

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES

Síntesis y caracterización de películas de yoduro de plomo
obtenidas mediante el método de deposición en baño químico
(DBQ)

Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencia de Materiales

Presenta:

Jeisson Javier Solis Mosquera

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

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Sonora por ser mi segunda casa. Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales por haberme admitido y darme la oportunidad de cursar su estricto programa de doctorado. A la Dra. Teresa, al Dr. Jesús, Dolores, Mónica y Edna por su constante apoyo en trámites y titulación.

Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por su apoyo técnico para realizar las mediciones correspondientes del material, M.C. Ma. Luisa Ramón García por análisis de Rayos-X, Ing. Mario Millán por las caracterizaciones de perfilometría de contacto.

A mi madre, Yenni Maritza Mosquera, a mi padre y hermanos por apoyarme en todo momento en que estuve realizando la experimentación y redacción, además de forjarme con los valores y las habilidades necesarios para lograr mis objetivos.

A mi novia Andrea villa y la familia Torua Cienfuegos, por todo su apoyo y cariño durante el transcurrir de mi maestría, me hicieron sentir en casa estando muy lejos de ella.

A la Dra. Mérida Sotelo Lerma, por ser mi directora de tesis, por aceptarme como su estudiante, por compartir sus conocimientos de ciencia de materiales conmigo, prestarme sus instalaciones para poder llevar a cabo el proyecto de tesis, ser una guía en mi formación y apoyarme en todo momento.

A la Dra. Mónica Acosta, Dra. Hailin Zhao, Dr. Manuel Quevedo, Dr. Raúl Salas, por compartir sus conocimientos conmigo y ser parte de mi comité de tesis dándome consejos para poder finalizar con éxito mis actividades.

A mis compañeros y amigos de laboratorio. Denisse, Lorenzo, Miguel, Dagoberto, Guillermo, Martín, Edgar, Igor, Dr. Diego, con quienes pase momentos muy agradables en el laboratorio.

A mis amigos Katia, Amed, Eleany, Dr. Abraham, Denia, Brianda, Karla por aquellos momentos muy agradables en el transcurrir de mi maestría.

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

Al CONACyT por financiamiento otorgado para el desarrollo de esta investigación, mediante el Proyecto Problemas Nacionales 2015-01-1739 y el Laboratorio Nacional LIFyCS 315801.

Al LMET UNISON, por realizar las mediciones de microscopía electrónica de transmisión.

A la Dra. Monica Acosta y al laboratorio de biofísica medica por realizar las mediciones de microscopía RAMAN.

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 black ink, appearing to read 'T. Castillo', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

APROBACIÓN DE TESIS

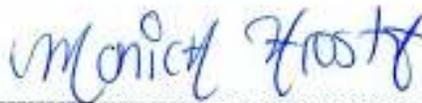
Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría de Jeisson Javier Solís Mosquera han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



Dra. Mérida Sotelo Lerma
Presidenta



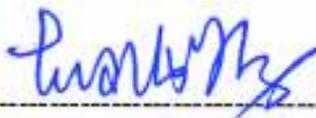
Dr. Raúl Pérez Salas
Secretario



Dra. Mónica Alessandra Acosta Elías
Sinodal



Dr. Manuel Ángel Quevedo López
Sinodal



Dra. Hailin Zhao Hu
Sinodal Externo

Índice

INTRODUCCIÓN	11
HIPÓTESIS	13
OBJETIVOS	13
Objetivo general	13
Objetivo específico.....	13
CAPÍTULO 1	14
1. ANTECEDENTES.....	14
1.1 Generalidades	14
1.1.1 Semiconductores Intrínsecos.....	15
1.1.2 Semiconductores Extrínsecos.....	16
1.1.3 Semiconductores Directos e Indirectos	17
1.1.4 Semiconductores IV –VII.....	18
1.2 Teoría de los Polítipos.....	18
1.2.1 Descripción de los polítipos y su identificación.....	21
1.2.3 Polítipos del Yoduro de Plomo	22
1.3 Técnicas de Deposición.....	23
1.3.1. Técnica de Deposición en Baño Químico (DBQ)	24
1.3.2 Características de la Técnica (DBQ)	24
CAPITULO 2	26
2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	26
Difracción de Rayos X (DRX)	26
2.2 Espectroscopia RAMAN.....	27
2.3 Microscopía electrónica de transmisión MET.....	28
2.4 Espectroscopia Uv-Visible.....	29
CAPÍTULO 3	30
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	30
3.1 Materiales	30
3.2 Primera Etapa	30
3.3 Segunda Etapa.....	31
3.4 Tercera etapa	32
3.5 Caracterización.....	33
CAPÍTULO 4	34
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
4.1 Apariencia Superficial de las Películas	34

4.2	Análisis Térmico	35
4.3	Composición Química.....	36
4.4	Propiedades ópticas de las películas delgadas de PbI_2	39
4.5	Caracterización estructural.....	42
4.6	Caracterización Morfológica.....	44
4.7	Mecanismo propuesto para la obtención de las películas de PbI_2	45
5.	CONCLUSIONES	49
6.	PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....	50
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	51

