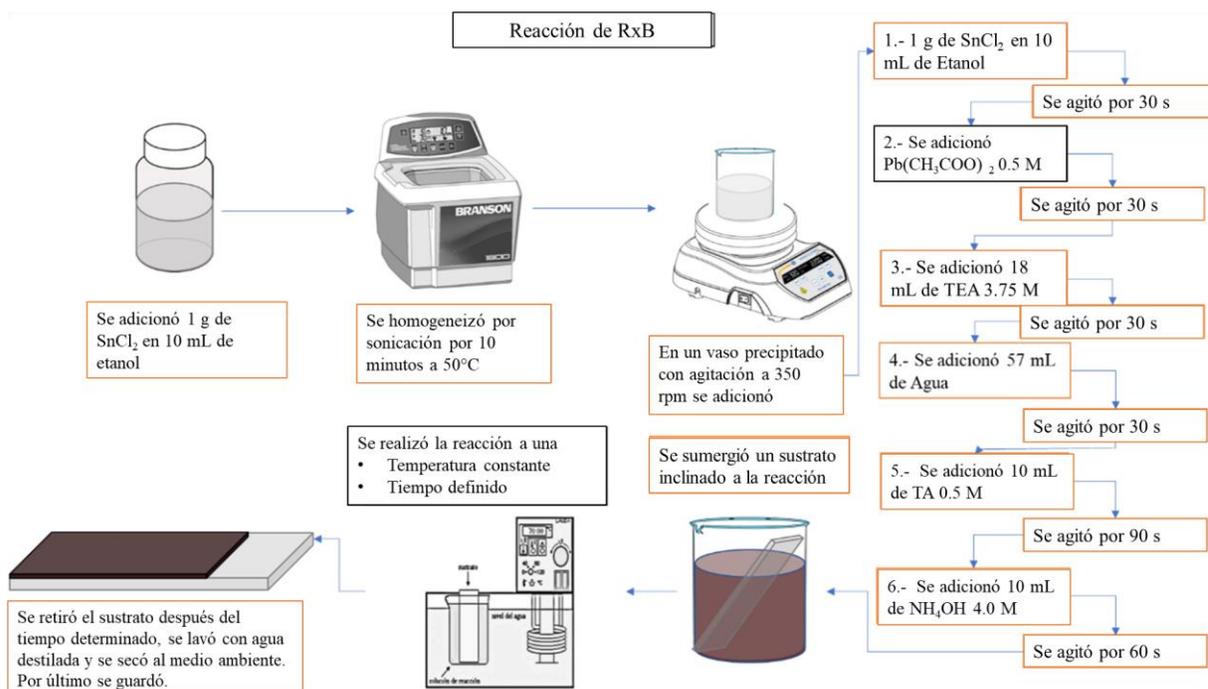


Figura 9.- Metodología para la realizar la reacción RxB.

3.3 Formulación de reacción para la síntesis de películas delgadas $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$

3.3.1 Establecimiento de la formulación de reacción $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$

Al comparar las dos reacciones RxA y RxB , se determinó la reacción RxB , como la opción más viable para la obtención de una película de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$. Esto es debido a que solamente en estas condiciones es posible la obtención de una película bien adherida al sustrato homogéneamente, sin importar concentración en la adición del ion Pb^{2+} en la solución de reacción.

Sin embargo, la incorporación del plomo en el material no superó el 30 %, por lo que fue necesario modificar los parámetros de la formulación con el fin de generar una mayor incorporación de Pb en el material, tomando en cuenta la alta miscibilidad que hay entre el PbS en el SnS ⁶⁵. Para mejorar la incorporación del Pb en el material se contempló los mecanismos de reacción existentes del SnS, por DBQ. Existen dos mecanismos reportados, el primero de ellos no explica porque es deficiente la incorporación de plomo. Éste se basa en la formación del SnS mediante la interacción de los iones libres del Sn^{2+} y el S^{2-} ^{48,50,52,74,75}. En el otro mecanismo la generación del SnS es debido entre la interacción del hidróxido de estaño (II) ($\text{Sn}(\text{OH})_2$) con el anión bisulfuro (HS^-) ^{50,51,76-79}, esto provoca que no se incorpore el Pb en la matriz de SnS. Ya que al observar la diferencia entre el de K_{ps} del PbS de 1.43×10^{-28} , del $\text{Sn}(\text{OH})_2$ de 5.45×10^{-27} y del SnS de 1.00×10^{-26} , se pudo determinar que la formación del $\text{Sn}(\text{OH})_2$ pudo interferir en la incorporación del Pb en el material.

Se determinó que modular la liberación de los iones Sn^{2+} y Pb^{2+} en la solución de reacción, mejoraría la incorporación de Pb en el material. Por lo tanto, se decidió realizar primero una solución precursora en la cual se tuviera en contacto la solución de iones Sn^{2+} y Pb^{2+} , además de la TEA. En esta solución precursora, la TEA actuaría como agente a complejante promoviendo la liberación de ambos iones de manera gradual en la solución de reacción. Por lo tanto, se tuvo que modificar la metodología como se muestra en la Figura 10 y la formulación en la Tabla 4.

En la Figura 11. Se muestra de manera resumida las actividades que se realizaron en este apartado.

Tabla 4.- Formulación para la obtención de películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$

Soluciones de Reactivos	Concentración	Cantidad
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	1 gramo	Disuelto en 10 mL de CH_3CH_2OH
$Pb(CH_2COO)_2$	Diferentes concentraciones 0.0 mmol Pb^{2+} , 10 mmol Pb^{2+} , 30 mmol Pb^{2+} and 50 mmol Pb^{2+}	----
TEA	3.75M	16 mL
Agua destilada	---	54 mL
TA	0.5 M	10 mL
NH_4OH	2.0 M	10 mL

3.3.2 Formulación de reacción $Pb_{1-x}Sn_xS$

3.3.2.1 *Generación de una solución precursora de Sn-Pb-TEA*

La solución precursora se preparó al agregar 1.0 g de $SnCl_2$ en 10 mL de etanol en un vial (para su uso como fuente de iones Sn^{2+}), se homogeneizó la solución al introducirla a un baño ultrasónico por 5 minutos. Posteriormente se adicionan las soluciones de $Pb(CH_3COO)_2$ variando el volumen (10:00, 30:00 y 50:00 mmol Pb^{2+}) con el fin de obtener diferentes relaciones de $MS: M_a$ esta solución se homogeneizó mediante sonicación por un tiempo de 5 minutos. Por último, se añadió 16 mL de TEA a la solución, para posteriormente homogeneizarse mediante sonicación por 5 minutos.

3.3.2.2 *Depósito de películas utilizando la reacción $Pb_{1-x}Sn_xS$*

Se agregó la solución precursora a un vaso precipitado de 100 mL, posteriormente se adicionaron 57 mL de agua destilada, inmediatamente se adicionaron 10 mL de TA 0.5 M (fuente de iones azufre), luego se agregaron 10 mL de NH_4OH 2.0 M (regulador de pH y fuente de OH^-). Por último, se sumergió un sustrato de manera inclinada en precipitado, luego se introdujo el vaso precipitado en un termo baño a una temperatura de $65^\circ C$, se retiró el sustrato después del tiempo determinado, se lavó con agua destilada y se secó al medio ambiente para finalmente guardarlo.

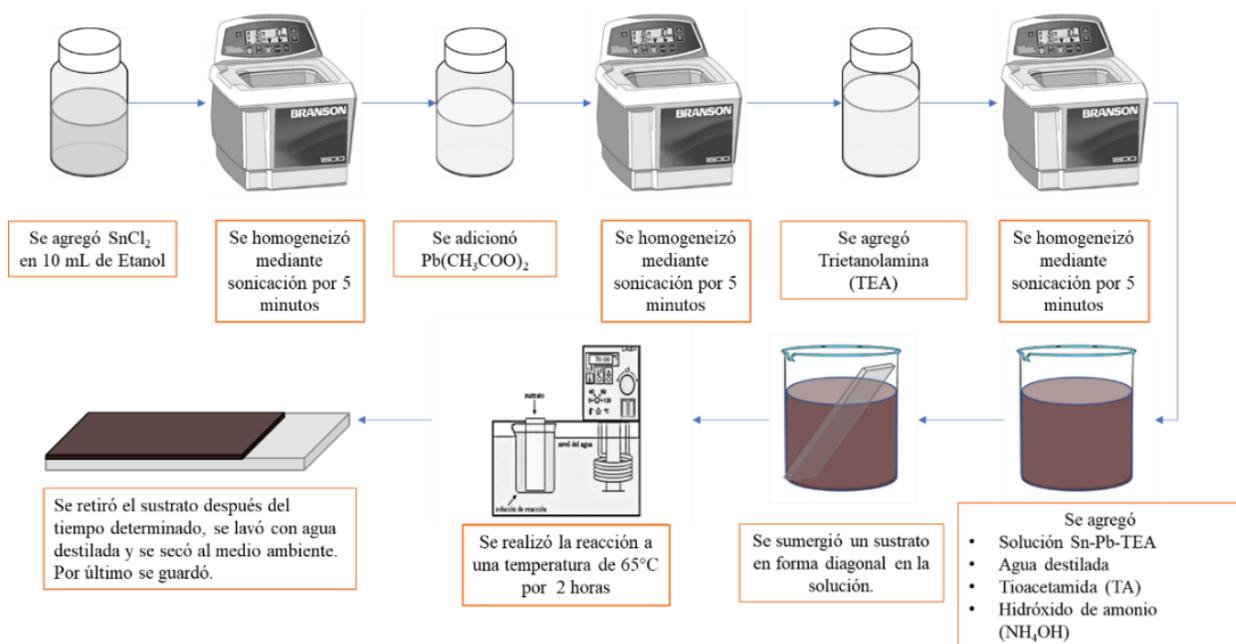


Figura 10.- Metodología para la reacción $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$.

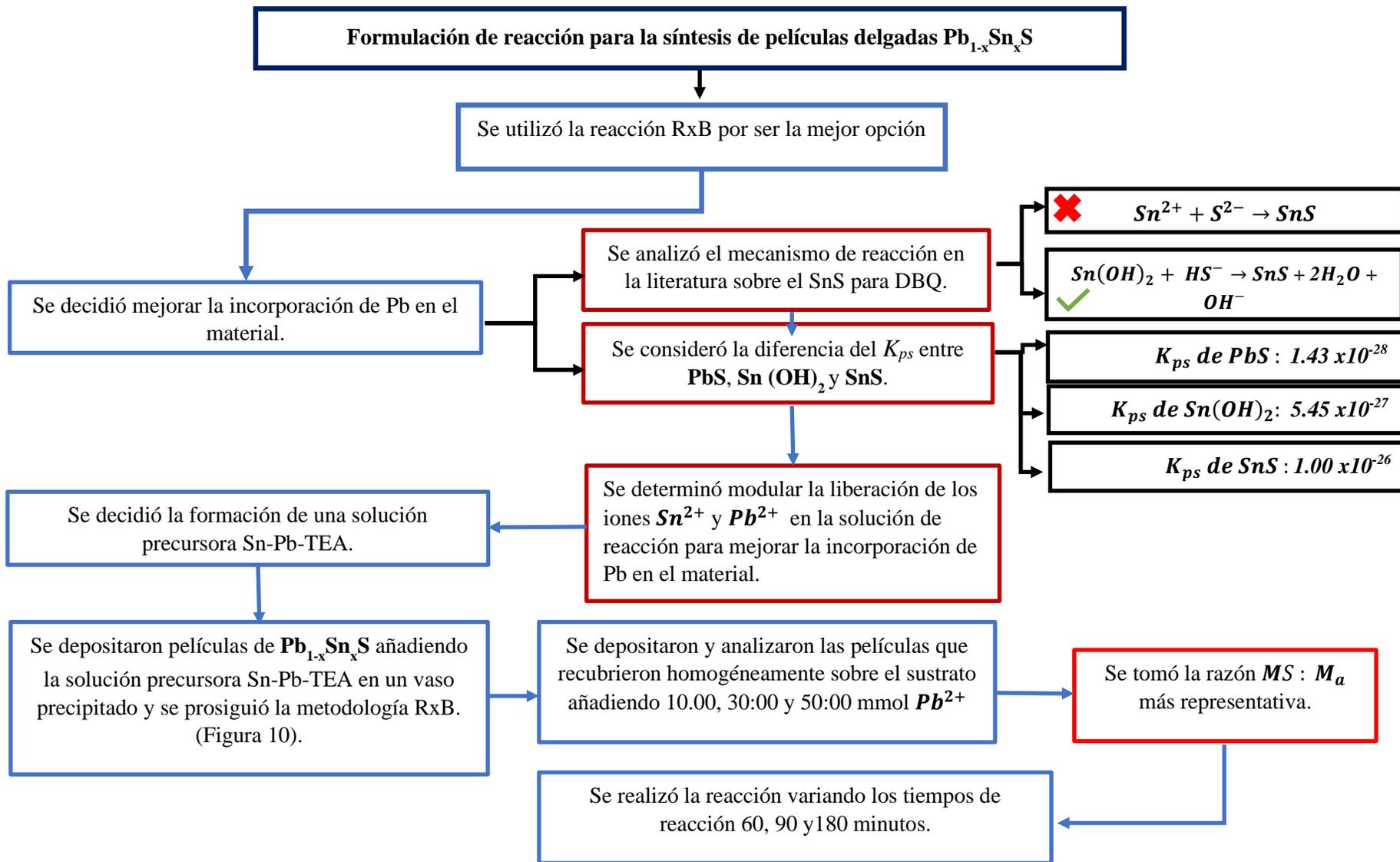


Figura 11.- Diagrama de actividades para síntesis de películas delgadas de Pb-Sn-S a partir de formulaciones de PbS y SnS.

Capítulo 4 Resultados y Discusiones

Este capítulo se dividirá en dos secciones importantes:

4.1 Síntesis de películas delgadas de Pb-Sn-S a partir de formulaciones de PbS y SnS, esta sección está enfocada en los resultados que ayudaron a determinar cuál de las dos opciones de reacción RxA y RxB , es la más viable para la obtención de una película delgada donde coexisten el Pb, Sn y S, por el método de DBQ.

4.2 Formulación de reacción para la síntesis de películas delgadas $Pb_{1-x}Sn_xS$, esta sección está enfocada a la obtención de las películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ con diferentes relaciones Pb/Sn, así como el impacto en las propiedades del material, del mismo modo se depositó películas utilizando la razón Pb/Sn más representativo a través del tiempo.

4.1 Síntesis de películas delgadas de Pb-Sn-S a partir de formulaciones de PbS y SnS

4.1.1 Reacción RxA

Debido a que la reacción RxA toma como base la formulación de películas delgadas de PbS, la adición de iones Sn^{2+} en la solución de reacción, afectó a la síntesis y depósito de una película sobre el sustrato de vidrio. Por lo tanto, se tuvieron que ajustar algunos parámetros de reacción, para ello se utilizó una razón $MS:M_a$ de 9:1 a favor de PbS. Gracias a esto, se pudieron establecer las condiciones necesarias para la formación y depósito de la película, siendo los parámetros más importantes la utilización de un **pH 11** y una temperatura de **65°C** (más referencias en el apartado de anexos).

Las películas obtenidas de PbS y de RxA 9:1 se muestran en la Figura 12, éstas recubren homogéneamente el sustrato y están fuertemente adheridas. Posteriormente, se depositaron películas variando solamente la razón $MS:M_a$ a 8:2 y 7:3 a favor de PbS. Se observó que el incremento en la concentración de la solución de iones Sn^{2+} , interfiere en el crecimiento y depósito de las películas sobre el sustrato (Figura12). Para explicar este comportamiento, se tomó como base la diferencia entre los K_{ps} del PbS de 1.43×10^{-28} , del $Sn(OH)_2$ de 5.45×10^{-27} y del SnS de 1.00×10^{-26} ⁸⁰. Por lo tanto, se determinó que esto es causado por la formación y

precipitación de $\text{Sn}(\text{OH})_2$, el cual al formarse entra en competencia e interfiere en la formación y depósito del PbS sobre el sustrato, promoviendo así, una precipitación homogénea.

Los resultados anteriores concuerdan con los reportados por Hone et al. ⁶⁹, donde reporta que para cierta concentración de estaño (aproximadamente del 20%), ya no es posible la obtención de películas delgadas de PbS dopadas con Sn por método de DBQ⁶⁹, además que este comportamiento concuerda con el diagrama del quasibinario de PbS-SnS por Leute ⁵⁹.

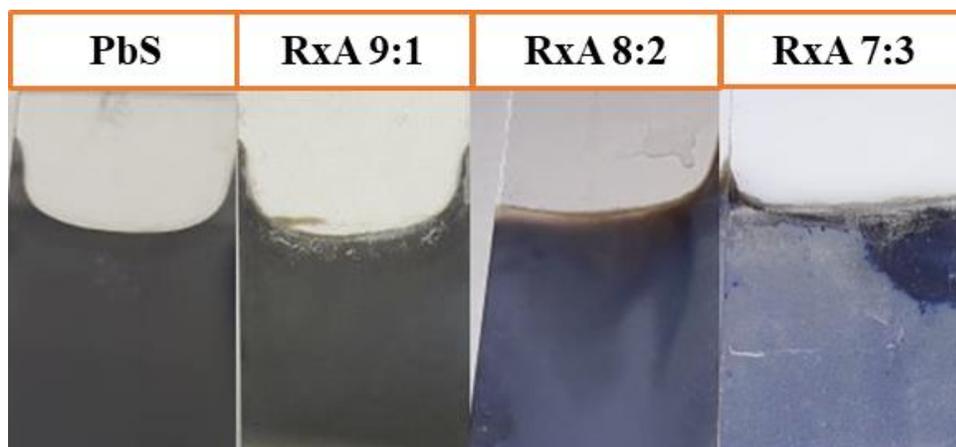


Figura 12.- Películas obtenidas mediante de PbS, RxA 9:1, RxA 8:2 y RxA 7:3.

Por último, se decidió utilizar la espectroscopía de dispersión de energía de Rayos-X (EDS por sus siglas en inglés) con la finalidad de observar la presencia de Pb, Sn y S, en la muestra RxA 9:1. Los porcentajes obtenidos por EDS, muestran una estequiometría aproximada de $\text{Pb}_1\text{S}_{0.98}$ (Tabla 5). Sin embargo, no se observó la presencia de Sn en el material.

Con los resultados obtenidos se optó por descartar esta vía de opción para la síntesis del material, debido a que el aumento en la concentración de Sn^{2+} afecta a la formación de una película con buena homogeneidad y adherencia en la superficie del sustrato, por lo tanto, no es una vía factible para la modulación de la razón Pb/Sn en $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$.

Tabla 5.- Porcentaje atómico obtenido por EDS para las muestras de PbS y RxA 9:1.

PbS		RxA 9:1	
Elementos	(%) Atómico	Elementos	(%) Atómico
C	10.16	C	12.7
O	64.38	O	63.75
Na	3.06	Na	4.06
Mg	0.84	Mg	0.98
Al	0.26	Al	0.27
Si	14.17	Si	14.4
Cl	0.02	Cl	0.08
Ca	1.43	Ca	1.43
S	2.91	S	1.31
Pb	2.77	Pb	1.33
Estequiometria aproximada del $Pb_{1-x}Sn_xS$			
PbS	$Pb_1S_{1.05}$	$Pb_{1-x}Sn_xS$	$Pb_1S_{0.98}$

4.1.2 Reacción RxB

Se depositaron películas delgadas utilizando la formulación y parámetros para el depósito de películas de SnS, a estas formulaciones se les adicionó una solución de iones Pb^{2+} . A diferencia de la reacción RxA, la adición de una solución de iones Pb^{2+} , para la obtención de una película con una razón $MS:M_a$ de 9:1, no afectó a la formación de las películas cuando se utilizó los parámetros de la metodología para el SnS, por lo que no fue necesario realizar algún cambio. Por lo tanto, se prosiguió a aumentar la concentración de la solución iones Pb^{2+} para obtener una razón estimada $MS:M_a$ de 7:3 y 5:5.

Las películas obtenidas de SnS y de RxB 9:1, RxB 7:3 y RxB 5:5 se muestran en la Figura 13, éstas recubren homogéneamente el sustrato y están fuertemente adheridas, presentando un color café-rojizo característico del SnS para las muestras sin adición de Pb^{2+} (00.00 mmol Pb^{2+}), aun cambio de color café-dorado cuando se depositan en presencia de Pb^{2+} en la solución de reacción. De igual manera, el aumento en la razón de $MS:M_a$ no interfirió en el depósito de películas delgadas.