Lista de Figuras

Figura 1. Brecha de energía prohibida Eg. comparativa entre de un conductor, un semiconductor y un aislante-----	15
Figura 2. Semiconductor intrínseco de Silicio -----	16
Figura 3. Semiconductor extrínseco tipo n. Los cuatro electrones de valencia están formando enlace, pero el quinto electrón se encuentra orbitando alrededor del arsénico [9].-----	17
Figura 4. Semiconductor extrínseco tipo p. Los tres electrones de valencia están formando enlace, generando un hueco -----	17
Figura 5. Semiconductores a) directos y b) indirectos [3]-----	18
Figura 6 a). Formas de apilamiento de dos capas simétricas b). Representación de la estructura politípica 2H-----	22
Figura 7. Representación estructural de las tres formación politípicas más estables de yoduro de plomo (a) 2H, (b) 4H, y (c) 12R, donde el yodo está representado por átomos grandes y el plomo está representado por átomos pequeños[45] -----	22
Figura 8. Representación de Bragg de una difracción de rayos-X, de acuerdo con reflexiones en fase desde planos sucesivos de un sistema particular (hkl) [60].-----	26
Figura 9. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman. Nótese los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes[61]-----	28
Figura 10. Esquema del proceso de obtención de las películas de Oxido de Estaño -----	31
Figura 11. Esquema del proceso de obtención de las películas de yoduro de plomo PbI ₂ -----	32
Figura 12. Fotografía de las películas de yoduro de plomo al momento de salir del proceso de síntesis-----	34
Figura 13. Fotografía de las películas de yoduro de plomo a diferentes temperaturas de tratamiento térmico-----	35
Figura 14. Análisis térmico a). Calorimetría diferencia de barrido (DSC) a los polvos de yoduro de plomo b). Termogravimetría (TGA) a los polvos de yoduro de plomo-----	36
Figura 15 a). Espectro Raman de las películas de yoduro de plomo PbI ₂ con y sin tratamiento térmico a diferentes temperaturas. b) Modos vibracionales característico para las películas de yoduro de plomo sin tratamiento térmico y con tratamiento hasta 200°C. c) modos vibracionales atípicos para las películas con tratamiento térmico a 250°C y 270°C-----	38
Figura 16 a). Deconvolución de los espectro Raman de las películas de yoduro de plomo PbI ₂ b). Aumento en la intensidad del politipo 4H al aumentar la temperatura de tratamiento térmico. -----	39
Figura 17. Propiedades ópticas de películas de yoduro de plomo PbI ₂ a diferentes temperatura de tratamiento térmico. -----	40
Figura 18. Estimación del intervalo de banda de energía óptica directa para las películas de yoduro de plomo. (a) PbI ₂ sin tratamiento térmico. (b) PbI ₂ con tratamiento térmico a 100°C. (c) PbI ₂ con tratamiento térmico a 150°C. (d) PbI ₂ con tratamiento térmico a 200°C. (e) PbI ₂ con tratamiento térmico a 250°C. (f) PbI ₂ con tratamiento térmico a 270°C -----	42
Figura 19. Patrones DRX para las películas de yoduro de plomo sin tratamiento térmico y con tratamiento a 150 °C y 250 °C a la carta cristalográfica JCPDS #00-007-0235 y a la carta cristalográfica JCPDS # 01-073 -----	43
Figura 20. Imágenes TEM de las películas de yoduro de plomo sin tratamiento térmico a) ST y con tratamiento b)100°C c) 150°C d) 200°C e) 270 °C -----	45
Figura 21. Proceso de generación capa semilla de SnO ₂ -----	47

Figura 22. Representación esquemática de las etapas en el proceso de deposición en baño químico
-----48

Lista de Tablas

Tabla 1. Elementos químicos que cristalizan como semiconductores en capas-----	20
Tabla 2. Metodologías empleadas para obtener la formulación final-----	31
Tabla 3. Formulación para la obtención de películas de yoduro de plomo -----	32
Tabla 5. Etapas de degradación térmica para el yoduro de plomo sintetizado mediante la técnica DBQ -----	35
Tabla 5. Comparativa entre modos experimentales con los reportados en la literatura-----	36
Tabla 6. Contribución en porcentaje de los politipos en las muestras de yoduro de plomo-----	44

RESUMEN

En este trabajo se desarrolló un nuevo método para la síntesis de películas delgadas de yoduro de plomo PbI_2 , a partir del método de deposición en baño químico (DBQ), el cual consistió en dos etapas. En la primera etapa se sintetizaron películas de óxido de estaño que actuaron como capa semilla y permitieron una mejor adherencia de la película a depositar. La segunda etapa consistió en la síntesis de las películas de yoduro de plomo. Por último, se realizaron tratamiento térmico (100, 150°C, 200°C, 250°C, 270°C), con el fin de promover transiciones politípicas del material y estudiar el efecto de estas estructuras en las propiedades ópticas, químicas y estructurales del material. Se logró determinar la influencia directa del tratamiento térmico en la inducción de politipos los cuales presentan una clara influencia en la estructura y composición química de las películas obtenidas.

Como resultados se logró determinar que la secuencia de la formulación es crucial para la generación de un mecanismo heterogéneo, el cual da lugar a la formación de películas de películas de yoduro de plomo. A simple vista las muestras obtenidas presentaron un color amarillo característico de las películas de yoduro de plomo. Mediante la caracterización estructural y composicional realizada por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión se logró establecer que las películas con y sin tratamiento térmico presentan una estructura politípicas 2H y 4H. Además, se evidenció un aumento en la contribución de la estructura 4H y de la cristalinidad al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, resultado que está en concordancia con la hipótesis y los objetivos planteados en el proyecto. Mediante microscopía RAMAN logramos identificar los modos vibracionales de las películas con y sin tratamiento térmico, los cuales corresponden a los modos vibracionales correspondientes a estructura politípicas 2H y 4H. Por último, se midieron sus propiedades ópticas mediante microscopía óptica Uv-Visible, se logró establecer que la temperatura no tiene un efecto significativo en el comienzo de la absorción fundamental del material. Mediante la aplicación del método de Kubelka Munk se logró establecer el ancho de banda prohibida para las películas de yoduro de plomo, E_g 2.4 eV.

ABSTRACT

In this work, a method was developed for the synthesis of thin films of lead iodide PbI_2 from the chemical bath deposition method (DBQ). The method consisted of two stages, in the first stage tin oxide films were synthesized, which acted as a seed layer and allowed a better adherence of the film to be deposited. The second stage consisted of the synthesis of the lead iodide films. Finally, heat treatments (100°C , 150°C , 200°C , 250°C , 270°C) were carried out, in order to promote polytypical transitions of the material and study the effect of these structures on the optical and chemical properties. and structural of the material. It was possible to determine the direct influence of heat treatment on the induction of polytypical structures which have a clear influence on the structure and chemical composition of the films obtained.

From this work it was possible to identify the formulation and the reaction mechanism in the chemical deposition of lead iodide films, it was also determined that the sequence of the formulation is crucial for the regeneration of a heterogeneous mechanism, which gives rise to film formation. The films obtained had a visible yellow color, a characteristic color of lead iodide films. By means of the structural and compositional characterization carried out by x-ray diffraction and transmission electron microscopy, it was possible to establish that the films with and without heat treatment, present a polytypic structure 2H and 4H, in addition, an increase in the contribution of the 4H structure was evidenced when increasing the heat treatment temperature. In addition, an increase in the crystallinity of the material was found when the treatment temperature increased, a result that is in accordance with the hypothesis and the objectives set out in the project. By means of RAMAN microscopy we were able to identify the vibrational modes of the films that correspond to the vibrational modes corresponding to 2H and 4H polytypic structure. Finally, its optical properties were measured by means of UV-Visible optical microscopy, it was established that the temperature does not have a significant effect on the beginning of the fundamental absorption of the material. By applying the Kubelka Munk method, it was possible to establish the forbidden bandwidth for lead iodide films, Eg 2.4 eV.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la familia de sólidos en la cual los átomos están dispuestos en capas con fuertes enlaces químicos internos y enlaces débiles entre capas ha atraído mucho interés para la investigación fundamental por sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Esto es motivado por la capacidad de modelar nuevas propiedades resultantes del proceso de intercalación de átomos, iones y moléculas, entre las capas del material huésped[1].

Las propiedades físicas macroscópicas de estos materiales son fuertemente anisotrópicas. El grafito es probablemente el más familiar de estos materiales en capas, pero también hay otros exponentes como lo son: los sulfuros, silicatos y halogenuros[2]. Entre este último tenemos al yoduro de plomo (PbI_2) el cual es un sólido fascinante y muy estudiado ya que satisface fácilmente los requisitos para acomodar un huésped de diferente carga o tamaño en el espacio entre capas. Ha surgido como una base importante para semiconductores anisotrópicos cuasi bidimensionales y existe principalmente en dos estructuras cristalinas (hexagonal y romboédrica), se caracteriza por una repetición espacial de tres planos, I – Pb – I [3].

En su forma elemental, un cristal de PbI_2 presenta una alta densidad electrónica al interior de las capas, lo cual da lugar a interacciones fuerte principalmente covalente, pero entre las capas que se apilan a lo largo de un dirección de crecimiento las interacciones son débiles débil principalmente de del tipo Van Der Waals, por lo cual se generan múltiples configuraciones de apilamiento, denominadas estructuras politípicas, las cuales son formas de cristalización aleatorias sobre un eje de crecimiento [4].

El yoduro de plomo (PbI_2) en sus formas cristalina y policristalina se considera un material candidato atractivo para su uso en el estudio de la formación de conglomerados[5] y para el estudio de películas delgadas de átomos y moléculas que se pueden colocar entre las capas (intercalación)[6]. Al tener una alta densidad de masa ($6,2 \text{ g / cm}^3$) y estar compuesto por elementos de gran número atómico ($Z_{\text{Pb}} = 82$ y $Z_{\text{I}} = 53$); exhibe un alto poder de detención de fotones (debido a su alto coeficiente de absorción atómica). Tiene aplicaciones potenciales como fotoceldas a temperatura ambiente [7], detectores de rayos X y detectores de rayos gamma de baja energía [8]. Se utiliza como suspensión de nanopartículas coloidales [9], además para la construcción de pozos cuánticos [10]. Debido a su ancho de banda prohibida (E_g), tiene aplicaciones como semiconductor [1]. Por último, el compuesto cristalino de PbI_2 es un semiconductor intrínseco con una amplia

energía de banda prohibida óptica y una alta resistividad eléctrica, por lo cual puede ser usado como precursor para las celdas solares de tercera generación de perovskita [11].

El yoduro de plomo posee un alto punto de fusión T_m ($\sim 402 - 410^\circ\text{C}$), baja presión de vapor y alta estabilidad estructural. Por lo cual, podría sintetizarse en forma de películas delgadas monocristalinas y policristalinas a partir de diferentes metodologías, en solución, vapor, gel y fusión [12]. Lo cual promueve que se generen un gran número de politipos en el material, debido al método de síntesis implementado éstos tienen un efecto significativo en las propiedades ópticas, eléctricas y sobre todo en la estabilidad de fase del PbI_2 . Principalmente debido al desorden de la red estructural y la no estequiometría de las muestras de material fabricado, generando de esta manera una alta repercusión en aplicaciones donde la simetría es fundamental. Por ejemplo, en las celdas solares [13].

Es muy probable que este fenómeno no deseado existe en películas amorfas y policristalinas de estos materiales, en particular si la deposición de la película no es controlada, esto conlleva a no poder determinar los politipos que se puedan formar, este fenómeno se ve potenciado cuando los materiales de partida son químicamente impuros [14].

las investigaciones recientes sobre las propiedades optoelectrónicas del yoduro de plomo se centran en las aplicaciones fotovoltaicas en celdas solares de perovskita haluro metálico. En las cuales el yoduro de plomo es uno de los precursores, con el cual se ha alcanzado una eficiencia de conversión de energía superior al 22%. Sin embargo, un importante cuello de botella para desarrollar aún más de esta tecnología es superar las pérdidas de rendimiento, causado por la falta de estabilidad que éstas presentan. Es probable que la falta de estabilidad presente se deba principalmente a la elección inadecuada del proceso de síntesis y a la falta de estudios sobre los materiales precursores, lo cual conlleva a no poder determinar los politipos que se pueden formar y su influencia en las propiedades finales de las películas de perovskita, repercutiendo en la estandarización y reproducibilidad de éstas.