Por último, se determinó la presencia de Pb, Sn y S de las películas realizando un análisis de química puntual mediante EDS. Los resultados mostrados en la Tabla 6 confirmaron la presencia de Pb en el material, así como la relación entre el incremento de la incorporación del plomo en el material al aumentar la razón de $MS:M_a$. Estos resultados concuerdan con la alta miscibilidad que tiene el PbS a un material de SnS reportados el diagrama de fase de PbS-SnS⁶⁵. No obstante, debido también a la alta miscibilidad entre PbS y SnS, es posible mejorar la

incorporación del material, y con ello poder ampliar el rango de la modulación en las propiedades.

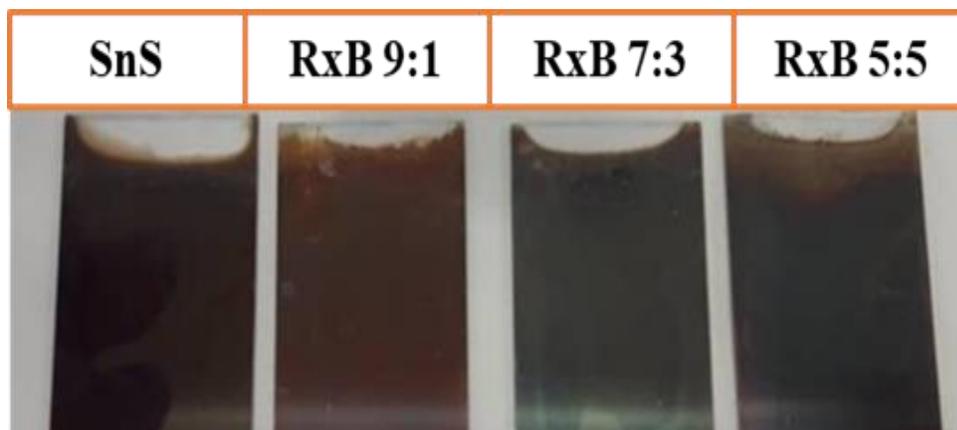


Figura 13.- Películas obtenidas mediante de SnS, RxB 9:1, RxB 7:3 y RxB 5:5.

Tabla 6.- Porcentaje atómico obtenido por EDS para las muestras de SnS, RxB 9:1, RxB 7:3 y RxB 5:5.

SnS		RxB 9:1		RxB 7:3		RxB 5:5	
Elementos	(%) Atómico	Elementos	(%) Atómico	Elementos	(%) Atómico	Elementos	(%) Atómico
C	11.31	C	20.15	C	7.94	C	9.45
O	63.76	O	42.26	O	63.48	O	63.55
Na	4.48	Na	5.17	Na	8.01	Na	4.87
Mg	1.15	Mg	1.44	Mg	1.21	Mg	1.1
Al	0.29	Al	0.41	Al	0.29	Al	0.27
Si	15.44	Si	23.57	Si	17.88	Si	16.27
Ca	1.67	Ca	2.56	Ca	1.88	Ca	1.66
S	0.97	S	2.5	Pb	0.11	Pb	0.27
Sn	0.93	Sn	1.94	S	1.32	S	1.14
				Sn	0.94	Sn	0.71
Estequiometria aproximada del $Pb_{1-x}Sn_xS$							
$Pb_{1-x}Sn_xS$	$Sn_{1.04}S_{1.04}$	$Pb_{1-x}Sn_xS$	$Sn_{1.28}S_{1.28}$	$Pb_{1-x}Sn_xS$	$Pb_{0.11}Sn_{0.89}S_{1.28}$	$Pb_{1-x}Sn_xS$	$Pb_{0.28}Sn_{0.72}S_{1.16}$

4.2 Formulación de la reacción para la síntesis de películas delgadas $Pb_{1-x}Sn_xS$

4.2.1 Introducción

Se presentaron dos rutas para la obtención del material:

En la primera opción, se adicionó una solución de iones Sn^{2+} a una solución de reacción de para la obtención de PbS. Las películas de PbS obtenidas con la formulación de PbS recubren homogéneamente el sustrato, estas son policristalinas, presentando una estructura cúbica centrada en las caras similar a la reportada para la Galena (PbS), presentando un E_g de 1.6 eV⁴⁰. Sin embargo, cuando se adicionó y varió la concentración de la solución de iones Sn^{2+} en la solución de reacción, no fue posible la obtención de una película sobre el material. Esto es ocasionado por la formación de $Sn(OH)_2$, el cual entra en competencia con la formación de PbS, por lo tanto, interfiere en el depósito de las películas, debido a lo anterior esta opción no es la viable para la obtención del $Pb_{1-x}Sn_xS$.

En la segunda opción se adicionó una solución de iones Pb^{2+} a la reacción para la obtención de SnS. Las películas de SnS obtenidas con la formulación de SnS recubren homogéneamente el sustrato, estas fueron policristalinas presentado una estructura ortorrómbica similar a la reportada para Herzenbergite, presentado un E_g de 1.5 eV⁵¹. A diferencia de la reacción RxA, fue posible la obtención de películas cuando se adicionó e incrementó la solución de iones Pb^{2+} , y éstas recubrieron homogéneamente el sustrato de vidrio. Mediante EDS, se pudo determinar la presencia e incremento del plomo en las películas al ir adicionando la solución de iones Pb^{2+} . No obstante, la incorporación máxima que se obtuvo fue de aproximadamente el 30%, aun así, tomando en consideración de la alta miscibilidad entre el PbS en SnS, es posible incrementar la incorporación de plomo en el material. Por lo tanto, se determinó que la reacción RxB es la opción más viable para la obtención de películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$,

Para mejorar la incorporación de Pb en el material se observó el mecanismo de reacción reportado para la formación de SnS por DBQ, así como en la diferencia entre los K_{ps} del PbS, $Sn(OH)_2$ y SnS. Se determinó que la mejor manera de incorporar mayor plomo en el material sería la de modular la liberación de los iones de Sn^{2+} y Pb^{2+} en la solución de reacción, por lo que se implementó la formación de una solución precursora en el que se ponen en contacto los iones metálicos y la TEA.

Gracias a lo anterior se pudo establecer la formulación y metodología para la obtención de películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$, estas películas fueron capaces de modular sus propiedades a través de la razón Pb/Sn en las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$.

4.2.2 Películas obtenidas con la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$

Las películas delgadas obtenidas se pueden ver en la Figura 14; estas presentaron buena adherencia y homogeneidad sobre el sustrato. La adición de diferentes concentraciones de la solución de iones plomo en la muestra provocó un cambio en el color de las películas, de un color rojo oscuro característico del SnS a un color marrón.

El espesor de las muestras se determinó mediante un perfilómetro; se observó una correlación entre la disminución del espesor de las películas, con el incremento en la concentración de la solución de los iones Pb^{2+} añadida. Esta disminución va desde un grosor aproximado de 325 nm para la muestra de SnS puro (00.00 mmol Pb^{2+}) a 98 nm para la muestra con la mayor adición de plomo (50.00 mmol Pb^{2+}).

La reducción en el grosor de las películas puede ser explicada por la diferencia entre las K_{ps} de SnS y PbS de 1.00×10^{-26} y 1.43×10^{-28} , respectivamente. La diferencia promovió que una parte de la síntesis del $Pb_{1-x}Sn_xS$ se precipitara en la solución en lugar de depositarse sobre el sustrato, ocasionando la disminución del espesor (Figura 15), este tipo de comportamiento también son vistos en los trabajos Hone et al.⁶⁹ y R. Das et al.⁸¹, donde al adicionar iones de Sn^{2+} por medio de dopado a PbS, se observó una disminución en el grosor de la película.



Figura 14.- Fotografía de las películas obtenidas mediante la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$ con diferentes concentraciones de plomo.

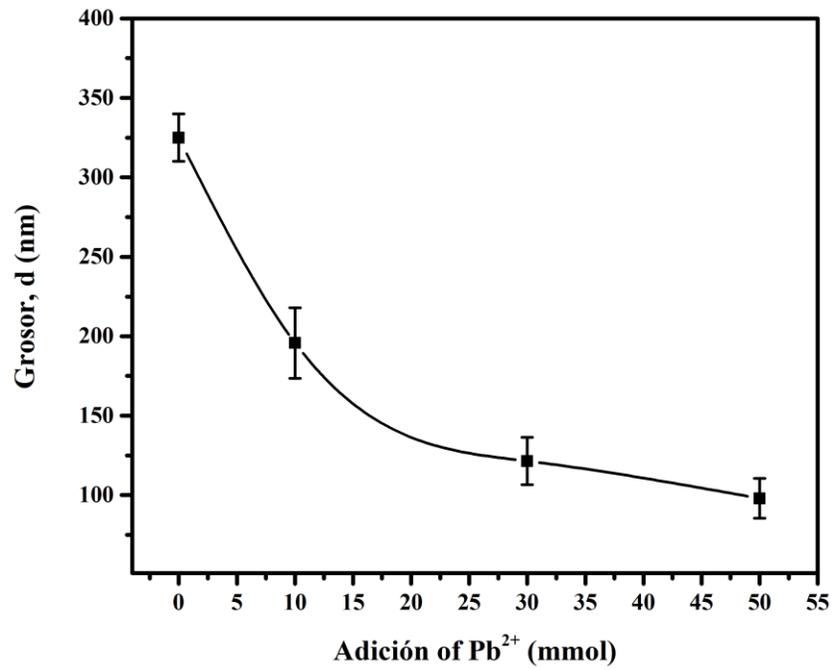


Figura 15.- Variación del grosor de las películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ depositadas con diferentes concentraciones de soluciones de iones Pb^{2+}

4.2.3 Morfología de la superficie de las películas delgadas obtenidas por la formulación $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$

La morfología de las películas obtenidas con diferentes concentraciones de iones plomo se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) (Figura 16). La muestra 00.00 mmol Pb^{2+} presentó la formación de estructuras que se asemejan a nano hojuelas; esta morfología se ve comúnmente en la literatura para las películas SnS por obtenidas por DBQ ^{49,82,83}.

Por otro lado, la adición e incremento en la concentración de la solución de iones plomo, provocó una disminución en el tamaño de las nano hojuelas de aproximadamente 300 nm (00.00 mmol Pb^{2+}) a 100 nm (50.00 mmol Pb^{2+}). Además de promover la formación de películas delgadas más compactas. Los cambios en la morfología con base en la razón Pb/Sn en el material, concuerdan con los reportados tanto para la síntesis de películas como nanopartículas del $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$. Siendo la morfología tipo nanohojuela la que predomina cuando el $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ es pobre en plomo. Mientras que la obtención de una película rica en plomo promueve una morfología más compacta en la película [1–6].

A través de las imágenes de corte transversal (Figura 17), se pudieron obtener los espesores de las películas los cuales son consistentes con los datos obtenidos por perfilómetro, a pesar de que la formación de una película compacta podría explicar la disminución del grosor. También se tiene que considerar el efecto de la diferencia entre los K_{ps} del SnS y PbS, los cuales podrían promover la precipitación homogénea y con ello disminuir el grosor de la película.

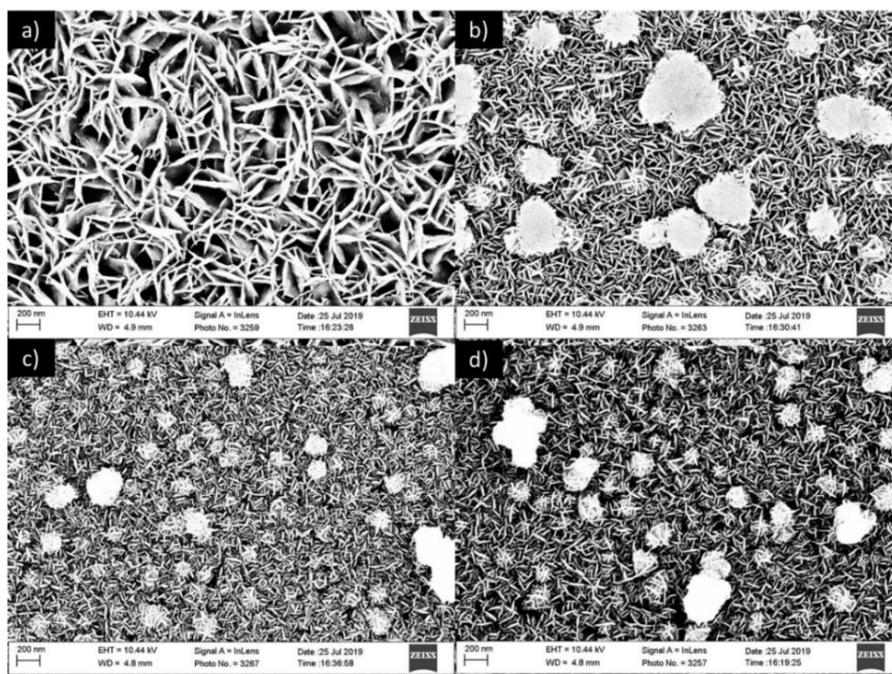


Figura 16.- Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ de las muestras (a)00.00 mmol Pb^{2+} , 10.00 mmol Pb^{2+} , 30.00 mmol Pb^{2+} y 50.00 mmol Pb^{2+} (magnificación 200k).

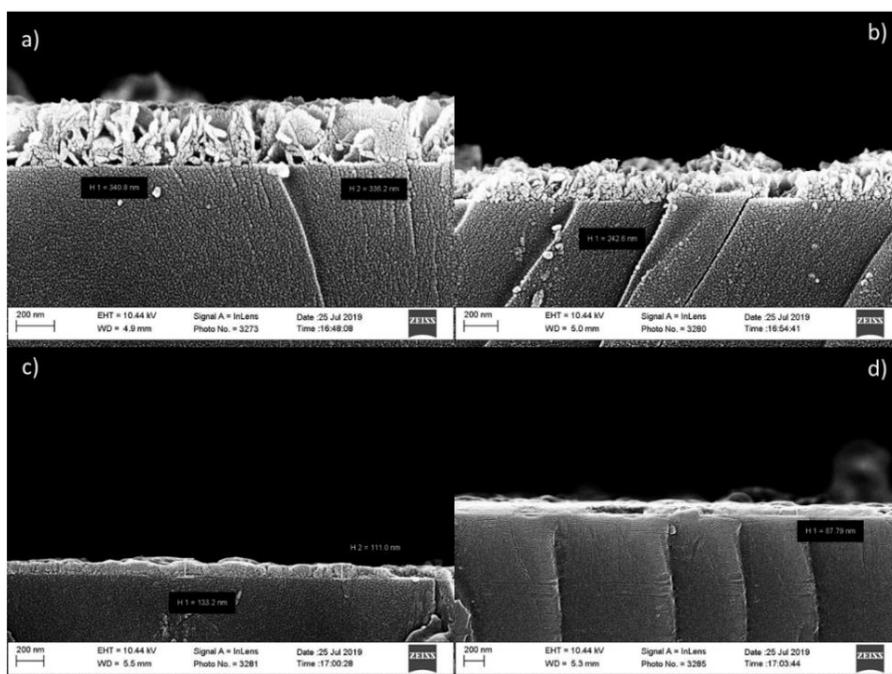


Figura 17.- Micrografía de corte transversal obtenida por microscopía electrónica de barrido de películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ de las muestras (a)00.00 mmol Pb^{2+} , 10.00 mmol Pb^{2+} , 30.00 mmol Pb^{2+} y 50.00 mmol Pb^{2+} .

4.2.4 Análisis químico de la superficie las películas delgadas obtenidas por la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$.

Se realizó un análisis semicuantitativo de química elemental mediante espectroscopía dispersiva de energía de rayos X (EDS); los resultados obtenidos indicaron la presencia y aumento de Pb en el material, con relación a la adición de soluciones de iones de plomo en diferentes concentraciones. Se determinaron los porcentajes atómicos utilizando las señales de Sn L_{α} , S K_{α} y Pb M_{α} . La relación Sn/Pb fue obtenida mediante la siguiente ecuación

$$x = \frac{\% Sn}{\% Pb + Sn} \quad \text{Ecuación 2.0}$$

donde los %Sn y %Pb representan los porcentajes atómicos de Sn y Pb, obtenidos mediante EDS. De igual manera se determinó la relación de S:(Pb+S) del material utilizando la siguiente ecuación

$$\delta = \frac{\% S}{\% Pb + Sn} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde %Sn, %Pb, % S son el porcentaje atómico obtenidos mediante EDS.

Los resultados determinados pueden ser observados en la Tabla 7, estos indican que la relación Sn/Pb en las películas (o la fracción molar x de los componentes metálicos del material), son consistentes con el aumento de la incorporación de Pb en la solución de reacción. Obteniendo una relación de Sn/Pb aproximada de 1:1 la muestra con mayor concentración de iones Pb^{2+} añadida (50,00 mmol Pb^{2+}).

Como se puede observar, aunque la concentración de Pb^{2+} en la solución de reacción es excesiva en comparación con los aproximados 4,4 mmol iniciales de Sn^{2+} , solo se incorpora una cantidad limitada de Pb a las películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$, lo cual es el resultado de la diferencia significativa en los K_{ps} de SnS y PbS. Esto significa que una gran proporción de iones Pb^{2+} se pierde en la precipitación homogénea, lo que resulta en la cantidad reducida de concentración de Pb observada en los resultados de EDS.

Tabla 7.- Grosor de las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ y la composición química obtenida mediante EDS.

Muestra	Grosor (nm)	Porcentaje atómico, At. %			Composición $Pb_{1-x}Sn_xS_\delta$
		Sn	Pb	S	
00.00 mmol Pb^{2+}	325.0 ± 14.90	50.03	00.00	49.97	$Sn_{1.0}S_{0.99}$
10.00 mmol Pb^{2+}	195.8 ± 22.27	44.91	03.81	51.28	$Sn_{0.92}Pb_{0.07}S_{1.05}$
30.00 mmol Pb^{2+}	121.5 ± 14.84	31.82	10.23	57.95	$Sn_{0.75}Pb_{0.25}S_{1.38}$
50.00 mmol Pb^{2+}	098.0 ± 12.56	23.94	23.94	52.12	$Sn_{0.5}Pb_{0.5}S_{1.08}$

Para un análisis más preciso sobre la química de la superficie de las películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$, se realizó una caracterización por XPS. Los resultados se pueden observar en la Figura 18, en ella se aprecia la variación de la intensidad en los picos de fotoemisión, cuando se incrementa la concentración de iones Pb^{2+} en la solución de reacción, lo cual implica que la incorporación de plomo en las películas de SnS afectan la química de la superficie.

Los espectros de foto emisión de Sn $3d$, revelan dos picos los cuales se asumen que son Sn $3d_{5/2}$ (~ 485.00 eV) y Sn $3d_{3/2}$ (~ 455.00 eV). Posteriormente con el ajuste, la señal de Sn $3d_{5/2}$, presento dos señales cuando se realizó el ajuste. La señal alrededor de los 485.50 eV está relacionada más al estaño enlazado con azufre, mientras que la señal 486.22 eV está relacionada con óxido de estaño o con posible oxihidróxidos^{84,85}. La intensidad relativa entre los picos nos puede indicar que el incremento de los iones Pb^{2+} en la solución de reacción, genera una disminución en la formación de SnS, además de promover una mayor oxidación en la superficie, como se puede observar en la intensidad relativa del pico de óxidos en la muestra 50.00 mmol Pb^{2+} .

Los espectros de azufre (S $2p$) en la Figura 18 se puede observar la señal de un pico donde al ajustarlo presenta la formación de 2 picos dobletes los cuales solamente están relacionados con especies de sulfuro localizados alrededor de 161.03 y 161.58 eV; el primero de éstos está relacionado con el enlace azufre con un metal, mientras que el pico que se encuentra en la parte de alta energía de enlace está relacionado con compuestos de sulfuros ligeramente reducidos.

Para el caso de los espectros Oxígeno (O $1s$) es posible observar múltiples especies de óxidos los cuales pueden corresponder a óxido metálico, sub-óxidos, oxihidróxidos e inclusive

agua adsorbida en la superficie. Estos picos se encuentran en las energías de enlace de 539.70, 530.30, 531.39 y 532.67 eV. El incremento de la intensidad de los picos en relación con el incremento de la concentración de Pb^{2+} indica que la incorporación de plomo promueve la oxidación de la superficie.

Por último, la región de relacionada con el plomo (Pb 4f) muestra unos resultados interesantes. Como se esperaba para la muestra 0.00 mmol Pb^{2+} las señales de correspondientes a fotoemisión de Pb son ausentes, de igual manera ocurre para la muestra de 10.00 mmol Pb^{2+} , en ambos casos solamente es posible observar un pico tipo doblete amplio, el cual se cree que es correspondiente al Sn 4s. Por otro lado, solamente las muestra de 30.00 mmol Pb^{2+} y 50.00 mmol Pb^{2+} presentan señales de fotoemisión para el Pb 4f, siendo la muestra 30.00 mmol Pb^{2+} la de menor intensidad. Calculando el porcentaje de plomo en la superficie se observó que solamente existe en 2 y 4 % de plomo en la superficie para las muestras de 30.00 mmol Pb^{2+} y 50.00 mmol Pb^{2+} respectivamente. Las señales observadas que corresponden a 138.15 y 137.75 eV, indican que las especies de plomo que se encuentran en la superficie están relacionadas con óxido, sulfatos y bisulfitos de plomo.