Para comprender el origen de los problemas antes mencionados sobre el rendimiento óptico y optoelectrónico del yoduro de plomo y la influencia de las variables de proceso en las transiciones politipicas, en este proyecto de investigación se abordó un nuevo método de síntesis en solución mediante el método de deposición en baño químico (DBQ), como una alternativa para obtener películas homogéneas de yoduro de plomo. Además, se estudió la influencia de la temperatura en la inducción de estructuras politipicas estables y homogéneas sobre toda la película.

HIPÓTESIS

Recubrimientos de películas de yoduro de plomo sintetizadas mediante el método de deposición en baño químico (DBQ), serán más estables a la aparición de politipos permitiendo obtener recubrimientos resistentes a la temperatura y humedad.

OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar y caracterizar películas semiconductoras de yoduro de plomo PbI_2 , sintetizadas mediante el método de deposición en baño químico (DBQ) y estudiar el efecto de la temperatura en la inducción de politipos en el material.

Objetivo específico

- Establecer parámetros de fabricación de películas de Yoduro de Plomo PbI_2 mediante el método de deposición en baño químico (DBQ)
- Estudiar la composición y estructura cristalina de las películas obtenidas mediante microscopía RAMAN y Difracción de rayos x XRD
- Realizar tratamientos térmicos a las películas de yoduro de plomo en un intervalo de (100-270 °C)
- Determinar la influencia del tratamiento térmico en la morfología, estructura y composición de las películas delgadas de yoduro de plomo PbI_2

CAPÍTULO 1

1. ANTECEDENTES

1.1 Generalidades

Los semiconductores son materiales promisorios para el desarrollo de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, los cuales son indispensables en el mundo tecnológico actual. Los semiconductores tienen la posibilidad de comportarse como conductor o como aislante en dependencia de la temperatura a que se encuentre o el grado de dopaje a que se haya sometido. Estas propiedades de los semiconductores se basan en la distribución energética de los portadores de carga[15],[16].

El semiconductor más conocido es sin duda el silicio (Si). Sin embargo, existen muchos semiconductores además del silicio. De hecho, muchos minerales que se encuentran en la naturaleza, como la cuprita de zinc-blenda (ZnS) (Cu_2O) y la galena (PbS), por nombrar solo algunos, son semiconductores. Incluyendo los semiconductores sintetizados en laboratorios, la familia de semiconductores forma una de las clases más versátiles de materiales conocidos por el hombre[17]. Los semiconductores se encuentran en muchas composiciones químicas diferentes con una gran variedad de estructuras cristalinas. Pueden ser semiconductores elementales, como Si o Ge, el carbono en forma de nanotubos[18], compuestos binarios como el arseniuro de galio (GaAs) o el yoduro de plomo(PbI_2) y muchos compuestos orgánicos como el poliacetileno o el P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)[19] lo cual demuestra la gran versatilidad y cantidad de compuestos con propiedades semiconductoras con los que su cuenta.

Una propiedad importante de los materiales semiconductores, es banda de energía prohibida (E_g) en la cual la banda de valencia a temperatura cero 0°K está completamente llena de electrones, mientras que la banda de conducción está completamente vacía [20]. En una buena aproximación en torno a la teoría de bandas, es el solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por todo el arreglo periódico de átomos; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o E_g .

El ancho de las bandas y su separación dependerá del tipo de átomos, el tipo de enlace entre ellos y de su estructura cristalina. El valor de la brecha prohibida se da en electronvoltios (eV). La

construcción del E_g para materiales aislantes, semiconductores y conductores se esquematiza en la Figura 1.

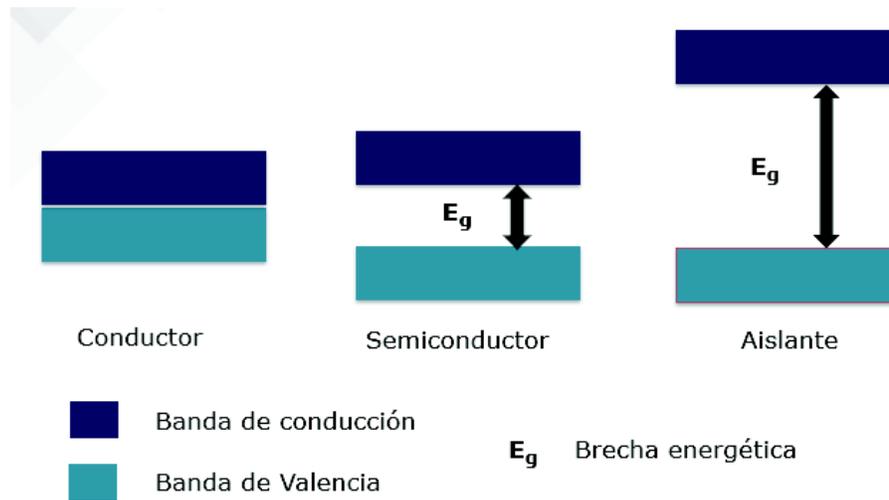


Figura 1. Brecha de energía prohibida E_g . comparativa entre de un conductor, un semiconductor y un aislante

Existen distintas maneras de clasificar los materiales semiconductores, la forma más general para clasificarlos es por su pureza, como se describe a continuación:

1.1.1 Semiconductores Intrínsecos

Se les llama semiconductores intrínsecos a aquellos cuya conductividad eléctrica está determinada por sus propiedades inherentes por consiguiente su estructura no ha sido manipulada. El Germanio y el Silicio son de los elementos más usados con esta característica[21]. Un átomo de estos elementos posee cuatro electrones en su última capa, por esta razón pueden formar enlaces mediante enlaces covalente con cuatro átomos vecinos. En la figura 2, se muestra un semiconductor intrínseco, el cual está formado únicamente por átomos de silicio (Si). A temperaturas bajas alrededor del 0°K , los cuatro electrones están formando enlaces covalentes, por lo que permanecen ligados a los átomos y no pueden moverse. A temperaturas superiores, la energía térmica permite que algunos electrones que poseen suficiente energía térmica pueden saltar de su enlace covalente a niveles energéticos superior donde no están ligados y pueden conducir electricidad[22].

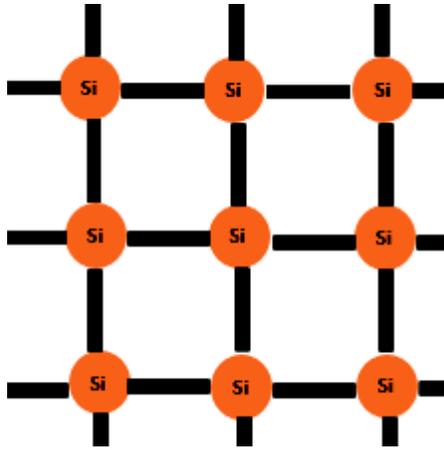


Figura 2. Semiconductor intrínseco de Silicio

1.1.2 Semiconductores Extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos, son semiconductores intrínsecos sometidos a un proceso de impurificación o dopado en el cual se introducen impurezas en la red del material, estos elementos introducidos ocupan sitios de la red del huésped que normalmente estarían ocupados por átomos del semiconductor por lo que se generan niveles adicionales en la banda de estados electrónicos promoviendo un cambio en la brecha de banda prohibida [23]. Dependiendo del tipo de esas impurezas se clasifican en dos grupos: Para el tipo n (con exceso de electrones) el átomo dopante tiene un número mayor de electrones de valencia, mientras que para el tipo p (carencia de electrones), el átomo dopante tiene un número menor de electrones de valencia, estos en comparación con los átomos que conforman la estructura de la red cristalina del material intrínseco[24]. Los materiales más comunes para realizar un dopaje son el boro, aluminio, galio e indio con los cuales se obtendrán semiconductores tipo p, mientras que con arsénico, azufre o selenio se llegan a obtener semiconductores tipo n[25].

Para los semiconductores extrínsecos tipo n, se introduce al interior del huésped en este caso un semiconductor intrínseco de silicio pequeñas cantidades de un elemento pentavalente como el arsénico, permitiendo al momento del enlace que un electrón del arsénico queda libre, orbitando alrededor del átomo de arsénico, como se muestra en la figura 3, al excitar este átomo mediante energía térmica, se puede hacer llegar hasta la banda de conducción[26]

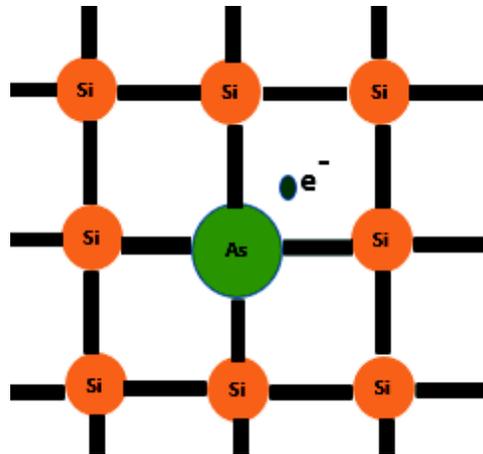


Figura 3. Semiconductor extrínseco tipo n. Los cuatro electrones de valencia están formando enlace, pero el quinto electrón se encuentra orbitando alrededor del arsénico [9].

En el caso de los semiconductores extrínsecos tipo p, se introduce al interior del huésped en este caso un semiconductor intrínseco de silicio pequeñas cantidades de un elemento trivalente como el Boro. Un enlace queda disponible, generalmente se denomina este enlace faltante como hueco en la figura 4, se esquematiza este proceso.

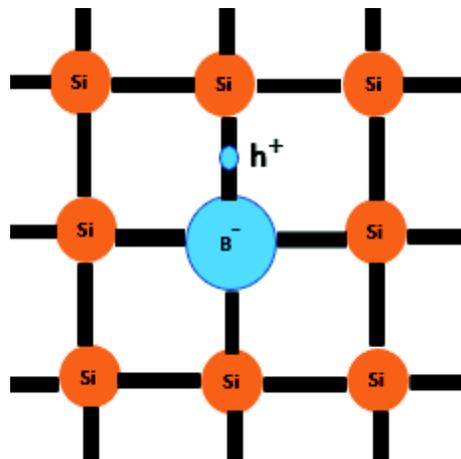


Figura 4. Semiconductor extrínseco tipo p. Los tres electrones de valencia están formando enlace, generando un hueco

1.1.3 Semiconductores Directos e Indirectos

Otra particularidad importante en los semiconductores es la posición relativa de los máximos y mínimos de las bandas de valencia y banda de conducción, respectivamente con respecto al eje del vector de onda K . cuando la posición del vector es $K=0$ el electrón puede efectuar un salto o transición directa. Los semiconductores que presentan esta característica se denomina semiconductores directos un ejemplo de estos materiales son: GaAs, ZnSe y PbI_2 . Por el contrario,

cuando el vector de onda es diferente de cero $K \neq 0$, en estas circunstancias un electrón que está localizado en el mínimo de BC no cae directamente a la de valencia, lo cual implica un cambio en K , la diferencia de energía asociada a la diferencia del vector de onda generalmente es liberada y absorbida por la red emitiendo un fonon. Este tipo de semiconductores son conocidos como semiconductores indirectos. Un ejemplo de éstos es el Si y Ge entre otros [27][28]. La representación geométrica de este modelo de bandas y proceso se puede ilustrar en la Figura 5.