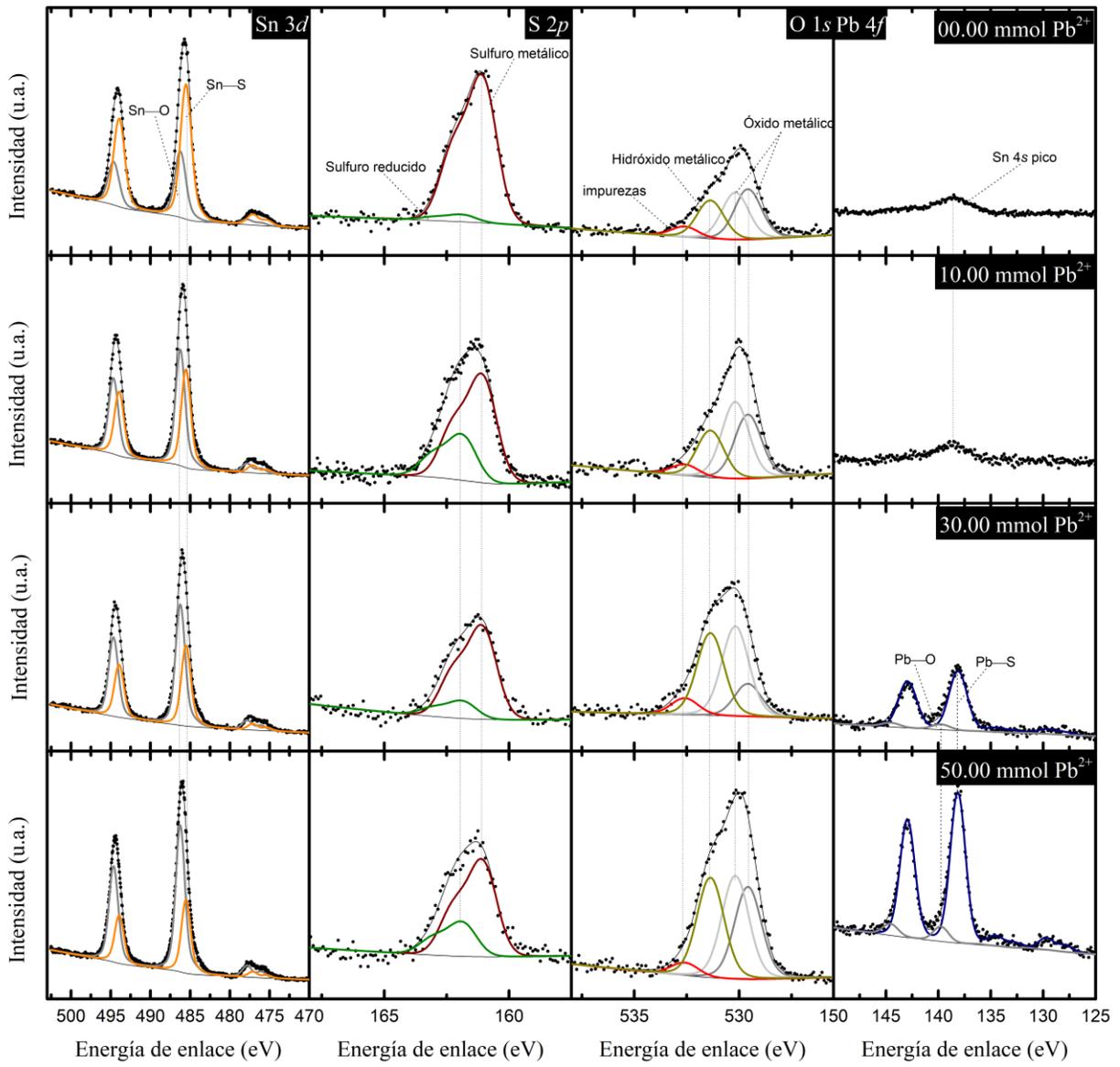


Figura 18.- Espectros de fotoemisión de las películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$

4.2.5 Análisis estructural de las películas delgadas obtenidas por la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$.

La estructura cristalina de los materiales se determinó mediante difracción de rayos X. Los difracto grammas de las muestras obtenidas se presentan en la Figura 19a y se comparan con los archivos cristalográficos de Herzenbergita PDF # 39-0354 (SnS, sistema cristalino ortorrómbico) y Galena PDF # 05-0592 (PbS; sistema cristalino cúbico). Se utilizó el refinamiento de Rietveld para identificar las fases en las muestras 00.00 mmol Pb^{2+} , 10.00 mmol Pb^{2+} , 30.00 mmol Pb^{2+} y 50.00 mmol Pb^{2+} (Figura 19b). Los picos de difracción se modelaron utilizando el perfil de Thompson-Cox-Voigt con asimetría de divergencia axial, utilizando la Base de datos abierta de cristalografía para los datos estructurales necesarios para el refinamiento ⁸⁶. Se usó el plano (111) en la fórmula de Scherrer para determinar el tamaño del cristalito. La Tabla 8 muestra los resultados del refinamiento; esto incluye el parámetro de la red, el porcentaje de fase, el tamaño de los cristalitos y el volumen celda.

La muestra con 00.00 mmol de Pb^{2+} presentó dos señales débiles alrededor de 22.34° y 26.2° , y dos señales fuertes en 30.49° y 31.58° , que corresponden a los planos (110), (120), (101) y (111) de la fase ortorrómbica de SnS, respectivamente.

La adición de los iones Pb^{2+} provocó modificaciones en la estructura cristalina del material, generando en algunas muestras el crecimiento y superposición con señales que se asemejan a la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) de PbS. Los resultados obtenidos por el refinamiento de Rietveld mostraron la presencia de una fase cúbica al incorporar plomo en el material, asimismo se promovió el aumento de la presencia de esta fase cubica en el material cuando se incrementó la concentración de las soluciones de iones Pb^{2+} , presentando las muestras 10.00 mmol Pb^{2+} , 30.00 mmol Pb^{2+} y 50.00 mmol Pb^{2+} una presencia de 22.18%, 51.97% y 84.38%, respectivamente.

La muestra de 10.00 mmol de Pb^{2+} mostró una disminución en el plano (111) y un ligero desplazamiento en ángulos inferiores 2θ (31.50°), lo que indica la expansión de la red ortorrómbica SnS debido a la sustitución de iones Pb^{2+} por iones Sn^{2+} ⁵³; por lo tanto, aumentaron los parámetros de celda para la estructura ortorrómbica. Para el caso de la fase cubica se presentaron valores inferiores a lo esperado para una estructura FCC de PbS, Se cree que esto es ocasionado por a la diferencia de la cantidad de Pb^{2+} y Sn^{2+} en la estructura cúbica, aunado a la diferencia de las distancia entre los enlaces Sn-S y Pb-S ⁶⁰.

Las muestras de 30.00 mmol Pb^{2+} y 50.00 mmol Pb^{2+} muestran dos señales débiles alrededor de 42.820° y 50.692° y dos señales fuertes a 25.827° y 29.900° , que se pueden atribuir a los planos (220), (311), (111) y (200) respectivamente, similares a los observados en la carta cristalográfica de Galena PDF # 05-0592; aun así, estos muestran un desplazamiento en

ángulos menores. Sin embargo, la muestra de 30.00 mmol de Pb^{2+} conservó la señal correspondiente al plano (111) de la estructura ortorrómbica SnS (31.474°). De igual forma, se cree que el estrés provocado por la sustitución de Pb^{2+} por Sn^{2+} y, en consecuencia, la expansión produce un aumento de los parámetros de red en ambos casos.

A.I. Lebedev et al. informaron que el aumento en las concentraciones de plomo provoca un cambio en la disposición de la estructura ortorrómbica, provocando interacciones más significativas entre los átomos de Pb-Pb como vecinos cercanos en la estructura ⁶⁰, este fenómeno desestabiliza la estructura ortorrómbica porque es no energéticamente favorable, por lo que se cree que el tamaño de cristalito observado para la muestra de 30.00 mmol de Pb^{2+} es inferior a $\sim 50 \text{ \AA}$.

Con base en los resultados obtenidos por EDS para las muestras de 30.00 mmol Pb^{2+} y 50.00 mmol Pb^{2+} , muestran una relación Pb / Sn de 7: 3 y 5: 5, respectivamente; sin embargo, estos materiales no presentan una estructura ortorrómbica como sugiere el sistema cuasi-binario basado en la relación Pb / Sn propuesta por Leute et al. ⁵⁹.

Estos resultados indicaron la formación de un material cúbico metaestable con altas concentraciones de estaño provocada por el método de síntesis utilizado. Debido a esto, la muestra de 50.00 mmol Pb^{2+} presentó el mayor porcentaje de la fase cúbica. Soriano et al. observan un fenómeno similar al sintetizar el material $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ en la escala nanométrica ¹⁶.

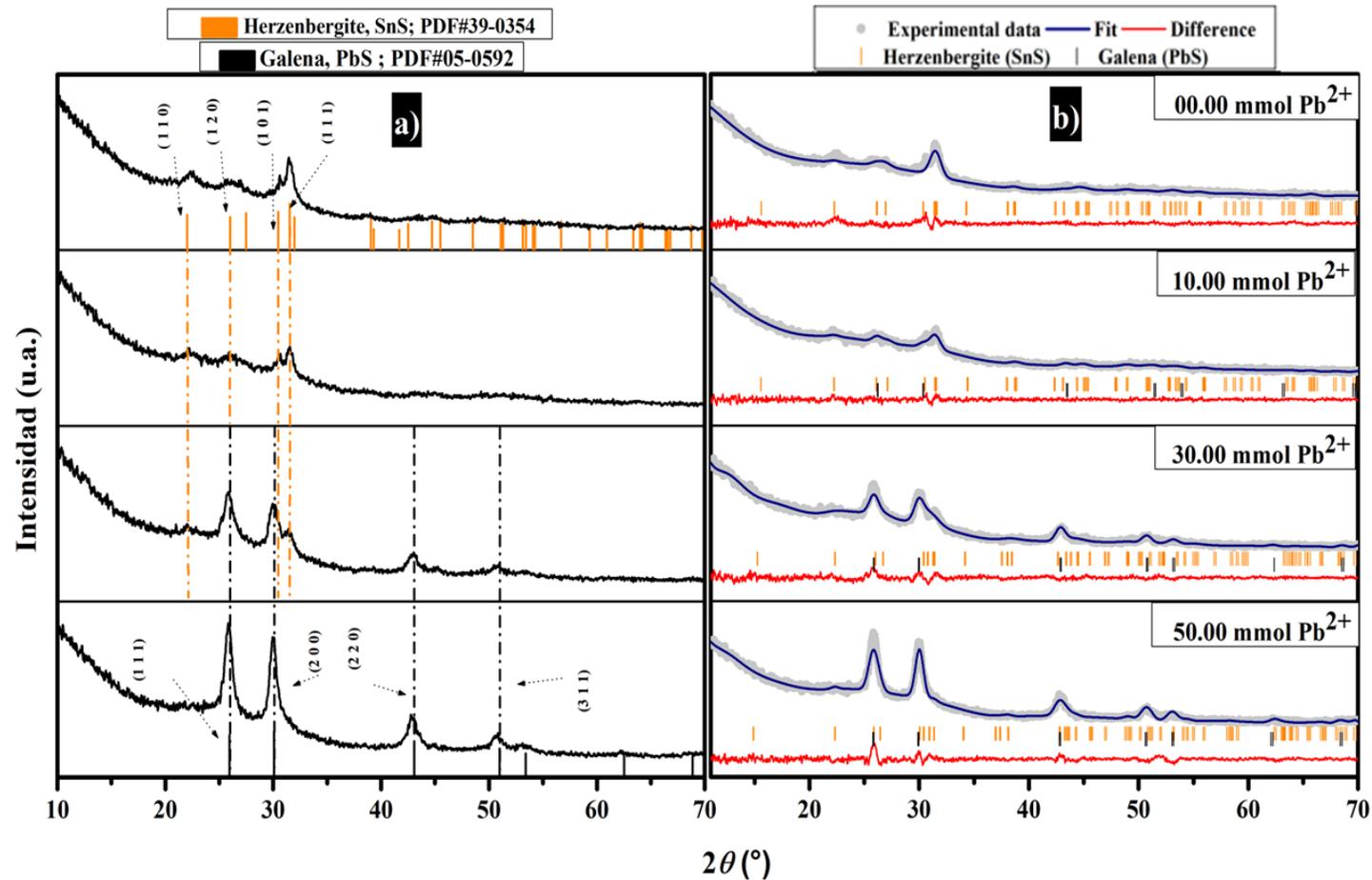


Figura 19.- (a) Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ depositadas con diferentes concentraciones de una solución de iones Pb^{2+} y los patrones cristalográficos de Herzenbergita (SnS) y Galena (PbS). (b) Refinamiento de Rietveld de los patrones de las películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$. Los puntos grises representan los datos experimentales obtenidos, la línea azul oscuro por representa el ajuste simulado obtenido por el refinamiento, la línea roja la diferencia entre los datos experimentales y simulados obtenidos por el refinamiento, la línea roja la diferencia entre los datos experimentales

Tabla 8.- Parámetros estructurales obtenido mediante Rietveld

Muestra	Fase	Porcentaje de fase (%)	parámetro de red			Volumen (Å ³)	Tamaño de cristalita (Å)	Rp	Rwp	Goodness of fit (GoF)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)					
00.00 mmol Pb ²⁺	Ortorrómbica	100	4.2635	11.3631	4.0724	197.29384	75.7	92.6	52.5	1.38
10.00 mmol Pb ²⁺	Ortorrómbica	77.82	4.271	11.385	4.029	195.91147	80.39	90.7	55.9	1.01
	Cúbica	22.18	5.8885	-	-	204.18768	96.96	-	-	
30.00 mmol Pb ²⁺	Ortorrómbica	48.03	4.2414	11.6204	4.0783	201.00621	47.58	49.9	35.2	1.4
	Cúbica	51.97	5.9656	-	-	212.30606	89.73	-	-	
50.00 mmol Pb ²⁺	Ortorrómbica	15.62	4.0815	11.8897	4.1461	201.20116	94.51	42.9	31.6	1.76
	Cúbica	84.38	5.973	-	-	213.0971	93.19	-	-	

4.2.6 Propiedades ópticas de las películas delgadas obtenidas por la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$.

Los espectros típicos de porcentaje de transmitancia (% T) y reflectancia (% R) se presentan en la Figura 20. La muestra 00.00 mmol Pb^{2+} presentó una transmitancia cercana al 80%, similar a las obtenidas para películas delgadas de SnS por DBQ ⁸⁷, por lo tanto, un espectro experimentalmente aceptable ⁸⁸. La inclusión de Pb^{2+} generó una disminución en la transmitancia al 43% alrededor de 800 nm y provocó un desplazamiento del borde de transmitancia hacia el rojo, lo que generó una mayor absorción en las longitudes de onda del infrarrojo cercano ^{40,46}.

Asimismo, la inclusión de Pb^{2+} en el material afectó la reflectancia alcanzando un 30% alrededor de ~ 840 nm para la muestra con mayor concentración (50,00 mmol Pb^{2+}). Se estima que este cambio se debe a la formación de una película más compacta y al hecho de que comportamiento similares pueden ser observados en películas de sulfuro de plomo presenta una alta reflectividad ^{40,45,46}.

Con el fin de observar el efecto que genera la incorporación del plomo en el material, se determinó el coeficiente de absorción (α) utilizando el modelo de reflexiones múltiples internas (Ec 3.0).

$$\alpha = -\frac{1}{d} \text{Ln} \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \quad (\text{Ec. 3.0})$$

Donde d es el espesor de la película delgada, R y T son los valores obtenidos dividiendo los porcentajes de transmitancia y reflectancia por 100. Los valores obtenidos del coeficiente de absorción se grafican en función de la energía del fotón. Es claro notar que la adición de plomo en la solución provoca un cambio en el coeficiente de absorción a menor energía y un aumento de 5.0×10^{-3} a $5.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ esto alrededor de 1.5 eV, como se observa en la Figura 21a.

Finalmente, en la Figura 21b se presenta el método gráfico de Tauc para la determinación de la energía de banda prohibida (E_g) para las transiciones directas permitidas. Los valores obtenidos pueden ser observados en la Tabla 9. Como se aprecia, la incorporación e incremento del plomo en el material promovió un desplazamiento del E_g en el material a menores energías; este tipo de comportamiento concuerda con lo mostrado en la literatura para $Pb_{1-x}Sn_xS$ según su relación Pb/Sn, por ejemplo, cuando el $Pb_{1-x}Sn_xS$ es muy rico en plomo este presenta valores de E_g muy cercanos al PbS (en promedio 0.8 eV). No obstante, al ir aumentando la concentración de Sn en el material el E_g es desplazado a mayores energías ^{23,26,69,81}. De igual manera los valores $Pb_{1-x}Sn_xS$ cuando la relación es $Sn_{0.5}Pb_{0.5}S_{1.08}$ (1.60 eV) son muy cercanos a los reportados por Unuchank et al. y Yem-Cheng et al. ^{15,17}.

Tabla 9.- Valores de E_g obtenidos por el método gráfico de Tauc.

Muestra	Grosor (nm)	Composición <i>Pb_{1-x}Sn_xS_δ</i>	Energía de banda prohibida (E_g) (eV)
00.00 mmol Pb²⁺	325.0 ± 14.90	Sn _{1.0} S _{0.99}	1.92
10.00 mmol Pb²⁺	195.8 ± 22.27	Sn _{0.92} Pb _{0.07} S _{1.05}	1.76
30.00 mmol Pb²⁺	121.5 ± 14.84	Sn _{0.75} Pb _{0.25} S _{1.38}	1.38
50.00 mmol Pb²⁺	098.0 ± 12.56	Sn _{0.5} Pb _{0.5} S _{1.08}	1.60

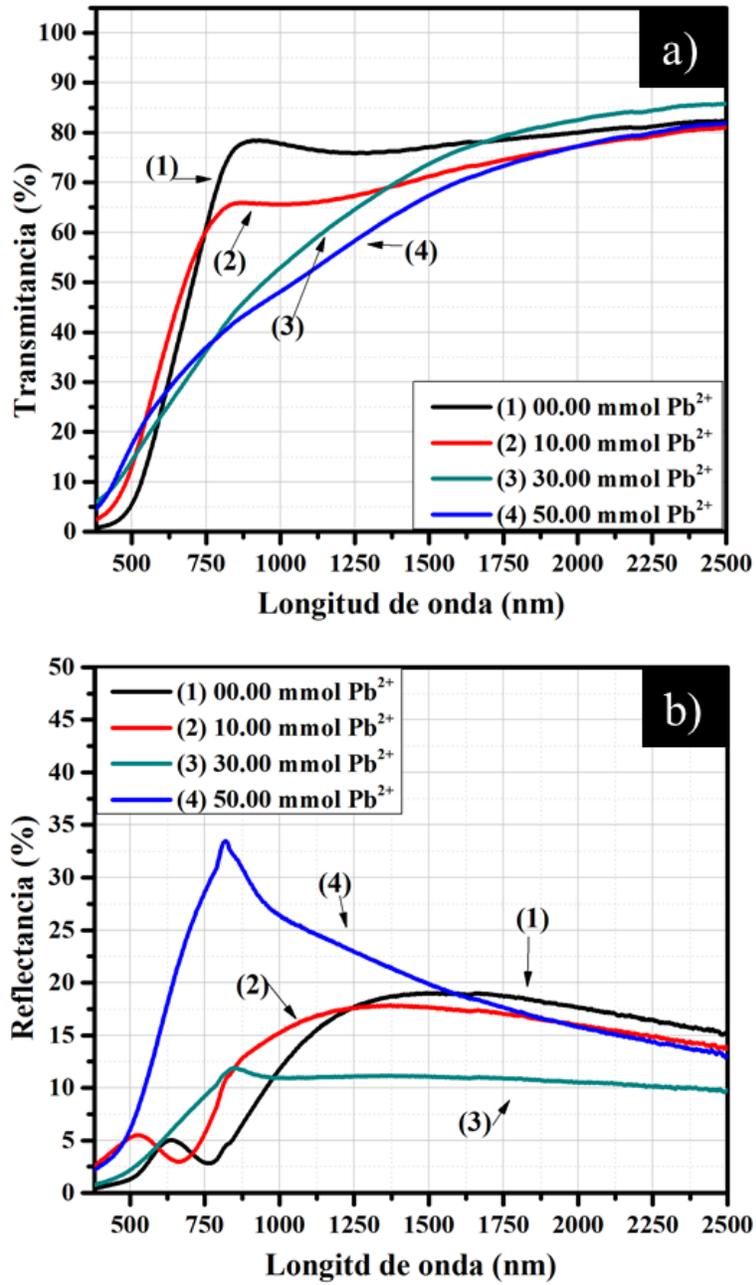


Figura 20.- Espectros de transmitancia óptica (a) y reflectancia (b) de las películas obtenidas a partir de $Pb_{1-x}Sn_xS$ depositadas con diferentes concentraciones de una solución de iones Pb^{2+}

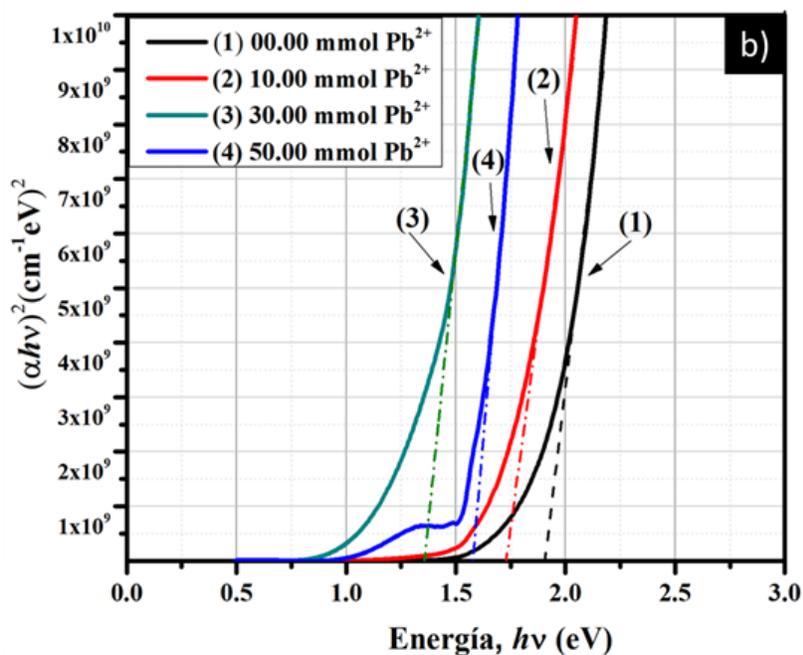
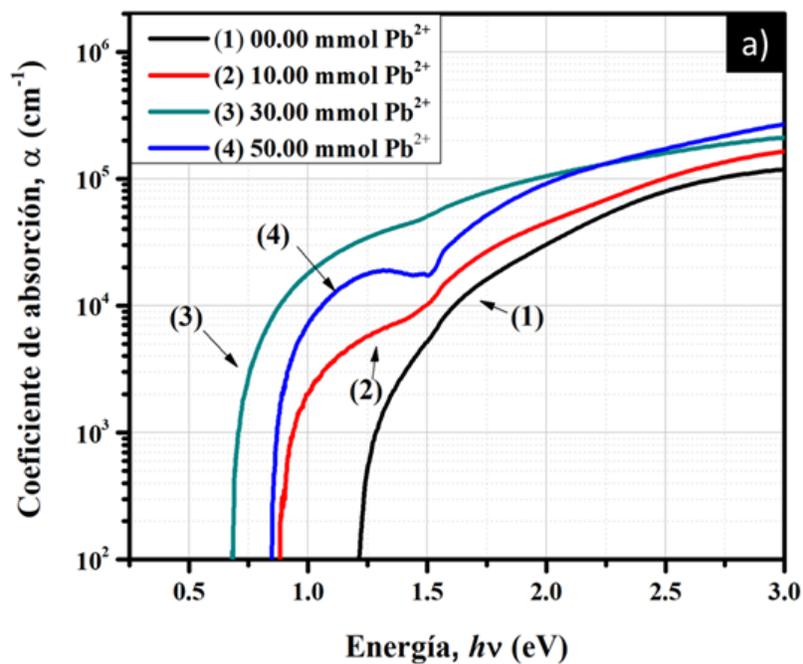


Figura 21.- (a) Determinación del coeficiente de absorción para las muestras de las películas obtenidas a partir de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$. (b) Determinación de la energía de banda prohibida para las muestras de las películas obtenidas a partir de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ mediante el método gráfico Tauc.

4.2.7 Propiedades eléctricas de las películas delgadas obtenidas por la formulación $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$.

Se determinó la resistividad mediante un método indirecto, para ello se utilizó la relación entre la resistencia y resistividad.

La resistencia se determinó utilizando una configuración de dispositivo de la siguiente manera: Substrato de vidrio/película delgada/pintura de carbono conductora (Cp)/pintura de plata (Ag), tal como se puede observar en la Figura 22.

Se determinó la resistividad tomando en cuenta la relación de la resistencia y resistividad, la cual es vista en la ecuación 4.0

$$R = \rho \cdot \frac{S}{L \cdot d} \quad (\text{Ec. 4.0})$$

donde R es resistencia, ρ es resistividad, L es longitud del contacto, S es la separación que se tienen los contactos y d es el grosor de la película. Para determinar resistividad se despeja la resistividad de la ecuación 1 obteniendo la ecuación 4.1

$$\rho = R \cdot \frac{L \cdot d}{S} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

La longitud de contacto está determinada en 1 centímetro, mientras que la separación es de 0.6 cm. Las mediciones se realizaron con la ayuda de un Keithley 2400, para ello se utilizó un Voltaje de 20 V.

Los resultados obtenidos para la resistividad de las muestras pueden observarse en la Tabla 10. Para comprender el comportamiento en el cambio de las propiedades eléctricas, se utilizaron como referencias la muestra 00.00 mmol Pb^{2+} para el SnS, y una película de PbS obtenida mediante DBQ.

La muestra 00.00 mmol Pb^{2+} y la película de PbS, presentaron valores de resistividad de $1.87 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ y $4.78 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, respectivamente, los valores obtenidos son cercanos a los reportados para las películas sintetizadas de SnS^{89,90} y PbS^{91,92} por el método de DBQ. La incorporación y posterior incremento de la concentración de plomo en la solución de reacción, generó un decremento en la resistividad del material, obteniendo una resistividad de alrededor $5.6195 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ para la muestra con mayor concentración de Pb (50.00 mmol Pb^{2+}), esta tendencia puede ser observada en la Figura 23. En resumen, se puede observar que la inclusión e incremento de Pb provocó un mejoramiento de la conductividad del material.

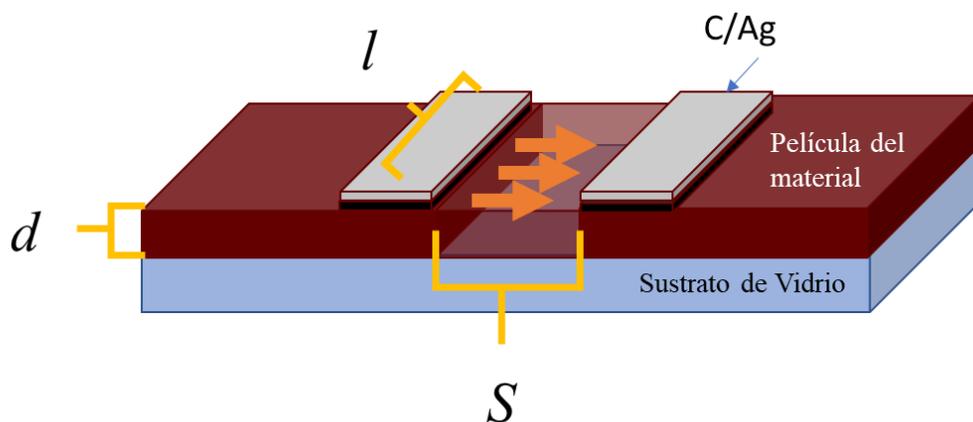


Figura 22.- Configuración del dispositivo Sustrato/Película delgada del material/Cp/Ag

Tabla 10.- Resultados de las propiedades eléctricas obtenidas por el método indirecto, para las películas con diferentes concentraciones de Pb.

Material	Grosor (cm)	Resistividad $\Omega \cdot \text{cm}$
00.00 mmol Pb^{2+} (SnS)	3.25×10^{-5}	$1.87 \times 10^5 \pm 5.69 \times 10^4$
10.00 mmol Pb^{2+}	1.95×10^{-5}	$1.19 \times 10^4 \pm 2.66 \times 10^3$
30.00 mmol Pb^{2+}	1.21×10^{-5}	$1.11 \times 10^4 \pm 3.81 \times 10^2$
50.00 mmol Pb^{2+}	9.8×10^{-6}	$5.61 \times 10^3 \pm 5.58 \times 10^2$
PbS	1.8×10^{-5}	$4.78 \times 10^2 \pm 6.80 \times 10^1$

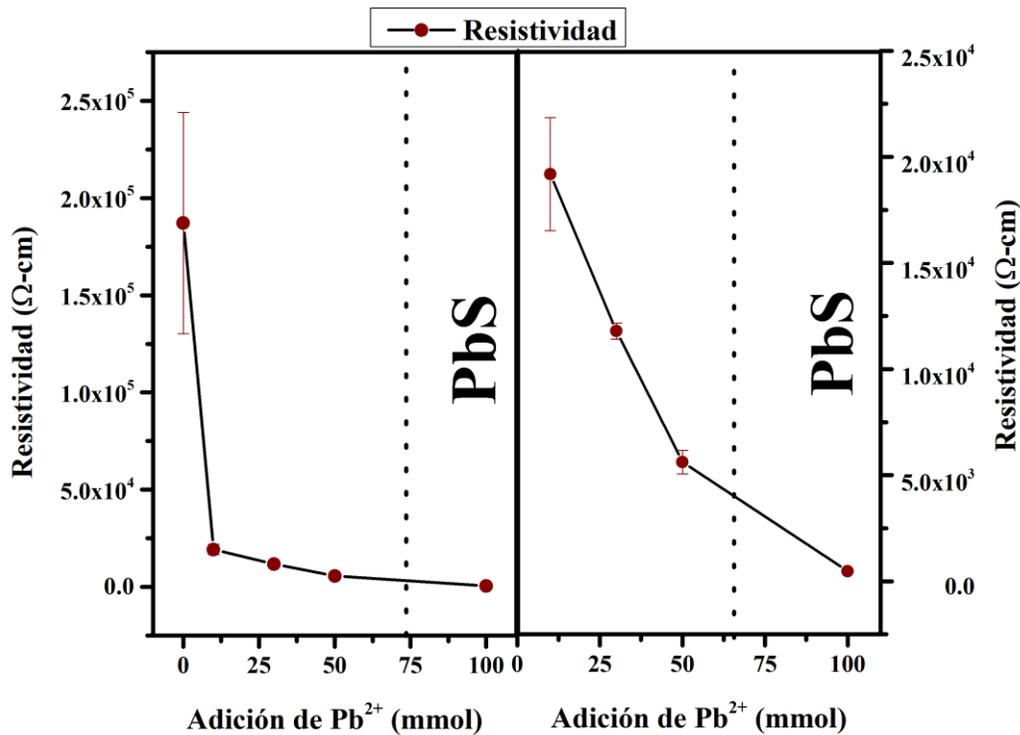


Figura 23- Grafica de resistividad en relación con la adición de los iones Pb²⁺.

4.2.8 Depósito de películas de Pb_{1-x}Sn_xS en diferentes tiempos de reacción.

Para poder establecer y comprender el mecanismo de reacción del material, se optó por estudiar la síntesis Pb_{1-x}Sn_xS a través del tiempo, para ello se decidió mantener constantes tanto la temperatura de reacción, como la concentración de la solución de iones Pb²⁺ en la solución precursora. Se utilizó la concentración de 30.00 mmol Pb²⁺ como la concentración constante debido a que, en estas circunstancias, se pudieron observar las señales cristalinas tanto de SnS (ortorrómbica) como de PbS (FCC) (Figura 24) en las películas mediante XRD. Para mayor facilidad esta reacción será renombrada como **R3**.

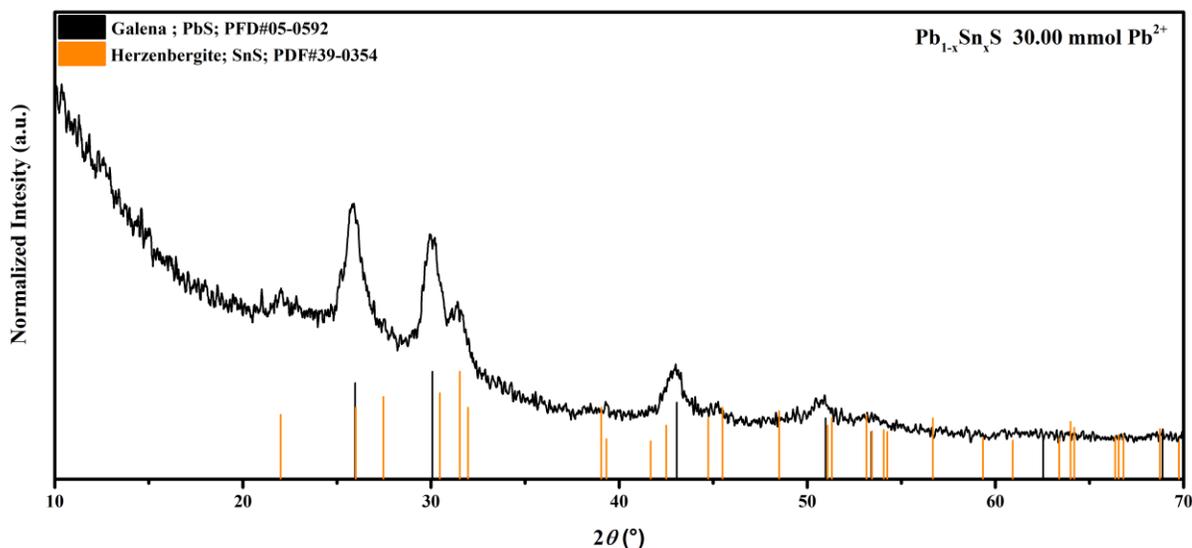


Figura 24.- Difractograma de las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ obtenidas con una concentración de 30.00 mmol Pb^{2+} .

4.2.8.1 Reacción preliminar R3 a diferentes tiempos de reacción.

De manera preliminar, se realizó la variación de tiempos utilizando 60, 90, 120, 150 y 180 minutos. Las películas obtenidas pueden ser vistas en la Figura 25a, estas presentaron una buena homogeneidad y adherencia sobre el sustrato de vidrio. Al determinar el grosor de las películas se observó una correlación con el incremento del tiempo de reacción, pasando de un grosor de ~ 47 nm para la muestra de 60 minutos (**R3-060**) hasta 173.0 nm para la muestra de 180 minutos (**R3-180**) (Figura 25b). Como se ha mencionado anteriormente, debido a la diferencia entre los K_{ps} del SnS y PbS, se promueve la precipitación homogénea sobre la heterogénea (formación del material en forma de polvo en vez de película), por lo tanto, los iones plomo en la solución de reacción se comportan como reactivo limitante a la hora de formar la película, por lo que una vez consumidos en la solución, el crecimiento de la película es atribuido a una mayor incorporación de Sn en el material.

Se determinó la transmitancia y reflectancias de las películas obtenidas de la reacción **R3** a los diferentes tiempos de reacción, utilizando el espectrofotómetro Filmetric F2-RT (aRTie), entre los intervalos de 380 a 1000 nm (Figura 26). Los espectros de transmitancia pueden ser observado en la Figura 26a, se pudo observar que el incremento en los tiempos de reacción promovió una disminución en la transmitancia del material, así mismo, se percibe un cambio en los bordes de absorción significativo en los tiempos de 120 a 150 minutos, el cual se infiere que fue ocasionado por el intercambio entre Pb^{2+} y Sn^{2+} en la estructura (Figura 26a). Por otro lado, en los espectros de reflectancia se observó una disminución en el porcentaje de reflectancia alrededor de los 650 a 700 nm, y un desplazamiento al rojo.

Con base en los espectros obtenidos se decidió seleccionar los tiempos de 60, 120 y 180 minutos, debido a que presentaron cambios más significativos tanto en transmitancia como en reflectancia. Una vez seleccionadas las muestras, se determinó la razón Pb/Sn en las muestras mediante EDS, las propiedades ópticas entre los intervalos de 380 nm a 2500 nm, las propiedades eléctricas mediante el método indirecto y propiedades estructurales mediante XDR.

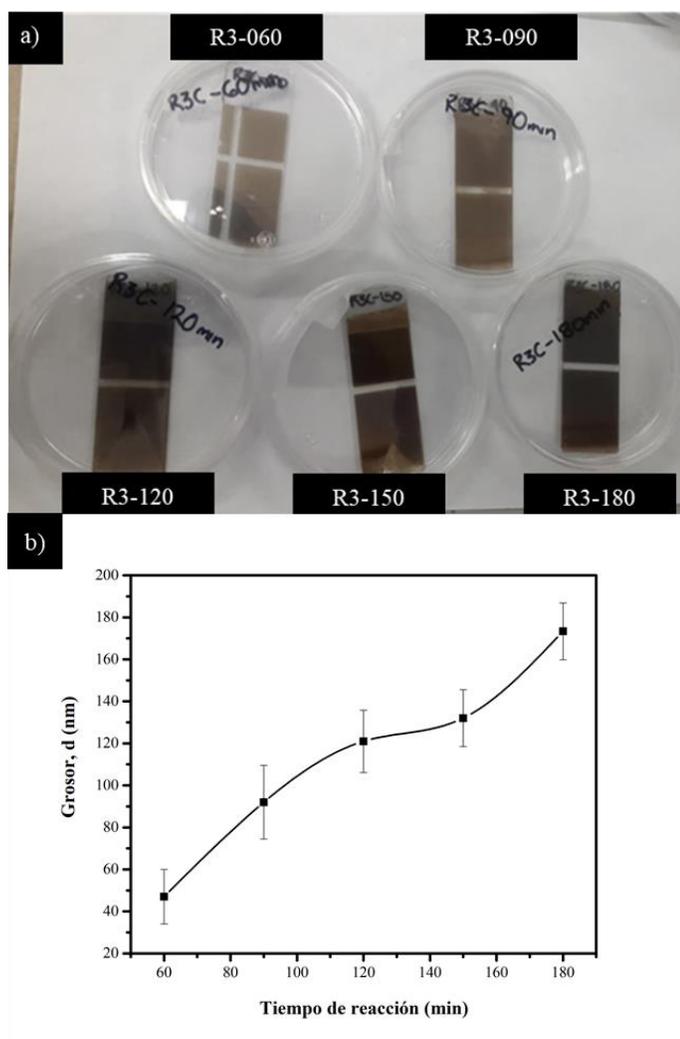


Figura 25.- (a) películas de la reacción R3 a diferentes tiempos de reacción y (b) variación del grosor de las películas R3 a diferentes tiempos de reacción.

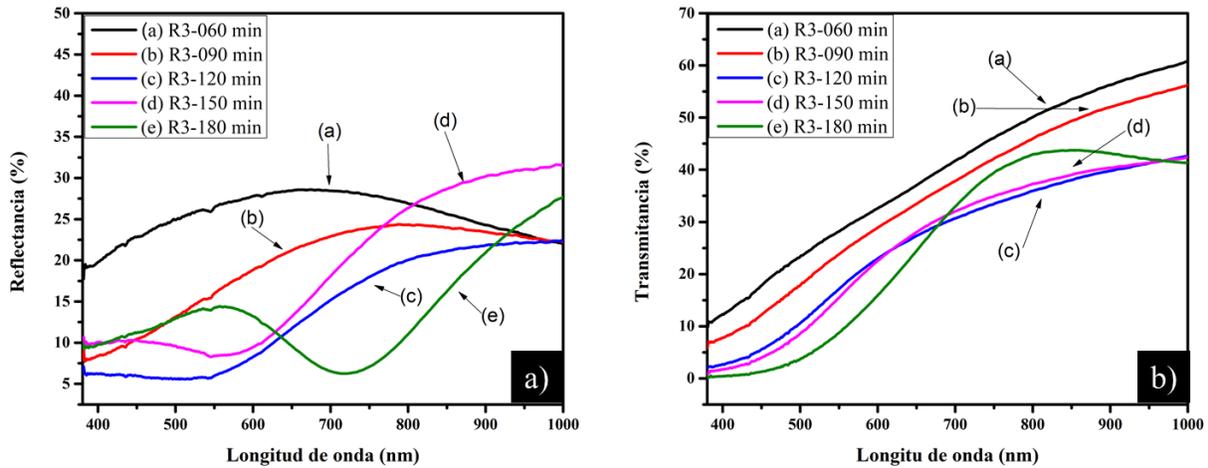


Figura 26.- Espectros de (a) Reflectancia y (b) Transmitancia de las películas obtenidas de la reacción R3 a diferentes tiempos de reacción espectros Uv-vis.