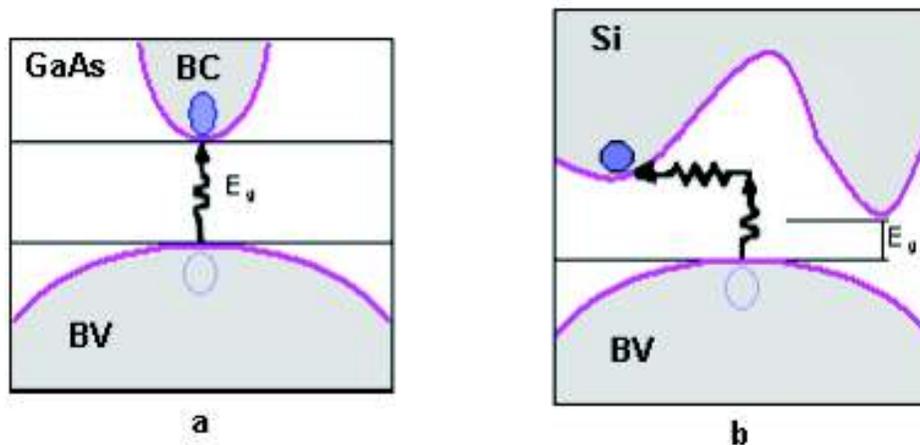


Figura 5. Semiconductores a) directos y b) indirectos [3]

1.1.4 Semiconductores IV –VII

Los semiconductores tipo IV-VII han sido de interés debido a sus interesantes propiedades anisotrópica por lo cual tienen un amplio campo de aplicaciones especialmente en aplicaciones ópticas y eléctricas. Los haluros en capas forman una intrigante familia de compuestos que van desde los haluros de no metales como el silicio, a través de los haluros de metales de transición a los haluros de metales pesados como el plomo. Estos son conocidos como semiconductores en capas y pueden tener variadas estructuras politípicas. En este trabajo nos centraremos en el estudio de las propiedades politípicas específicamente en el yoduro de plomo [29].

1.2 Teoría de los Politipos

Aunque el fenómeno del Politipo fue descubierto en 1912 por Baumhauer [30], el interés real en su investigación creció sólo hacia mediados de los años 50 con las contribuciones sobre la morfología y estructural del carburo de silicio realizada por Ramsdell[31] y Thibault [32]. La historia del politipismo realmente creció en los primeros años con el descubrimiento gradual de las potenciales propiedades anisotrópicas en películas de carburo de silicio, que puede considerarse como el precursor de todas las sustancias politípicas. Un aumento en los estudios teóricos y experimentales

del tema siguió en los años posteriores con una descripción detallada en el libro de Verma y Krishna [33]. La atención cada vez mayor por parte de cristalógrafos, físicos del estado sólido, mineralogistas y petrólogos, debido principalmente a que algunas de estas sustancias tienen propiedades físicas útiles, en aplicaciones (ópticas, semiconductoras, dieléctricas, fotovoltaicas, etc.) que pueden cambiar de una modificación politípica a otra [34]

El fenómeno del politipismo se deriva de la capacidad de un sólido de cristalizar en más de una configuración, que tienen esencialmente la misma composición química pero que difieren en el número y la forma de apilamiento de las capas en la estructura cristalina que los conforman. Las capas pueden tener un carácter compuesto o ser todas idénticas. Están apilados uno sobre otro en los planos compactos del sólido. Las configuraciones se denominan 'politipos', o simplemente 'tipos', del sólido particular[35]. Debido a la identidad estructural de las capas que los componen, los tipos poli de un sólido tienen la misma magnitud de la dimensión de la celda unitaria que se encuentra en el plano de apilamiento de las capas. Varían en la dimensión de la celda que se dirige normal al plano de apilamiento de capas y, por lo tanto, es comúnmente conocida como la altura de celda del politipo. La variación puede ser muy considerable, desde unas pocas unidades de angstrom hasta varios miles de unidades de angstrom en determinadas sustancias. Otra consecuencia de la identidad de las capas es que todos los politipos de una sustancia necesariamente tienen sus alturas de las celdas iguales a un múltiplo integral del período fundamental de repetición de una sola capa[36]. Una sustancia politípica generalmente cristaliza en una estructura "básica" o "ideal" de período pequeño que se conoce como su politipo más común. Solo ocasionalmente cristaliza en otros politipos que, salvo algunas excepciones, tienen periodicidades más altas que el tipo común. La frecuencia de aparición de estos tipos superiores determina el grado de politipismo, que varía de una sustancia a otra. A veces, además del politipo más común, uno o más de los otros politipos de una sustancia también ocurren con mayor frecuencia que los otros. Por lo general, se les conoce como el segundo politipo más común, el tercer politipo más común, etc [37].

La aparición predominante de un politipo común en todas las sustancias politípicas tiende a opacar la existencia de otros politipos. Este factor parece que ha sido el gran parte responsable de retrasar el descubrimiento del fenómeno del politipismo durante mucho tiempo, así como también de impedir el progreso de las primeras exploraciones en el campo [38].