4.2.8.2 Determinación de la relación Pb/Sn para la reacción R3.

Se determinó mediante EDS (Figura 27) la razón de Pb/Sn de la reacción R3 a diferentes tiempos de reacción, los resultados obtenidos pueden ser observados en la Tabla 11. En estos resultados, el incremento del tiempo de reacción promovió una mayor incorporación de Sn en el material, este comportamiento confirmaría que los iones Pb^{2+} añadidos a la reacción se comportan como reactivo limitante.

Tabla 11.- Grosos de las películas y concentración de porcentaje atómico obtenidos para estaño (Sn) y plomo (Pb) alrededor

Muestra	Grosor (nm)	Porcentaje atómico, At. %			Composición $Pb_{1-x}Sn_xS_\delta$
		Sn	Pb	S	
R3-060 minutos	047.0 ± 13.00	26.04	23.96	56.25	$Pb_{0.52}Sn_{0.48}S_{1.12}$
R3-120 minutos	121.5 ± 14.84	31.82	10.23	57.95	$Pb_{0.25}Sn_{0.75}S_{1.38}$
R3-180 minutos	173.00 ± 13.50	43.03	6.97	43.032	$Pb_{0.14}Sn_{0.86}S_{0.86}$

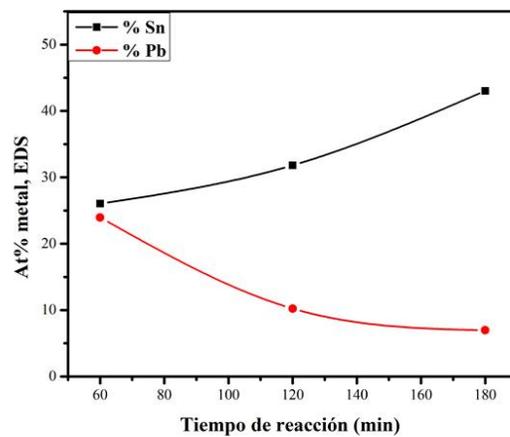
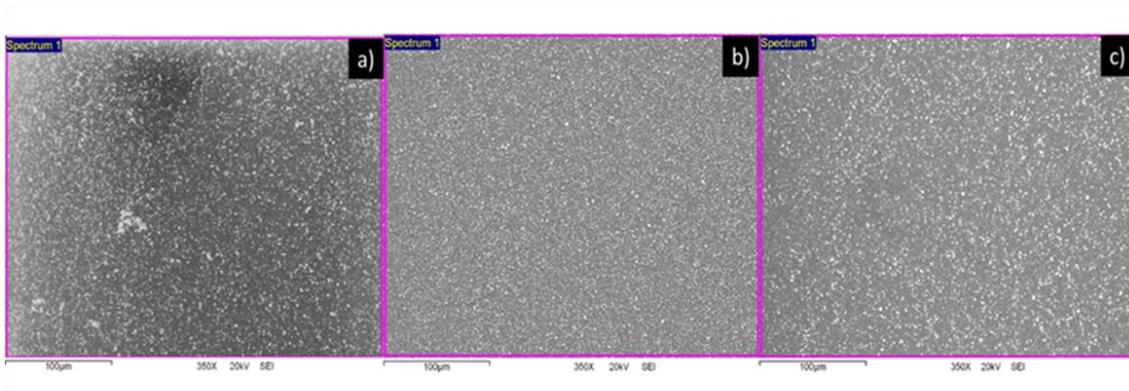


Figura 27.- Imágenes de SEM de las muestras R3-060 (a), R3-120 (b) y R3-180(c) a 350K de magnificación, y grafica de proporción Sn/Pb de las películas obtenidas con la Reacción R3 a diferentes tiempos obtenidas por EDS.

4.2.8.3 Análisis estructural las películas delgadas obtenidas por la reacción R3.

De igual manera, se realizó un análisis estructural mediante difracción de Rayos-X, a las muestras R3 con diferentes tiempos de reacción. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 28a. Los patrones de difracción fueron comparados con las cartas cristalográficas de Herzenbergita PDF # 39-0354 (SnS, sistema cristalino ortorrómbico) y Galena PDF # 05-0592 (PbS; sistema cristalino cúbico).

El patrón de difracción de la muestra R3-060 presenta solamente señales similares a la galena (PbS), siendo la señal con mayor intensidad la observada alrededor de los $\sim 25^\circ.80$ 2θ , la cual es correspondiente al plano (1 1 1), posteriormente, el incremento en el tiempo de reacción promovió la aparición de señales relacionadas a la Herzenbergita (SnS), siendo la señal más visible la del plano (1 1 1) alrededor de los $\sim 31^\circ.48$ 2θ para la muestra R3-120 y $\sim 31^\circ.54$ 2θ para la R3-180. Sin embargo, solamente la muestra R3-180 generó la aparición de otras señales de SnS alrededor $\sim 22.15^\circ$ y 38.80° 2θ , correspondientes para los (1 1 0) y (1 3 1) respectivamente. Con este fenómeno se podría confirmar la hipótesis que el Pb^{2+} actúa como un reactivo limitante donde una vez consumido en la solución reacción, se proseguirá el crecimiento del SnS, tomando como orientación preferencial el plano (1 1 1).

La Tabla 12 muestra los resultados del refinamiento; esto incluye el parámetro de la red, el porcentaje de fase, el tamaño de los cristalitos y el volumen celda.

El aumento en el tiempo de reacción promueve la formación la aparición de señales correspondientes al SnS, esto provocó el aumento de los parámetros de red ocasionado por la mayor incorporación de Sn. Sin embargo, para el caso de la muestra de R3-180 se puede observar que los parámetros de red disminuyen ocasionando que la fase cúbica tenga parámetros de red más cercana a la Galena ($a= 5.936$ A), mientras que en el caso de la fase ortorrómbica los parámetros de red se asemejan más a los vistos para el material de teallita ($PbSnS_2$; PDF#44-1437; $a= 4.286$, $b=11.341$ y $c= 4.047$).

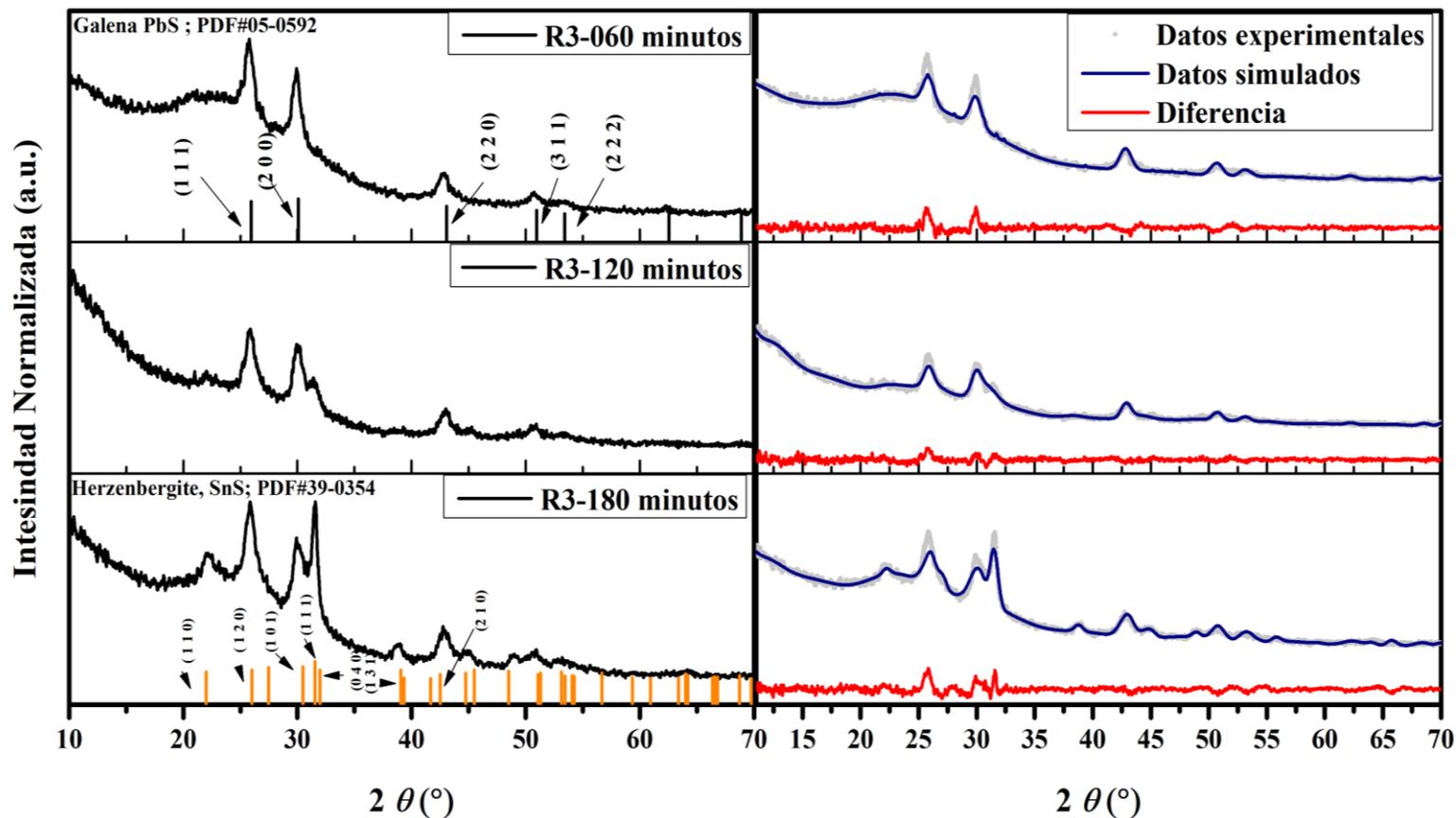


Figura 28.- (a) Patrones de difracción de Rayos-X de películas delgadas de **R3** depositadas a diferentes tiempos de reacción y los patrones cristalográficos de Herzenbergita (SnS) y Galena (PbS). (b) Refinamiento de Rietveld de los patrones de las películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$. Los puntos grises representan los datos experimentales obtenidos, la línea azul oscuro representa el ajuste simulado obtenido por el refinamiento, la línea roja la diferencia entre los datos experimentales.

Tabla 12.- Parámetros de red obtenidos mediante el método Rietveld.

Muestra	Fase	Porcentaje de fase (%)	Parámetros de red			Volumen (Å ³)	Tamaño de cristalita (nm)	Rp	Rwp	Goodness of fit (GoF)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)					
R3-060 minutos	Ortorrómico	5.54	4.4230	11.0575	3.8786	189.691	---	64.3	40.5	1.53
	Cúbica	95.46	5.9712	-	-	212.904	75.24	-	-	
R3-120 minutos	Ortorrómico	48.03	4.2414	11.6204	4.0783	201.006	47.58	49.9	35.2	1.4
	Cúbica	51.97	5.9656	-	-	212.306	89.73	-	-	
R3-180 minutos	Ortorrómico	39.48	4.2721	11.3591	4.0427	196.1809	108.39	38.6	30.2	1.94
	Cúbica	60.52	5.9554	-	-	211.218	58.67	-	-	

4.2.8.4 Propiedades ópticas de las películas delgadas obtenidas por la reacción R3.

Se realizó un análisis de las propiedades ópticas del material entre los intervalos de 300 a 2500 nm a las muestras **R3-060**, **R3-120** y **R3-180**, se puede observar que las muestras presentaron una disminución de la transmitancia de ~60% a 38% alrededor de los 830 nm (1.5 eV) (Figura 29a). En el caso de la reflectancia podemos observar la obtención de una alta reflectividad para la muestra R3-060, alcanzando 30% alrededor de ~ 840 nm, se estima que esta alta reflectividad se debe a la formación de una película más compacta y la alta presencia de Pb en el material visto en EDS, ya que es conocido que el PbS presentan una alta reflectividad^{40,45,46}, al pasar el tiempo la reflectividad de los materiales va bajando debido a la mayor presencia de Sn en los materiales (Figura 29b).

Se determinó el coeficiente de absorción (α) utilizando el modelo de reflexiones múltiples internas (Ecuación 2.0). Los valores obtenidos del coeficiente de absorción se grafican en función de la energía del fotón. Es claro que el tiempo de reacción promueve un cambio en el coeficiente de absorción a menor energía, teniendo un máximo de $5.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ alrededor de 1.5 eV para la muestra R3-120, Sin embargo, al incrementar el tiempo de reacción como en el caso de R-180 baja ligeramente a $4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Finalmente, en la Figura 30b se presenta el método gráfico de Tauc para la determinación de la energía de banda prohibida (E_g) para las transiciones directas permitidas, se obtuvieron valores de 1.92, 1.35 y 1.4 eV para las muestras R3-060, R3-120 y R3-180 respectivamente.

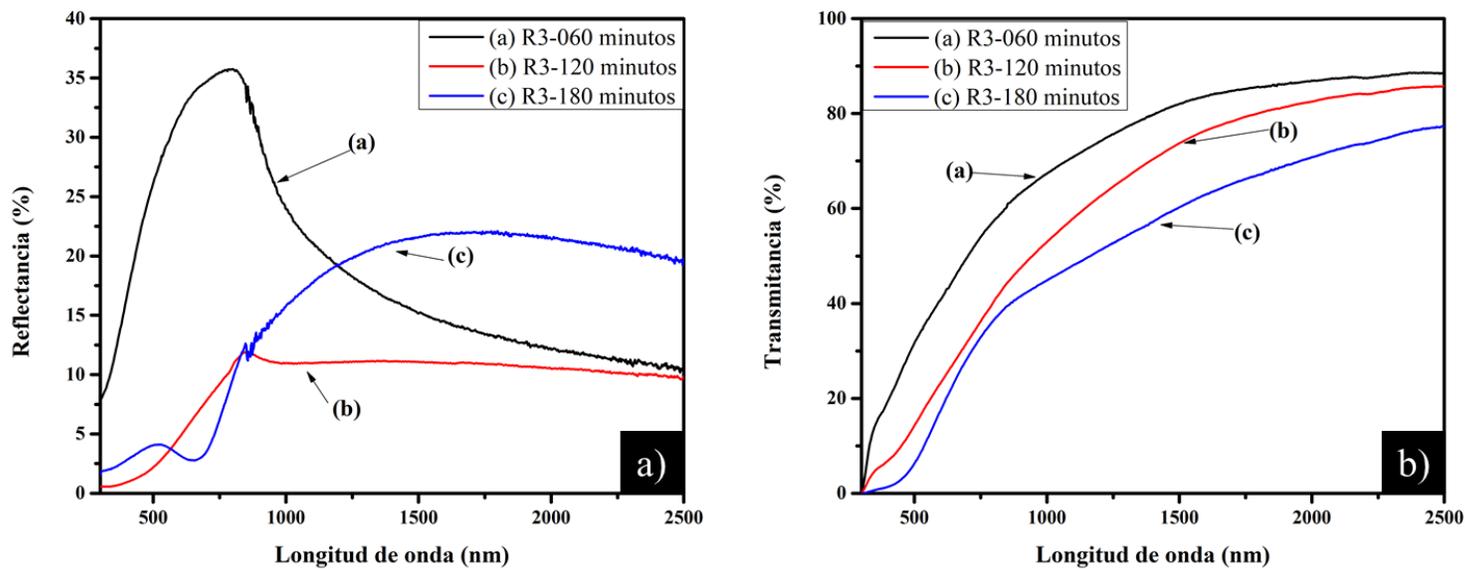


Figura 29.-Espectros de (a) transmitancia y (b) Reflectancia de las R3 a diferentes tiempos de reacción espectros Uv-vis-NIR.

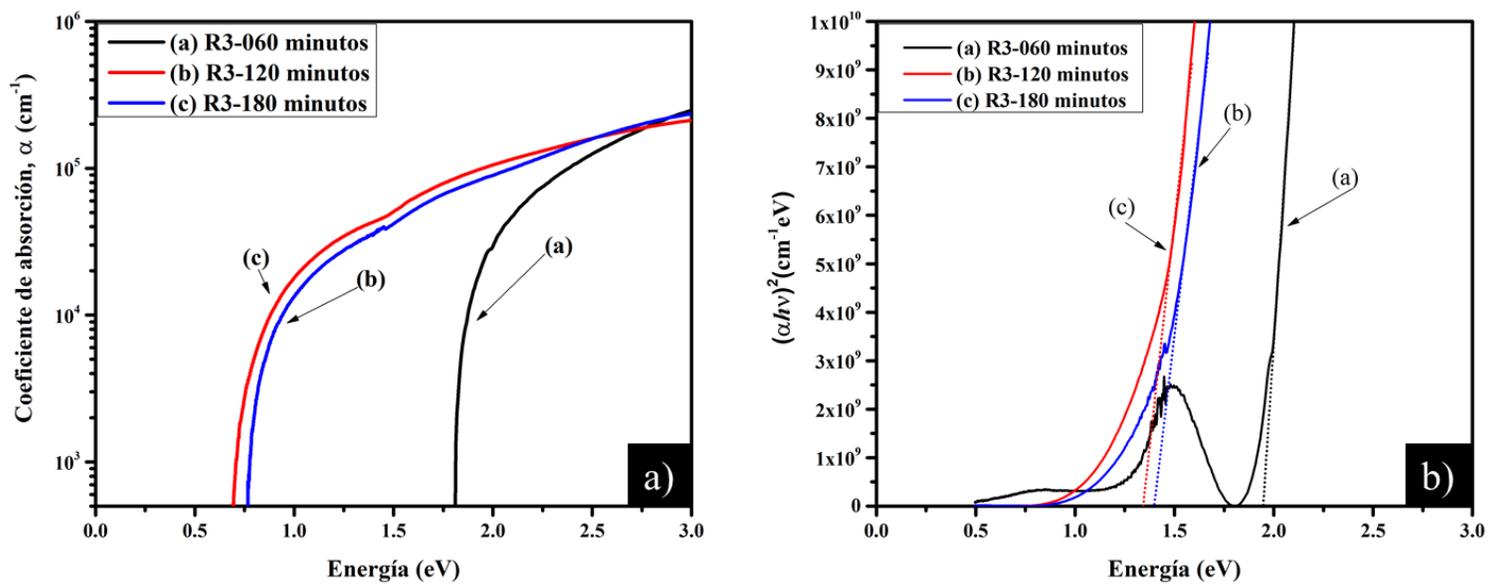


Figura 30.- (a) determinación del coeficiente de absorción para las películas R3 a diferentes tiempos de reacción y (b) determinación de la energía de banda prohibida para las películas R3 a diferentes tiempos de reacción.

4.2.8.5 Propiedades eléctricas de las películas delgadas obtenidas por la reacción R3.

Por último, se determinó la resistividad de las películas **R3** a diferentes tiempos de reacción, los resultados obtenidos pueden ser observados Tabla 13.

A pesar de la diferencia en los tiempos de reacción, las muestras presentaron una resistividad entre los intervalos de 2.02×10^4 - $1.34 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, no obstante, al observar la tendencia que estas presentaron en la Figura 31, se puede inferir que el incremento en el tiempo de reacción en un inicio promovió la disminución de la resistividad del material hasta los 120 minutos, posteriormente se observó un gran incremento en la resistividad del material alrededor de los 150 minutos y volver a disminuir en los 180 minutos. Se infiere que este incremento en la resistividad está dada por modificaciones en la estructura cristalina del material, ya que como se pudieron ver en los difractogramas de la muestra a 120 minutos tanto la fase cristalina ortorrómbica y cúbica presentaron un incremento en los parámetros de red en comparación a los patrones de Herzenbergita ($a= 4.329$, $b=11.192$ y $c= 3.984$) y Galena ($a= 5.936$ Å), mientras que a los 180 minutos podemos observar que los parámetros de red del material disminuyen obteniendo la fase cúbica parámetros de red más cercanos a los de la galena, mientras que la fase ortorrómbica presenta parámetros de red más cercano a la teallita (PbSnS₂; PDF#44-1437; $a= 4.286$, $b=11.341$ y $c= 4.047$).

Tabla 13.- Resultados de las propiedades eléctricas obtenidas por el método indirecto, para las películas R3 a diferentes tiempos de reacción.

Material	Grosor (cm)	Resistividad $\Omega \cdot \text{cm}$
R3-060	4.70×10^{-6}	$2.0155 \times 10^4 \pm 4.98 \times 10^2$
R3-090	9.20×10^{-6}	$1.3910 \times 10^4 \pm 1.12 \times 10^3$
R3-120	1.21×10^{-5}	$1.1792 \times 10^4 \pm 3.81 \times 10^2$
R3-150	1.32×10^{-5}	$1.8568 \times 10^4 \pm 7.09 \times 10^2$
R3-180	1.73×10^{-5}	$1.3831 \times 10^4 \pm 3.46 \times 10^2$

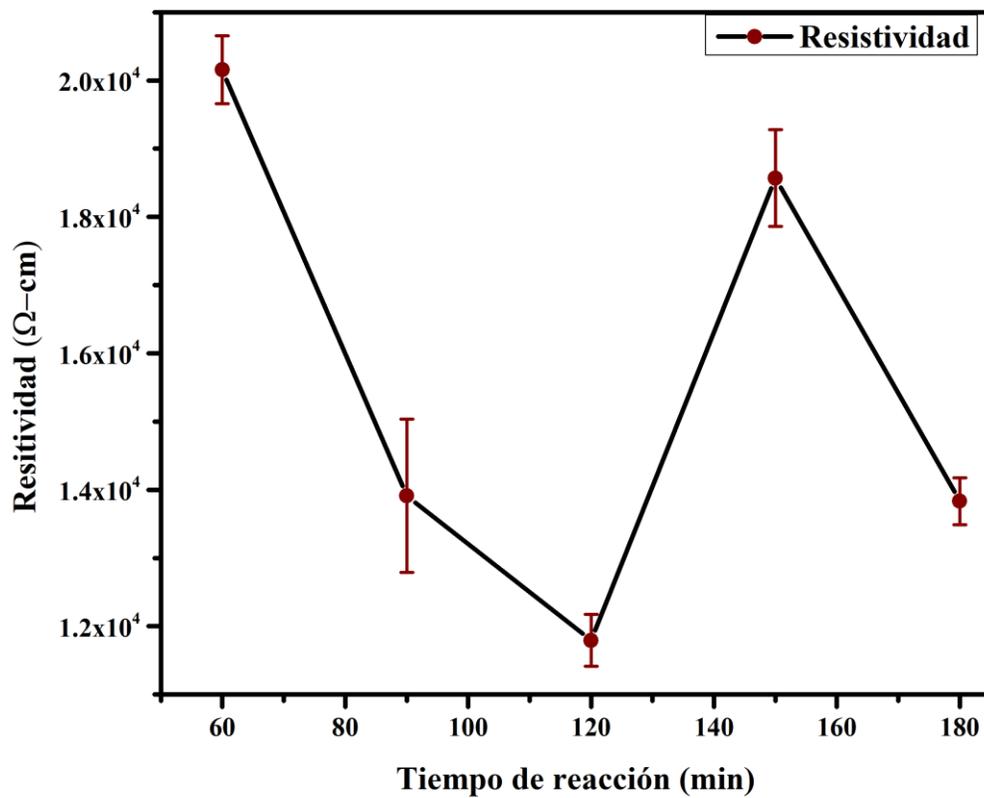


Figura 31.- Gráfica de resistividad de las películas R3 a diferentes tiempos de reacción.

4.2.9 Mecanismo propuesto de reacción de las películas delgadas obtenidas por la formulación $Pb_{1-x}Sn_xS$

Se consideraron dos factores esenciales para el diseño de la formulación de la síntesis de películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ por DBQ. El primero de ellos es la alta miscibilidad de PbS en la estructura ortorrómbica de SnS^{16,59-61}. En segundo lugar, la síntesis de películas delgadas de SnS por DBQ como componente base para la síntesis del $Pb_{1-x}Sn_xS$. Por lo tanto, el mecanismo de reacción propuesto para el $Pb_{1-x}Sn_xS$ toma como base el mecanismo de reacción más reportado en la literatura para el SnS por DBQ.

Al revisar el comportamiento de la reacción para la síntesis de las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$, se determinó que el mecanismo de reacción más acorde para tomar como base es aquel que considera la formación de SnS a través de la interacción entre el hidróxido de estaño ($Sn(OH)_2$) con los iones disulfuro (HS^-) que se encuentran libres en la solución^{51,77,79}. Tal como se vio en los resultados, el modular la liberación de los iones Sn^{2+} y Pb^{2+} , al realizar una solución precursora Sn-Pb-TEA, y con ello se evitó generar un exceso de $Sn(OH)_2$, esto ayudó a mejorar la incorporación del Pb en el material y con ello modular la razón Pb/Sn.

Por lo tanto, mecanismo propuesto para el material $Pb_{1-x}Sn_xS$ se lleva a cabo por etapas, y esta se estableció siguiendo el orden visto en el apartado de metodología (Figura 10):

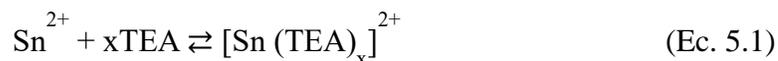
1.-Formación de la solución complejo Sn-Pb-TEA

Antes de realizar la reacción del material se preparó primero una solución precursora en la cual se tiene un complejo de Sn-Pb-TEA.

Para ello, primero se preparó una solución de iones Sn^{2+} , al disolver el $SnCl_2$ en etanol

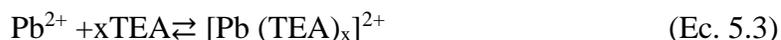


Después se adicionó TEA a la solución de iones Sn^{2+} con el fin de generar un complejo de TEA-Sn



La formación del complejo Sn-TEA generó un control en la liberación de iones Sn^{2+} , evitando así la generación de la precipitación rápida de $Sn(OH)_2$ en las primeras etapas de reacción, ya que este material tiende a formarse más rápido que el SnS, tal y como podemos observar entre las diferencias del K_{ps} del $Sn(OH)_2$ y SnS ($K_{ps_{Sn(OH)_2}}$ de 5.45×10^{-27} y $K_{ps_{SnS}}$ 1.00×10^{-26} ⁹³). Además de ayudar a mejorar la incorporación de Pb en el $Pb_{1-x}Sn_xS$.

Por último, en esta etapa de reacción se agregó la fuente de iones Pb^{2+} en la solución precursora



Los iones de plomo libres generan un complejo con algunos iones de TEA libres en la solución precursora, gracias a esto tanto los iones libres de Pb^{2+} y Sn^{2+} son liberados de manera lenta y gradualmente en la reacción del $Pb_{1-x}Sn_xS$.

En la figura 32, se muestran los complejos TEA-Sn y TEA-Pb, se tomó como base la interacción de la trietanolamina con algunos iones metálicos⁹⁴. En la figura 32a, se observa la configuración del complejo TEA-Pb, la interacción ocurre entre dos moléculas de TEA con el ion Pb^{2+} , donde cada molécula de TEA interacciona un par de electrones no compartidos de cada 3 grupos R-OH y la amina terciaria con el ion Pb^{2+} , siendo esta es la configuración más favorable entre la TEA y el plomo^{95,96}.

El complejo TEA- Sn^{2+} se observa en la Figura 32b, se propone una interacción simple entre un par de electrones no compartidos de cada uno los 3 grupos R-OH y la amina terciaria de la molécula de TEA, un anión monovalente X (OH^- o Cl^-) y el ion Sn^{2+} . Para esto, se consideró que el Sn^{2+} trabaja con un número de coordinación de 5⁹⁷.

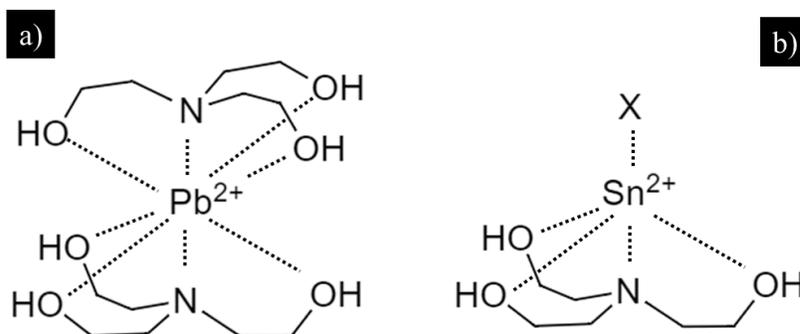


Figura 32.- Complejos TEA- Pb^{2+} (a) y Complejo TEA- Sn^{2+} (b).

2.-Reacción de $Pb_{1-x}Sn_xS$ para el depósito de películas delgadas del material.

Una vez obtenida la solución precursora, se prosiguió a la síntesis del material como se observa en la Figura 10. Para ello se agregaron las demás soluciones de reactivos en el orden que se presentó en la Tabla 4, añadiendo Agua destilada, NH_4OH y TA (CH_3CSNH_2).

En esta fase se genera la etapa de incubación. Aquí el hidróxido de amonio se disocia generando iones hidroxilo libres, una parte de estos hidroxilos libres interactúan con la tioacetamida provocando su descomposición formando iones disulfuro.



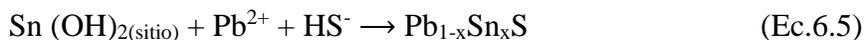
En la etapa de nucleación, los iones hidroxilos interactúan con algunos de los iones Sn^{2+} que fueron liberados por la descomposición del complejo Sn-TEA, para la generación de formación de $\text{Sn}(\text{OH})_2$, que genera sitios de nucleación en la superficie del sustrato.



Antes de pasar a la etapa de crecimiento se tomó en cuenta algunos reportes de la literatura, en los cuales mencionan que es posible generar un complejo de iones Pb^{2+} con amoníaco (NH_3)^{45,98,99}. Este segundo complejo ayuda a evitar la formación y precipitación de PbS en la solución, manteniendo los iones libres de Pb^{2+} .



Por último, en la etapa de crecimiento, la formación del material se fundamenta en la formación de SnS , mediante la interacción de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ y los iones HS^- , posteriormente se genera un intercambio iónico de un ion Pb^{2+} por un ion Sn^{2+} ; este intercambio se puede generar fácilmente debido a que los iones tienen radios iónicos relativamente similares 119 pm para Pb^{2+} y 118 pm Sn^{2+} ¹⁰⁰.



La Figura 33 presenta un diagrama amplio que explica la formación del mecanismo propuesto para obtener películas delgadas de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$.

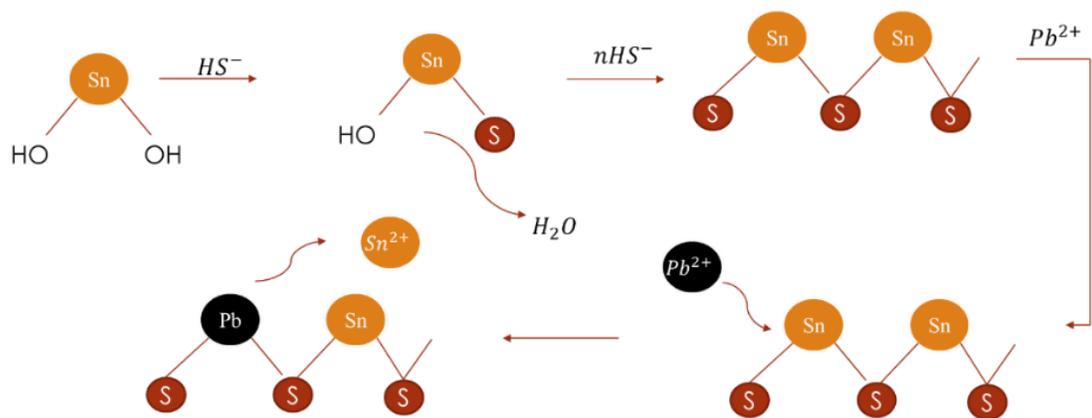


Figura 33.- Mecanismo propuesto para la formación de $Pb_{1-x}Sn_xS$.

Capítulo 5 Conclusiones

Se lograron sintetizar películas delgadas de un material ternario por el método de depósito por baño químico. Las películas delgadas obtenidas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ fueron fuertemente adheridas y homogéneas sobre el sustrato de vidrio. Se pudo modular la razón Pb/Sn en las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$, mediante la adición de diferentes concentraciones de una solución de iones Pb^{2+} en la solución de reacción. La incorporación e incremento del plomo en las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$, se determinó por un análisis químico elemental por EDS. Mediante SEM se observó la obtención de estructuras tipo nano hojuelas en la superficie, estas disminuyen de tamaño al incrementar la incorporación de plomo en las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$. De igual modo se pudo contemplar la obtención de una película cada vez más compacta. Dependiendo de la razón Pb/Sn en las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$, se pudo obtener diferentes porcentajes de fase cristalina ortorrómbica y cúbica. El incremento de plomo en las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ ocasionó un aumento en la capacidad de absorción del material alrededor de los 1.5 eV, y una mayor absorción en el rango de infrarrojo cercano. Del mismo modo, el plomo en las películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ promovió una disminución en la resistividad del material. Por último, al variar el tiempo de reacción, se concluyó que los iones Pb^{2+} en la solución de reacción actúan como reactivo limitante.

Con base a lo anterior se propone al material como posible candidato a capa activa en celdas solares.

Capítulo 6 Perspectivas y Recomendaciones

El estudio y comprensión de los comportamientos mostrados por el material, ha llevado a plantear nuevas directrices de investigación. Por esta razón se plantean las siguientes recomendaciones y perspectivas:

- La aplicación de un tratamiento térmico de 200, 350 y 500 °C, en diferentes atmosferas (ambiente, nitrógeno y azufre) con el fin de observar la cristalización y el comportamiento de difusión Pb del material.
- Estudiar mediante el Raman las películas obtenidas con tratamiento térmico.
- Utilizar el material en una celda solar mediante una configuración de FTO/ZnS/CdS/Pb_{1-x}Sn_xS/Au.
- Utilizar el material foto detector mediante una configuración de Vidrio/ /Pb_{1-x}Sn_xS/Au utilizando laser con diferentes longitudes de onda.
- Utilizar las películas de Pb_{1-x}Sn_xS en un proceso de yodación para la obtención de una película precursora para Perovskita.

Referencias

- (1) Garcia-Angelmo, A. R.; Romano-Trujillo, R.; Campos-Álvarez, J.; Gomez-Daza, O.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Thin Film Solar Cell of SnS Absorber with Cubic Crystalline Structure. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2015**, *212* (10), 2332–2340. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532405>.
- (2) Saikia, D.; Phukan, P. Fabrication and Evaluation of CdS/PbS Thin Film Solar Cell by Chemical Bath Deposition Technique. *Thin Solid Films* **2014**, *562*, 239–243. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.04.065>.
- (3) Qiao, K.; Deng, H.; Yang, X.; Dong, D.; Li, M.; Hu, L.; Liu, H.; Song, H.; Tang, J. Spectra-Selective PbS Quantum Dot Infrared Photodetectors. *Nanoscale* **2016**, *8* (13), 7137–7143. <https://doi.org/10.1039/C5NR09069E>.
- (4) Mahdi, M. S.; Ibrahim, K.; Hmood, A.; Ahmed, N. M.; Azzez, S. A.; Mustafa, F. I. A Highly Sensitive Flexible SnS Thin Film Photodetector in the Ultraviolet to near Infrared Prepared by Chemical Bath Deposition. *RSC Adv.* **2016**, *6* (116), 114980–114988. <https://doi.org/10.1039/c6ra24491b>.
- (5) Androulakis, J.; Todorov, I.; He, J.; Chung, D.-Y.; Dravid, V.; Kanatzidis, M. Thermoelectrics from Abundant Chemical Elements: High-Performance Nanostructured PbSe–PbS. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (28), 10920–10927. <https://doi.org/10.1021/ja203022c>.
- (6) Tan, Q.; Zhao, L. D.; Li, J. F.; Wu, C. F.; Wei, T. R.; Xing, Z. B.; Kanatzidis, M. G. Thermoelectrics with Earth Abundant Elements: Low Thermal Conductivity and High Thermopower in Doped SnS. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (41), 17302–17306. <https://doi.org/10.1039/c4ta04462b>.
- (7) Zdanowicz, T.; Rodziewicz, T.; Zabkowska-Waclawek, M. Theoretical Analysis of the Optimum Energy Band Gap of Semiconductors for Fabrication of Solar Cells for Applications in Higher Latitudes Locations. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *87* (1–4), 757–769. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.07.049>.
- (8) Li, J.; Chen, G.; Xue, C.; Jin, X.; Liu, W.; Zhu, C. Cu₂ZnSnS₄-XSex Solar Cells Fabricated with Precursor Stacked Layer ZnS/Cu/SnS by a CBD Method. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *137* (June), 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.12.027>.
- (9) Rana, T.; Shinde, N. M.; Kim, J. Novel Chemical Route for Chemical Bath Deposition of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Thin Films with Stacked Precursor Thin Films. *Mater. Lett.* **2015**, *162*. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.100>.
- (10) Huse, N. P.; Dive, A. S.; Mahajan, S. V.; Sharma, R. Facile, One Step Synthesis of Non-Toxic Kesterite Cu₂ZnSnS₄ Nanoflakes Thin Film by Chemical Bath Deposition for Solar Cell Application. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29* (7), 5649–5658. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8534-1>.
- (11) Cota, M.; García-Valenzuela, J.; Cabrera-Germán, D.; Martínez-Gil, M.; Paredes-Sotelo, E.; Sotelo-Lerma, M. Synthesis of CH₃NH₃PbI₃-Cl Perovskite by the Three-Step Route Consisting of Chemical Solution Deposition Followed by Gas–Solid Reaction Transformations:

Film Quality and Photodetector Performance Evaluation. *Org. Electron.* **2019**.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.05.049>.

- (12) Zhu, X.; Cheng, B.; Li, X.; Zhang, J.; Zhang, L. Enhanced Efficiency of Perovskite Solar Cells by PbS Quantum Dot Modification. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *487* (March), 32–40.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.067>.
- (13) Leal, D. A. A.; Shaji, S.; Avellaneda, D. A.; Martínez, J. A. A.; Krishnan, B. In Situ Incorporation of Laser Ablated PbS Nanoparticles in CH₃NH₃PbI₃ Films by Spin-Dip Coating and the Subsequent Effects on the Planar Junction CdS/CH₃NH₃PbI₃ Solar Cells. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *508*, 144899. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144899>.
- (14) Moh, G. H. Mutual Pb²⁺/Sn²⁺ Substitution in Sulfosalts. *Mineral. Petrol.* **1987**, *36* (3–4), 191–204. <https://doi.org/10.1007/BF01163259>.
- (15) Unuchak, D. M.; Bente, K.; Kloess, G.; Schmitz, W.; Gremenok, V. F.; Ivanov, V. A.; Ukhov, V. Structure and Optical Properties of PbS–SnS Mixed Crystal Thin Films. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **2009**, *6* (5), 1191–1194. <https://doi.org/10.1002/pssc.200881227>.
- (16) Soriano, R. B.; Malliakas, C. D.; Wu, J.; Kanatzidis, M. G. Cubic Form of Pb₂-XSnXS₂ Stabilized through Size Reduction to the Nanoscale. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (6), 3228–3233. <https://doi.org/10.1021/ja211087q>.
- (17) Zeng, Y. C.; Sie, S. F.; Suriyawong, N.; Aragaw, B. A.; Shi, J. Bin; Lee, M. W. Lead Tin Sulfide (Pb_{1-x}Sn_xS) Nanocrystals: A Potential Solar Absorber Material. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *488*, 246–250. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.005>.
- (18) Stavrinadis, A.; Smith, J. M.; Cattley, C. A.; Cook, A. G.; Grant, P. S.; Watt, A. A. R. SnS/PbS Nanocrystal Heterojunction Photovoltaics. *Nanotechnology* **2010**, *21* (18).
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/18/185202>.
- (19) Jiang, T.; Chen, Z.; Chen, X.; Liu, T.; Chen, X.; Sha, W. E. I.; Zhu, H.; Yang, Y. (Michael). Realizing High Efficiency over 20% of Low-Bandgap Pb–Sn-Alloyed Perovskite Solar Cells by In Situ Reduction of Sn⁴⁺. *Sol. RRL* **2020**, *4* (3), 1900467.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/solr.201900467>.
- (20) Lv, S.; Gao, W.; Liu, Y.; Dong, H.; Sun, N.; Niu, T.; Xia, Y.; Wu, Z.; Song, L.; Ran, C.; Fu, L.; Chen, Y. Stability of Sn–Pb Mixed Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: Progress, Challenges, and Perspectives. *J. Energy Chem.* **2022**, *65*, 371–404.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.06.011>.
- (21) Lin, R.; Xiao, K.; Qin, Z.; Han, Q.; Zhang, C.; Wei, M.; Saidaminov, M. I.; Gao, Y.; Xu, J.; Xiao, M.; Li, A.; Zhu, J.; Sargent, E. H.; Tan, H. Monolithic All-Perovskite Tandem Solar Cells with 24.8% Efficiency Exploiting Comproportionation to Suppress Sn(Ii) Oxidation in Precursor Ink. *Nat. Energy* **2019**, *4* (10), 864–873. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0466-3>.
- (22) Shu, Z.; Peng, Q.; Huang, P.; Xu, Z.; Suleiman, A.; Zhang, X.; Bai, X.; Zhou, X.; Zhai, T. Growth of Ultrathin Ternary Teallite (PbSnS₂) Flakes for Highly Anisotropic Optoelectronics. *Matter* **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.01.013>.
- (23) Bashkirov, S. A.; Gremenok, V. F.; Ivanov, V. A.; Bente, K.; Gladyshev, P. P.; Zelenyak, T. Y.; Saad, A. M.; Tivanov, M. S. Influence of Annealing on Microstructure and Optical Properties of Hot Wall Deposited Pb_xSn(1 – x)S Thin Films. *Thin Solid Films* **2016**, *616*, 773–779.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.10.003>.