Diferentes nombres, a saber. 'plurimodismo', 'superperiodicidad', y el término general polimorfismo, se han empleado en la literatura para designar el fenómeno del politipismo. Los dos primeros nombres no se han utilizado popularmente, pero el uso del tercero aún continúa, presumiblemente debido a que el polimorfismo es un conocido fenómeno en cristalografía durante

más de dos siglos[39] . Se han empleado los términos polimorfismo y polimorfos, para describir politipismo y politipos, respectivamente. Este uso no es muy apropiado porque extensos estudios teóricos y experimentales realizados en las últimas cuatro décadas han revelado claramente que el politipismo es físicamente diferente del polimorfismo. Se dice que una sustancia es polimorfa cuando puede existir en dos o más formas con diferentes estructuras cristalinas. Un caso familiar es el del sulfuro de zinc, que se presenta en forma cúbica (α -ZnS; esfalerita) y en forma hexagonal (β -ZnS; wurtzita). Muchas sustancias tienen más de dos polimorfos, p. Ej. El cuarzo existe en hasta seis formas diferentes, que son estables o metaestables en diferentes rangos de temperatura[40].

Los polimorfos de diversas sustancias no siempre se obtienen mediante un proceso directo de cristalización. En muchos casos, son el resultado de transformaciones de fase en el estado sólido. En consecuencia, se debe considerar que el polimorfismo incluye todas las posibles diferencias encontradas en la estructura cristalina de una sustancia, excepto las deformaciones homogéneas [39,40]. Estructuralmente, por lo tanto, el politipismo se puede considerar justificadamente como un caso especial de polimorfismo y se le llama "polimorfismo unidimensional".

Desde la invención de las técnicas microscópicas se han realizado numerosos estudios de los aspectos teóricos y experimentales del fenómeno. Se ha descubierto que una gran cantidad de sustancias son politípicas. Su lista contiene una rica variedad e incluye compuestos con diferentes tipos de unión interatómica, p. Ej. predominantemente iónico, predominantemente covalente, etc. Se ha encontrado que tanto los cristales de origen natural como los crecidos artificialmente presentan el fenómeno [38].

Las estructuras politípicas generalmente están descritas por la fórmula MX, donde M es un ion metálico divalente y X es un halógeno (Cl, Br, I). Como podemos apreciar en la tabla 1, muchos elementos pueden formar este tipo de estructuras en capas, pero no todos presentaran las mismas propiedades, las cuales van a depender exclusivamente de los elementos que conformen el semiconductor, el tipo de enlace y la estabilidad térmica [37].

Tabla 1. Elementos químicos que cristalizan como semiconductores en capas

Metales grupo II	Metales de transición	Metales de tierras raras	Elementos grupo IV
Mg (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)	Ti (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)	Tm (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)	Ge (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)
Ca (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)	V (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)	Yb (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)	Pb (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)
Zn (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)	Mn (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)		
Cd (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)	Fe (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)		

Desde un punto de vista aplicado, el estudio del politipismo ha generado considerables manifestaciones de interés como las recientes mediciones ópticas y eléctricas en importantes cristales semiconductores de carburo de silicio, sulfuro de zinc y yoduro de plomo han demostrado que los huecos de banda difieren apreciablemente para los diversos politipos [17,18]. La variación sigue un patrón regular. Porque los diversos politipos de una sustancia esencialmente tienen la misma composición química y difieren en sus disposiciones atómicas en una sola dirección, pueden servir muy adecuadamente para evaluar directamente la influencia de la estructura cristalina en las propiedades ópticas y eléctricas[14,19].

1.2.1 Descripción de los politipos y su identificación

La existencia de numerosos politipos y estrechamente relacionados de ciertos compuestos ha llevado a la evolución de varios esquemas de notación que varían desde su complejidad hasta su exactitud para definirlos [34,35]. Pero, como el politipismo se exhibe por estructuras de capas compactas y todas las capas de un tipo son estructuralmente idénticas, suele ser suficiente especificar el número y las posiciones relativas de las capas en la celda unitaria para obtener una representación, esto ayudado con los avances tecnológicos que nos permiten determinar estas características fácilmente[39,40].

Los métodos de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión permiten una determinación rápida de la altura de la celda unitaria y, por lo tanto, del número de capas en la celda unitaria de un politipo [41,42]. Además, normalmente la simetría cristalina del politipo también se puede determinar en el mismo proceso [43]. En consecuencia, una forma simple y conveniente de representar un politipo así identificado es expresar el número de capas seguido de una letra apropiada que denota el tipo de estructura cristalina, por ejemplo, el politipo PbI_2 de dos capas que posee simetría hexagonal se denota como 2H, el número se refiere a las capas de yoduro de plomo al interior de la estructura cristalina y la letra se refiere a la estructura cristalina del material como se describe en la figura 6. En general, un tipo hexagonal de n capas se representa como nH. Este sistema de notación fue sugerido por Ramsdell y Kohn [44] y es popularmente conocida como notación de Ramsdell.

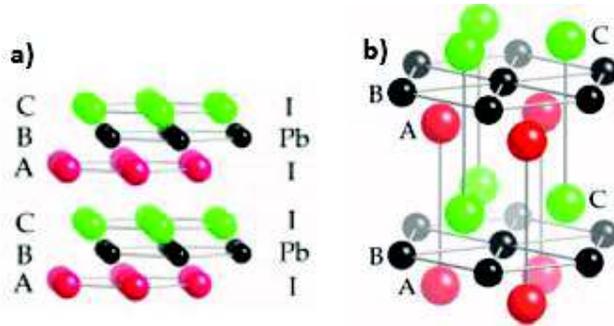


Figura 6 a). Formas de apilamiento de dos capas simétricas b). Representación de la estructura politípica 2H

1.2.3 Politipos del Yoduro de Plomo

El descubrimiento de las estructura politípicas para el yoduro de plomo PbI_2 , fue realizado por Mitchell en el año de 1959 [45,46] y desde esa época ha sido objeto de investigación para comprender y abordar estas estructuras en el material [47]. Decenas de estructuras politípicas fueron determinadas para el yoduro de plomo y se estableció que tres politipos pueden considerarse básicos para este material, se tratan de las estructuras (2H, 4H y 12R), en la figura 7, se describen estas tres estructuras, se puede observar como el parámetro de red C_0 cambia a medida que se obtiene un politipo diferente, debido principalmente al número de capas al interior de la estructura [49].