- (24) Gremenok, V. F.; Ivanov, V. A.; Izadneshan, H.; Lazenka, V. V.; Bakouie, A. PHYSICAL PROPERTIES OF HOT WALL DEPOSITED Sn 1-X Pb X S THIN FILMS. **2014**, 5 (6), 789–795.
- (25) Unuchak, D. M.; Bente, K.; Ivanov, V. A.; Gremenok, V. F. Electrical Properties of PbxSn1-XS Thin Films Prepared by Hot Wall Deposition Method. *Cryst. Res. Technol.* **2010**, 45 (11), 1113–1116. <https://doi.org/10.1002/crat.201000440>.
- (26) Lobe, S.; Wagner, G.; Bente, K. From SnS and PbS towards Complex Sulfosalts: Thin Film Growth and Properties. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **2013**, 10 (7–8), 1139–1144. <https://doi.org/10.1002/pssc.201200844>.
- (27) Norton, K.; Kunstmann, J.; Ping, L.; Rakowski, A.; Wang, C.; Marsden, A. J.; Murtaza, G.; Zeng, N.; McAdams, S. J.; Bissett, M. A.; Haigh, S. J.; Derby, B.; Seifert, G.; Lewis, D. J. Synthetic 2-D Lead Tin Sulfide Nanosheets with Tuneable Optoelectronic Properties from a Potentially Scalable Reaction Pathway. *Chem. Sci.* **2019**, 10 (4), 1035–1045. <https://doi.org/10.1039/c8sc04018d>.
- (28) Lotfi Orimi, R.; Khandan Fadafan, H.; Asadpour, A. Effect of Sn Concentration on Optical and Structural Properties of Pb 1-XSnxS Nanopowder. *EPJ Appl. Phys.* **2014**, 67 (2), 1–6. <https://doi.org/10.1051/epjap/2014140159>.
- (29) Liu, X.; Li, Y.; Zhou, B.; Wang, D.; Cartwright, A. N.; Swihart, M. T. Formation of IV-VI Alloy Nanocrystals for Application in Solution-Processed Optoelectronic Devices: The Case of Pb 1-x Sn x S. *Chem. Mater.* **2013**, 25 (21), 4409–4415. <https://doi.org/10.1021/cm4028513>.
- (30) Guire, M. R. De; Bauermann, L. P.; Parikh, H.; Bill, J. Chemical Bath Deposition. **2013**, 319–339. <https://doi.org/10.1007/978-3-211-99311-8>.
- (31) Mane, R. S.; Lokhande, C. D. Chemical Deposition Method for Metal Chalcogenide Thin @ Lms. **2000**, 65.
- (32) Hodes, G. *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*; CRC press, 2002.
- (33) Mugle, D.; Jadhav, G. Short Review on Chemical Bath Deposition of Thin Film and Characterization; 2016; p 020597. <https://doi.org/10.1063/1.4946648>.
- (34) CHOPRA, K. L.; KAINTHLA, R. C.; PANDYA, D. K.; THAKOOR, A. P. Chemical Solution Deposition of Inorganic Films. In *Physics of Thin Films*; Hass, G., Francombe, M. H., Vossen, J. L. B. T.-P. of T. F., Eds.; Elsevier, 1982; Vol. 12, pp 167–235. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-1970\(13\)70010-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-1970(13)70010-0).
- (35) Zeenath, N. A.; Pillai, P. K. V.; Bindu, K.; Lakshmy, M.; Vijayakumar, K. P. Study of Trap Levels by Electrical Techniques in P-Type CuInSe2 Thin Films Prepared Using Chemical Bath Deposition. *J. Mater. Sci.* **2000**, 35 (10), 2619–2624. <https://doi.org/10.1023/A:1004783517595>.
- (36) Bari, R. H.; Patil, L. A.; Sonawane, P. S.; Mahanubhav, M. D.; Patil, V. R.; Khanna, P. K. Studies on Chemically Deposited CuInSe 2 Thin Films. *Mater. Lett.* **2007**, 61 (10), 2058–2061. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.08.015>.
- (37) Kumarage, W. G. C.; Wijesundera, R. P.; Seneviratne, V. A.; Jayalath, C. P.; Varga, T.;

- Dassanayake, B. S. Optical, Structural and Photo Electrochemical Properties of Cd_{1-x}Zn_xS Films Grown by Chemical Bath Deposition. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2018**, *124* (7), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1910-0>.
- (38) Bhuse, V. M.; Hankare, P. P.; Sonandkar, S. Structural, Optical, Electrical and Photo-Electrochemical Studies on Indium Doped Cd_{0.6}Hg_{0.4}Se Thin Films. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *101* (2–3), 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.06.001>.
- (39) Wangperawong, A.; King, J. S.; Herron, S. M.; Tran, B. P.; Pangan-Okimoto, K.; Bent, S. F. Aqueous Bath Process for Deposition of Cu₂ZnSnS₄ Photovoltaic Absorbers. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (8), 2488–2492. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.11.040>.
- (40) Castelo-González, O. A.; Sotelo-Lerma, M.; García-Valenzuela, J. A. Effect of Reaction Time and Temperature on Chemical, Structural, Optical, and Photoelectrical Properties of PbS Thin Films Chemically Deposited from the Pb(OAc)₂–NaOH–TU–TEA Aqueous System. *J. Electron. Mater.* **2017**, *46* (1), 393–400. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4856-z>.
- (41) Valenzuela-Jáuregui, J. J.; Ramírez-Bon, R.; Mendoza-Galván, A.; Sotelo-Lerma, M. Optical Properties of PbS Thin Films Chemically Deposited at Different Temperatures. *Thin Solid Films* **2003**, *441* (1–2), 104–110. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00908-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00908-8).
- (42) Ji, J.; Ji, H.; Wang, J.; Zheng, X.; Lai, J.; Liu, W.; Li, T.; Ma, Y.; Li, H.; Zhao, S.; Jin, Z. Deposition and Characteristics of PbS Thin Films by an In-Situ Solution Chemical Reaction Process. *Thin Solid Films* **2015**, *590*, 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.07.029>.
- (43) Larramendi, E.; Calzadilla, O.; González Arias, A.; Hernández, E.; Ruiz-Garcia, J. Effect of Surface Structure on Photosensitivity in Chemically Deposited PbS Thin Films. *Thin Solid Films* **2001**, *389*, 301–306. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00815-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00815-X).
- (44) Patil, R. S.; Pathan, H. M.; Gujar, T. P.; Lokhande, C. D. Characterization of Chemically Deposited Nanocrystalline PbS Thin Films. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41* (17), 5723–5725. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0098-4>.
- (45) Seghaier, S.; Kamoun, N.; Brini, R.; Amara, A. B. Structural and Optical Properties of PbS Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *97* (1), 71–80.
- (46) García-Valenzuela, J. A.; Baez-Gaxiola, M. R.; Sotelo-Lerma, M. Chemical Bath Deposition of PbS Thin Films on Float Glass Substrates Using a Pb(CH₃COO)₂–NaOH–(NH₂)₂CS–N(CH₂CH₂OH)₃–CH₃CH₂OH Definite Aqueous System and Their Structural, Optical, and Electrical/Photoelectrical Characterization. *Thin Solid Films* **2013**, *534*, 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.035>.
- (47) Avellaneda, D.; Delgado, G.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Structural and Chemical Transformations in SnS Thin Films Used in Chemically Deposited Photovoltaic Cells. *Thin Solid Films* **2007**, *515* (15 SPEC. ISS.), 5771–5776. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.078>.
- (48) Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Simplified Chemical Deposition Technique for Good Quality SnS Thin Films. *Semicond. Sci. Technol.* **1991**, *6* (2), 132–134. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/6/2/014>.
- (49) Garcia-Angelmo, A. R.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Evolution of Crystalline Structure in SnS Thin Films Prepared by Chemical Deposition. *Solid State Sci.* **2014**, *30*, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.02.002>.

- (50) Hayakawa, R.; Takano, Y. Preparation of SnS Films in Chemical Solution Using Microwave Irradiation. *Thin Solid Films* **2017**, *636*, 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.005>.
- (51) Cabrera-German, D.; García-Valenzuela, J. A.; Cota-Leal, M.; Martínez-Gil, M.; Aceves, R.; Sotelo-Lerma, M. Detailed Characterization of Good-Quality SnS Thin Films Obtained by Chemical Solution Deposition at Different Reaction Temperatures. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2019**, *89* (June 2018), 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.09.009>.
- (52) Pramanik, P.; Basu, P. K.; Biswas, S. Preparation and Characterization of Chemically Deposited Tin (II) Sulphide Thin Films. *Thin Solid Films* **1987**, *150* (2–3), 269–276.
- (53) Wei, H.; Su, Y.; Chen, S.; Lin, Y.; Yang, Z.; Sun, H.; Zhang, Y. Synthesis of Ternary Pb_xSn_{1-x}S Nanocrystals with Tunable Band Gap. *CrystEngComm* **2011**, *13* (22), 6628–6631. <https://doi.org/10.1039/c1ce05999h>.
- (54) Prior, G. T. On Teallite, a New Sulphostannite of Lead from Bolivia ; and Its Relations to Franckeite and Cylindrite. *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* **1904**, *14* (63), 21–27. <https://doi.org/DOI: 10.1180/minmag.1904.014.63.06>.
- (55) Colin, R.; Drowart, J. Thermodynamic Study of Tin Sulfide and Lead Sulfide Using a Mass Spectrometer. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37* (5), 1120–1125. <https://doi.org/10.1063/1.1733223>.
- (56) Domains, A. Anti-Phase Domains and Dislocation Ribbons in Tealite (PbSnS₂). **1964**, 823, 823–837.
- (57) Baak, T.; Dietz, E. D.; Shouf, M.; Walmsley, J. A. Coefficients of Friction in the Tin (II) Sulfide- Lead Sulfide System. **1966**, *1* (4), 587–588.
- (58) Chang, L. L. Y.; Brice, W. R. The Herzenbergite-Teallite Series. *Mineral. Mag.* **1971**, *38* (294), 186–189. <https://doi.org/10.1180/minmag.1971.038.294.07>.
- (59) Leute, V.; Behr, A.; Hünting, C.; Schmidtke, H. M. Phase Diagram and Diffusion Properties of the Quasibinary System (Sn, Pb)S. *Solid State Ionics* **1994**, *68* (3–4), 287–294. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90187-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90187-2).
- (60) Lebedev, A. I.; Sluchinskaya, I. A.; Munro, I. H. An EXAFS Study of the Local Structure of the Pb_xSn_{1-x}S Solid Solution. *Phys. Solid State* **2002**, *44* (9), 1643–1647. <https://doi.org/10.1134/1.1507237>.
- (61) Hayashi, K.; Kitakaze, A.; Sugaki, A. A Re-Examination of Herzenbergite–Teallite Solid Solution at Temperatures between 300 and 700°C. *Mineral. Mag.* **2001**, *65* (5), 645–651. <https://doi.org/DOI: 10.1180/002646101317018460>.
- (62) Mariano, A. N.; Chopra, K. L. Polymorphism in Some IV-VI Compounds Induced by High Pressure and Thin-Film Epitaxial GROWTH. *Appl. Phys. Lett.* **1967**, *10* (10), 282–284. <https://doi.org/10.1063/1.1754812>.
- (63) Łapińska, A.; Taube, A.; Wąsik, M.; Żukowska, G. Z.; Duzynska, A.; Judek, J.; Zdrojek, M. Raman Spectroscopy of Layered Lead Tin Disulfide (PbSnS₂) Thin Films. *J. Raman Spectrosc.* **2017**, *48* (3), 479–484. <https://doi.org/10.1002/jrs.5064>.
- (64) Thangaraju, B.; Kaliannan, P. Polycrystalline Lead Tin Chalcogenide Thin Film Grown by Spray Pyrolysis. *Cryst. Res. Technol.* **2000**, *35* (1), 71–75. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4079\(200001\)35:1<71::AID-CRAT71>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4079(200001)35:1<71::AID-CRAT71>3.0.CO;2-U).

- (65) Volykhov, A. A.; Shtanov, V. I.; Yashina, L. V. Phase Relations between Germanium, Tin, and Lead Chalcogenides in Pseudobinary Systems Containing Orthorhombic Phases. *Inorg. Mater.* **2008**, *44* (4), 345–356. <https://doi.org/10.1134/s0020168508040043>.
- (66) Wei, H.; Su, Y.; Chen, S.; Lin, Y.; Yang, Z.; Sun, H.; Zhang, Y. Synthesis of Ternary $Pb_xSn_{1-x}S$ Nanocrystals with Tunable Band Gap. *CrystEngComm* **2011**, *13* (22), 6628–6631. <https://doi.org/10.1039/C1CE05999H>.
- (67) Liu, X.; Li, Y.; Zhou, B.; Wang, D.; Cartwright, A. N.; Swihart, M. T. Formation of IV – VI Alloy Nanocrystals for Application in Solution- Processed Optoelectronic Devices: The Case of $Pb_{1-x}Sn_xS$. **2013**. <https://doi.org/10.1021/cm4028513>.
- (68) Łapińska, A.; Taube, A.; Waśnik, M.; Żukowska, G. Z.; Duzynska, A.; Judek, J.; Zdrojek, M. Raman Spectroscopy of Layered Lead Tin Disulfide ($PbSnS_2$) Thin Films. *J. Raman Spectrosc.* **2017**, *48* (3), 479–484. <https://doi.org/10.1002/jrs.5064>.
- (69) Hone, F. G.; Dejene, F. B.; Echendu, O. K. Band Gap Tailoring of Chemically Synthesized Lead Sulfide Thin Films by in Situ Sn Doping. *Surf. Interface Anal.* **2018**, *50* (6), 648–656. <https://doi.org/10.1002/sia.6454>.
- (70) Mathew, M.; Preetha, K. C. Study on the Structural, Optical and Dielectric Properties of Lead Tin Sulphide Nanocrystals. *Pramana* **2021**, *95* (4), 174. <https://doi.org/10.1007/s12043-021-02200-2>.
- (71) Kumar, U.; Yang, Y.-H.; Deng, Z.-Y.; Lee, M.-W.; Huang, W.-M.; Wu, C.-H. In Situ Growth of Ternary Metal Sulfide Based Quantum Dots to Detect Dual Gas at Extremely Low Levels with Theoretical Investigations. *Sensors Actuators B Chem.* **2022**, *353*, 131192. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131192>.
- (72) CHOPRA, K. L.; KAINTHLA, R. C.; PANDYA, D. K.; THAKOOR, A. P. Chemical Solution Deposition of Inorganic Films. In *Physics of Thin Films*; Hass, G., Francombe, M. H., Vossen, J. L. B. T.-P. of T. F., Eds.; Elsevier, 1982; Vol. 12, pp 167–235. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-1970\(13\)70010-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-1970(13)70010-0).
- (73) Mugle, D.; Jadhav, G. Short Review on Chemical Bath Deposition of Thin Film and Characterization. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1728* (1), 20597. <https://doi.org/10.1063/1.4946648>.
- (74) Tanuševski, A. Optical and Photoelectric Properties of SnS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition. *Semicond. Sci. Technol.* **2003**, *18* (6), 501–505. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/18/6/318>.
- (75) Gao, C.; Shen, H.; Sun, L. Preparation and Properties of Zinc Blende and Orthorhombic SnS Films by Chemical Bath Deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (15), 6750–6755. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.116>.
- (76) Du, M.; Yin, X.; Gong, H. Effects of Triethanolamine on the Morphology and Phase of Chemically Deposited Tin Sulfide. *Mater. Lett.* **2015**, *152*, 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.020>.
- (77) Ren, L.; Jin, Z.; Wang, W.; Liu, H.; Lai, J.; Yang, J.; Hong, Z. Preparation and Characterization of SnS Nanocrystals by a Triethanolamine-Assisted Diethylene Glycol Solution Synthesis. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258* (4), 1353–1358. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.063>.

- (78) Gao, C.; Shen, H. Influence of the Deposition Parameters on the Properties of Orthorhombic SnS Films by Chemical Bath Deposition. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (9), 3523–3527. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.12.077>.
- (79) Jayasree, Y.; Chalapathi, U.; Uday Bhaskar, P.; Raja, V. S. Effect of Precursor Concentration and Bath Temperature on the Growth of Chemical Bath Deposited Tin Sulphide Thin Films. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (7), 2732–2740. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.124>.
- (80) Lide, D. R.; Data, S. R.; Board, E. A.; Baysinger, G.; Chemistry, S.; Library, C. E.; Berger, L. I.; Goldberg, R. N.; Division, B.; Kehiaian, H. V.; Kuchitsu, K.; Rosenblatt, G.; Roth, D. L.; Zwillinger, D. CRC Handbook of Chemistry and Physics.
- (81) Das, R.; Rajesh Kumar. Preparation of Nanocrystalline PbS Thin Films and Effect of Sn Doping and Annealing on Their Structural and Optical Properties. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47* (2), 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.11.025>.
- (82) Rath, T.; Gury, L.; Sánchez-Molina, I.; Martínez, L.; Haque, S. A. Formation of Porous SnS Nanoplate Networks from Solution and Their Application in Hybrid Solar Cells. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (50), 10198–10201. <https://doi.org/10.1039/c5cc03125g>.
- (83) Avellaneda, D.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Photovoltaic Structures Using Chemically Deposited Tin Sulfide Thin Films. *Thin Solid Films* **2009**, *517* (7), 2500–2502.
- (84) Chuvenkova, O. A.; Domashevskaya, E. P.; Ryabtsev, S. V.; Yurakov, Y. A.; Popov, A. E.; Koyuda, D. A.; Nesterov, D. N.; Spirin, D. E.; Ovsyannikov, R. Y.; Turishchev, S. Y. XANES and XPS Investigations of Surface Defects in Wire-like SnO₂ Crystals. *Phys. Solid State* **2015**, *57* (1), 153–161. <https://doi.org/10.1134/S1063783415010072>.
- (85) Xia, W.; Wang, H.; Zeng, X.; Han, J.; Zhu, J.; Zhou, M.; Wu, S. High-Efficiency Photocatalytic Activity of Type II SnO/Sn₃O₄ Heterostructures via Interfacial Charge Transfer. *CrystEngComm* **2014**, *16* (30), 6841–6847. <https://doi.org/10.1039/c4ce00884g>.
- (86) Gražulis, S.; Chateigner, D.; Downs, R. T.; Yokochi, A. F. T.; Quirós, M.; Lutterotti, L.; Manakova, E.; Butkus, J.; Moeck, P.; Le Bail, A. Crystallography Open Database {--} an Open-Access Collection of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (4), 726–729. <https://doi.org/10.1107/S0021889809016690>.
- (87) Barrios-Salgado, E.; Rodríguez-Guadarrama, L. A.; Garcia-Angelmo, A. R.; Campos Álvarez, J.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Large Cubic Tin Sulfide–Tin Selenide Thin Film Stacks for Energy Conversion. *Thin Solid Films* **2016**, *615*, 415–422. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.048>.
- (88) Barrios-Salgado, E.; Rodríguez-Guadarrama, L. A.; Garcia-Angelmo, A. R.; Campos Álvarez, J.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Large Cubic Tin Sulfide–Tin Selenide Thin Film Stacks for Energy Conversion. *Thin Solid Films* **2016**, *615*, 415–422. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.048>.
- (89) Ge, Y. H.; Guo, Y. Y.; Shi, W. M.; Qiu, Y. H.; Wei, G. P. Influence of In-Doping on Resistivity of Chemical Bath Deposited SnS Films. *J. Shanghai Univ.* **2007**, *11* (4), 403–406. <https://doi.org/10.1007/s11741-007-0417-1>.
- (90) Guneri, E.; Gode, F.; Ulutas, C.; Kirmizigul, F.; Altindemir, G.; Gumus, C. Properties of P-Type SnS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition. *Chalcogenide Lett* **2010**, *7* (12),

685–694.

- (91) Mosiori, C. O.; Njoroge, W. K.; Okumu, J. Cd_xZn_{1-x}S/Pbs Thin Film Solar Cell. **2014**.
- (92) Hone, F. G.; Dejene, F. B. Synthesis and Characterization of Lead Sulphide Thin Films from Ethanolamine (ETA) Complexing Agent Chemical Bath. *Mater. Res. Express* **2018**, *5* (2), 26409. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaad3d>.
- (93) Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC press, 2014.
- (94) Sen, B.; Dotson, R. L. Characterization and Studies of Some Triethanolamine Complexes of Transition and Representative Metals. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32* (8), 2707–2716. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80320-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80320-7).
- (95) Kokozay, V.; Sienkiewicz, A. Direct Synthesis of Lead(II) Complexes with Triethanolamine Using Lead(II) Oxide as Starting Material. *J. Coord. Chem.* **1993**, *30* (3–4), 245–251. <https://doi.org/10.1080/00958979308022756>.
- (96) de Leon, A.; Acosta-Enríquez, M. C.; Castillo, S. J.; Apolinar-Iribe, A. Theoretical Study of the Interaction between PbS and Triethanolamine as Its Complexing Agent. *J. Sulfur Chem.* **2012**, *33* (4), 391–396. <https://doi.org/10.1080/17415993.2012.689481>.
- (97) Camacho-Camacho, C.; Contreras, R.; Noth, H.; Bechmann, M.; Sebald, A.; Milius, W.; Wrackmeyer, B. Molecular Structures of Organotin Tropolonato Complexes with Tin Coordination Numbers 5–7, Seen by Single-Crystal X-Ray Diffraction and Solid- and Solution-State Sn-119 NMR. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40* (1), 31–40. <https://doi.org/10.1002/mrc.975>.
- (98) Hussain, A.; Begum, A.; Rahman, A. Characterization of Nanocrystalline Lead Sulphide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Technique. *Arab. J. Sci. Eng.* **2013**, *38* (1), 169–174.
- (99) Hussain, A.; Begum, A.; Rahman, A. Electrical and Optical Properties of Nanocrystalline Lead Sulphide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition. *Indian J. Phys.* **2012**, *86* (8), 697–701.
- (100) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. physics, diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32* (5), 751–767.

Anexos

Producción Científica

Este trabajo de investigación se realizó en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora en Hermosillo, Sonora, México en el periodo de agosto de 2017 a julio de 2021.

Los artículos en los que se basa la tesis son los siguientes:

- I. J.L. Fuentes-Ríos, D. Cabrera-German, G. Suárez-Campos, M.I. Pintor-Monroy, H. Hu, M.A. Quevedo-Lopez, M. Sotelo-Lerma, Modulation of the Pb/Sn ratio in $Pb_{1-x}Sn_xS$ thin films synthesized by chemical solution deposition, Mater. Sci. Semicond. Process. 136 (2021) 106126.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106126>.

Participación de congresos

Durante el tiempo de doctorado se hizo presencia en diversos congresos nacionales presentando trabajo en modalidad de poster, la siguiente lista muestra las participaciones:

Modulación de la relación Pb/Sn en las películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ obtenidas por medio de depósito por baño químico, XII Simposio Internacional: Investigación Química en la Frontera, organizado por el Centro de Graduados e Investigación en Química, Tijuana, Baja California, a 18 de noviembre de 2021.

Síntesis de películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ por medio del método de depósito por baño químico (DBQ), XXIV Reunión Universitaria de Investigación en Materiales, Hermosillo, Sonora, del 6, 7 y 9 de noviembre de 2019.

Síntesis de películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ por medio del método de depósito por baño químico (DBQ), XIII Coloquio Bienal en Ciencias de Materiales, Hermosillo, Sonora, México del 3 al 5 de abril de 2019.

Síntesis de películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ por medio del método de depósito por baño químico (DBQ) para su uso en una celda solar, XXIII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales, Hermosillo, Sonora, del 28 al 30 de noviembre de 2018.

“Síntesis y caracterización de nanopartículas de sulfuro de estaño (SnS en una matriz de poli(3hexilteiofeno) (P3HT)”, XXII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales, Hermosillo, Sonora, del 28 al 30 de noviembre de 2017.

Estancias de Investigación

Estancia realizada de manera remota en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora (DIMP-UNISON) debido a la contingencia COVID en colaboración con el Instituto de Energía Renovable de la Universidad Autónoma de México (IER-UNAM) Semestre 2021-1(marzo-junio 2021). Enfocada en el uso de películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ con diferente relación Pb/Sn, para la obtención de un precursor de $Pb_{1-x}Sn_xI_2$, mediante el método de yodación.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mssp

Modulation of the Pb/Sn ratio in $Pb_{1-x}Sn_xS$ thin films synthesized by chemical solution deposition

J.L. Fuentes-Ríos^a, D. Cabrera-German^a, G. Suárez-Campos^a, M.I. Pintor-Monroy^c, H. Hu^b, M. A. Quevedo-Lopez^{a,c}, M. Sotelo-Lerma^{a,*}

^a Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

^b Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM) Priv. Xochicalco S/N, C.P. 62580, Temixco, Morelos, Mexico

^c Materials Science and Engineering Department, University of Texas at Dallas, 800 West Campbell Road, Richardson, TX, 75080, United States

ARTICLE INFO

Keywords:
Semiconductor
Chemical synthesis
Optical properties
X-ray diffraction

ABSTRACT

This work presents the development of a formulation for the synthesis of $Pb_{1-x}Sn_xS$ thin films by chemical bath deposition. The success of this formulation is due to the high miscibility between lead sulfide (PbS) and tin (II) sulfide (SnS). By adding different concentrations of a Pb^{2+} ions solution to a $Sn^{2+} S^{2-}$ formulation, we obtain $Pb_{1-x}Sn_xS$ films with different Pb/Sn ratio. The presence of Pb^{2+} in those films is confirmed by X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Structural analysis by X-ray diffraction (XRD) shows a crystalline phase change from an SnS orthorhombic structure (00.00 mmol Pb^{2+}) to a solid solution where the orthorhombic and cubic structures coexist (30.00 mmol Pb^{2+}), and finally reaching the formation of a cubic PbS structure. Changes in the morphology of the films are observed together with the incorporation of Pb^{2+} ions in the films, reducing the size of nano-flakes and becoming a more compact layer, leading to a decrease in the film thickness from 370 nm (00.00 mmol Pb^{2+}) to 96 nm (50.00 mmol Pb^{2+}). The decrease of the energy band gap (Eg) of the samples from 1.92 to 1.38 eV with the increase of the Pb^{2+} concentration is also observed, obtaining wide absorption spectra from visible to near-infrared.

1. Introduction

The family of IV-VI semiconductors has been widely studied for application in different devices such as infrared detectors [1,2], thermoelectric devices [3,4], and active layers in solar cells [5,6]. Within this group, lead sulfide (PbS) and tin (II) sulfide (SnS) are earth-abundant, low-cost, relatively nontoxic, electrically p-type nature and show a high absorption coefficient in the visible and near-infrared region, with a band gap between 0.37 – 1.3 eV for PbS and 1.3–1.7 eV for SnS [7–11], which make them attractive as precursors for active materials in solar cells such as copper zinc tin sulfide (CZTS) [12–14] and hybrid perovskite [15–17].

A high miscibility has been observed between SnS and PbS by mutual substitution of Pb^{2+}/Sn^{2+} ions [18]. Consequently, it is possible to obtain semiconductor alloys between the binary compounds of SnS and PbS to improve their optical and electrical properties, despite of their different crystalline structures, which are orthorhombic with space group Pbnm for SnS, and face-centered cubic (FCC) with space group

Fm-3m for PbS.

The formation of a series of solid solutions of tin-lead sulfide ($Pb_{1-x}Sn_xS$) is observed in the SnS–PbS quasi binary phase diagram published by Volykhov et al. [19]. At the edges of this diagram, we can see the binary materials of PbS (when the value of $x = 0$, predominating a cubic structure) and SnS (when the value of $x = 1$, taking the orthorhombic structure). The structures of binary compounds are maintained up to their solubility limits. The solubility limit of PbS in an orthorhombic structure of SnS is determined by 50 mol% ($0.5 \leq x \leq 1.0$), whereas the solubility limit of SnS in the cubic structure of PbS is 10 mol% ($0.0 \leq x \leq 0.1$). It is possible to find the coexistence of both cubic and orthorhombic structures in one compound [7,20–24].

Furthermore, physical properties of $Pb_{1-x}Sn_xS$ can be modulated by modifying the Pb/Sn ratio in its structure, obtaining bandgap energies from 1.1 eV to 1.7 eV [25,26] with a high absorption coefficient ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), as well as a conductivity of 4.8×10^{-5} to $1.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [7, 25,27], which are interesting properties to make them a candidate for active layers in optoelectronic devices [28] and photovoltaic devices

* Corresponding author.

E-mail address: merida.sotelo@unison.mx (M. Sotelo-Lerma).

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106126>

Received 6 April 2021; Received in revised form 8 June 2021; Accepted 31 July 2021
1369-8001/© 2021 Published by Elsevier Ltd.

Material Suplementario

Determinación de las mejores condiciones de reacción para la formulación RxA.

En este apartado suplementario se mostrarán de manera resumida algunos experimentos preliminares que ayudaron a determinar las mejores condiciones de reacción para la formulación RxA, para así poder depositar una película sobre el sustrato. Es por esto, que los resultados presentados en esta sección son de manera cualitativa, enfocándose más al depósito de la película de manera homogénea sobre el sustrato.

Las formulaciones utilizadas se encuentran en la Tabla 1S, en ella se puede observar la formulación para la síntesis de películas delgadas de PbS y sus condiciones ⁴⁰, también se puede observar la formulación para la reacción RxA utilizando las condiciones de reacción del PbS.

En la Tabla 2S se hace un resumen de los experimentos preliminares y algunos puntos importantes que

Formulación de reacción de PbS			Formulación de reacción de RxA		
Volumen	Solución de reactivo	Concentración	Volumen	Solución de reactivo	Concentración
5 mL	Pb (CH ₃ COO) ₂	0.5 M	5 mL	Pb (CH ₃ COO) ₂	0.5 M
-----	-----	-----	-----	Sn (CH ₃ COO) ₂	(0.399 g en 5 mL de etanol)
7 mL	NaOH	1.0 M	7 mL	NaOH	1.0 M
6 mL	TU	1.0 M	6 mL	TU	1.0 M
2 mL	TEA	1.0 M	2 mL	TEA	1.0 M
Condiciones de Reacción			Condiciones de Reacción		
Temperatura	30°C		Temperatura	30°C	
Tiempo	30, 60, 90 y 180 minutos		Tiempo	30, 60, 90 y 180 minutos	
pH	12		pH	12	

ayudaron a determinar las condiciones de reacción.

Tabla 1S.- Formulaciones PbS y RxA, además de las condiciones para el depósito de películas delgadas.

Tabla 2S.- Formulaciones PbS y RxA, además de las condiciones para el depósito de películas delgadas.

Experimento	Variación	Observaciones	Resultado	Conclusión
Reacción RxA	Adición una solución de Sn ²⁺ a una formulación de PbS	No se observó la formación de las películas de manera homogénea inclusive pasadas las 24 horas de reacción.	No se pudo depositar películas con las condiciones de reacción de la formulación de PbS (Figura 1S)	La adición de la solución de iones Sn ²⁺ altera la reacción para el depósito de las películas del material.
Reacción RxA a mayor temperatura.	Se decidió depositar películas a una temperatura de 70 °C (esta temperatura se tomó de manera arbitraria)	El aumento de la temperatura de reacción promovió el depósito de una película del material.	Se obtuvieron películas con la reacción RxA, estas presentaron una capa gris opaca en la superficie además de pequeños huecos (pinholes). (Figura 2S)	El aumento de temperatura de reacción promovió la obtención de las películas, esto sugiere que los iones Sn ²⁺ libres en la solución de reacción alteran la cinética de la reacción y consecuentemente el depósito de una película. Al revisar la literatura se determinó que la capa gris sobre la película son efecto de especies oxidadas de Plomo. Por lo tanto, se decidió variar el pH de la reacción RxA.
Reacción RxA a diferentes pH	Se depositaron películas con la formulación de RxA con pH de 12, 11 y 10.	Al variar el pH en la reacción, se observó que no es posible depositar películas sobre el sustrato a un pH menor a 11.	Se pudo eliminar la capa gris opaca sobre la superficie cuando se utilizó un pH de 11. (Figura 3S)	El pH 11 es el ideal para la obtención de una película con la reacción RxA, aun así, se observó la presencia de pequeños huecos en la superficie.
Reacción RxA a variando temperatura de reacción.	Se depositaron películas con la formulación de RxA a 70°C,	No es posible depositar películas de manera homogénea sobre el sustrato a 50°C y 40°C	Al utilizar 60 °C como temperatura de reacción es posible evitar la formación de	Se decidió utilizar una temperatura de 65°C con el fin de obtener una película sin huecos pequeños

	60°C, 50°C y 40°C		pequeños huecos en la película, sin embargo, la homogeneidad a lo largo de la película disminuye. (Figura 4S)	en la superficie y una mejor homogeneidad que las películas obtenidas a una temperatura de 60°C.
--	-------------------	--	---	--

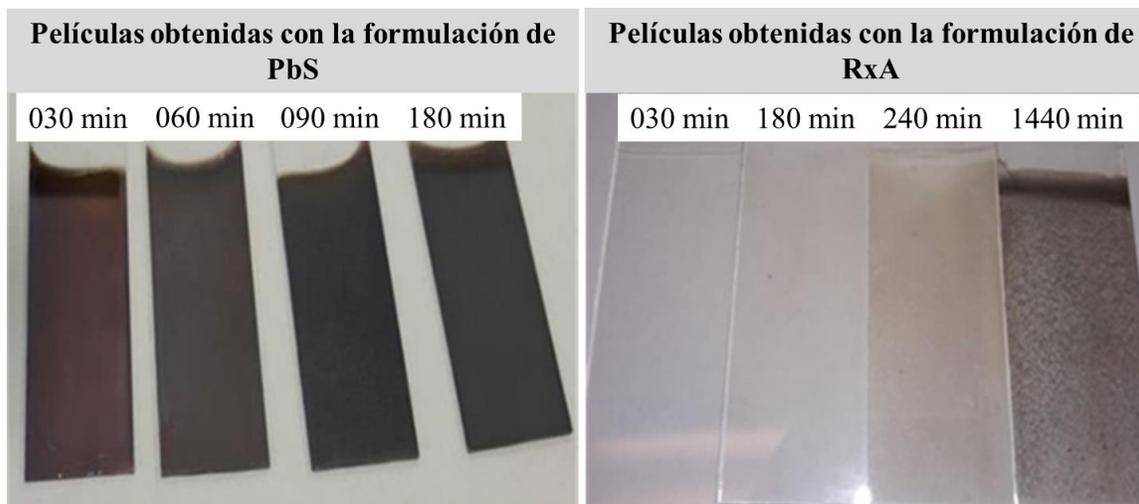


Figura 1S.- Comparación de las películas obtenidas con las condiciones PbS, en la formulación de PbS y RxA.

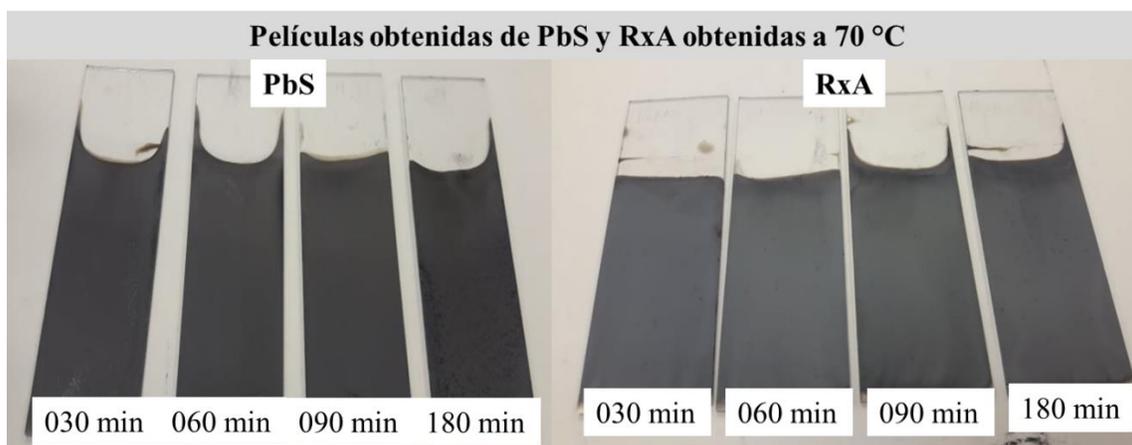


Figura 2S.- Comparación de las películas obtenidas a una temperatura de reacción de 70°C, en la formulación de PbS y RxA

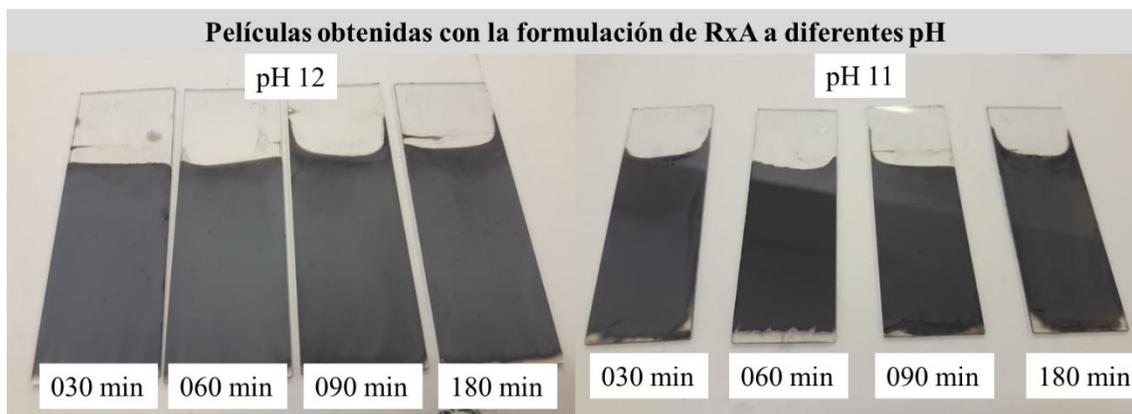


Figura 3S.- Comparación de las películas obtenidas con la formulación RxA variando el pH de 12 y 10.

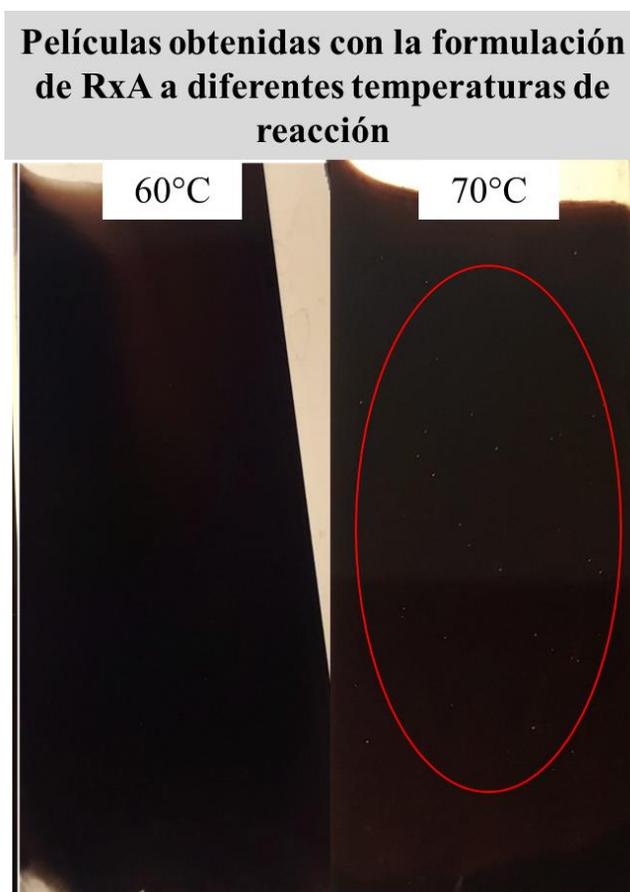


Figura 4S.- Comparación de las películas obtenidas con la formulación RxA variando la temperatura de reacción.