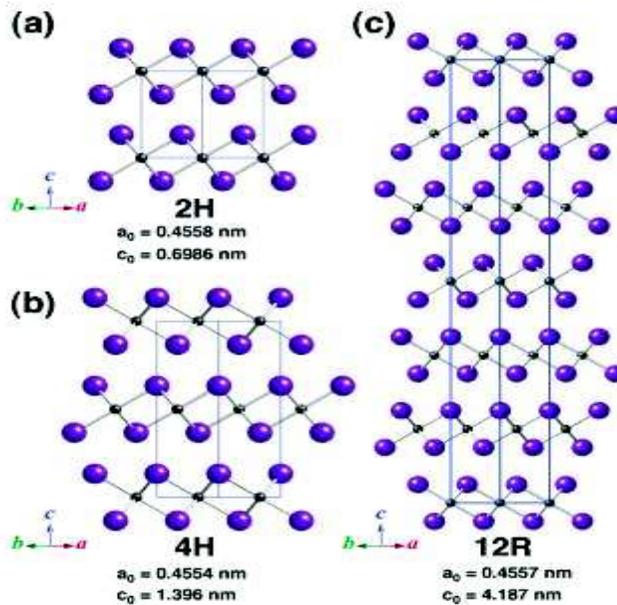


Figura 7. Representación estructural de las tres formación politípicas más estables de yoduro de plomo (a) 2H, (b) 4H, y (c) 12R, donde el yodo está representado por átomos grandes y el plomo está representado por átomos pequeños[45]

Se encontró que la estructuras politípicas 2H y 4H dominan en los cristales crecidos a temperatura ambiente, por su parte el politipo 12R es la estructura predominante en las síntesis desarrolladas a altas temperatura. Dentro de los factores que pueden tener una consecuencia y favorecer el desplazamiento de capas que eventualmente pueden dar lugar a politipos pero que no generan un cambio estructural son los defectos, impurezas en el material y la temperatura. Se ha informado que tiene lugar una transformación reversible de la estructura del tipo 2H a la estructura del tipo 12R tras el calentamiento isotérmico a 150°C, también se ha informado de que el dopaje con sales de plata genera puntos de nucleación que dan lugar a la formación de politipos de grados superior en síntesis químicas [28,29]

1.3 Técnicas de Deposición

Para la síntesis de películas semiconductoras de materiales inorgánicos. Su clasificación suele estar basada entre los que utilizan técnicas químicas o físicas, según si se produce o no una reacción química asociada a la formación de la película [50]. Otra manera de catalogar es mediante las condiciones de proceso, si se requiere altas presiones, alto vacío o alta temperatura para llevarse a cabo la síntesis. Por lo general, las técnicas que requieren sistemas que cumplan con alguno o todas las condiciones antes mencionadas precisan de instalaciones más costosas para su ejecución, por lo que tienen un coste mucho más elevado que aquellas realizadas a presión atmosférica y baja temperatura 51.

Par la obtención de materiales semiconductores se busca que la técnica usada para su síntesis permita un buen control sobre la morfología obtenida, una distribución homogénea del material y un control de la estequiometría y composición. Además, de ser una técnica escalable, de fácil implementación y bajo gasto energético.[48][49].

Para el caso específico de las películas de yoduro de plomo, se han empleado una gran variedad de métodos las cuales varían en sofisticación y rentabilidad. Entre estas cabe mencionar la spray pirolisis [50], sol-gel[55,56], sputtering [51], electrodeposición química[58,59] , deposición física de vapor[52], sin dejar de lado los métodos convencionales de evaporación térmica y CVD al vacío[53]. La técnica de deposición en baño químico DBQ [54], la cual ha sido frecuentemente empleada en la fabricación de películas delgadas de materiales semiconductores como sulfuro de cadmio CdS o sulfuro de plomo PbS, generando películas homogéneas y con sobresalientes propiedades estructurales, es una técnica de fácil implementación y de bajo costo. Es por esta razones que se plantea el uso de esta técnica para la síntesis de películas semiconductoras de alta calidad mediante soluciones acuosas [51,52].

1.3.1. Técnica de Deposición en Baño Químico (DBQ)

La técnica de depósito por baño químico (CBD) comienza su desarrollo por Bruckman en 1933, y en sus inicios, se dedicó a la obtención de capas de PbS. Las primeras películas delgadas de CdS dieron inicial estudio y desarrollo de la técnica y no es sino hasta 1989 que se realizan películas delgadas de materiales binarios y ternarios con aplicaciones en la fabricación de celdas solares. Desde su comienzo se ha utilizado este método para depositar películas delgadas de diversos semiconductores con altas propiedades [53,54].

1.3.2 Características de la Técnica (DBQ)

La técnica de depósito por baño químico es una técnica en fase líquida, análoga al CVD en fase vapor, que se basa en la precipitación controlada de un compuesto insoluble en solución acuosa o no acuosa, generalmente alcalina, por medio de la liberación lenta de iones metálicos. La técnica es utilizada para obtener películas sólidas mediante una sola inmersión del sustrato en la solución, permitiendo utilizar las variables tiempo y temperatura como control de la cinética de formación de la película. Entre las ventajas de esta técnica se encuentran [57].

- Las temperaturas de crecimiento son mucho más bajas que las requeridas en otros métodos como la evaporación al vacío o el CVD (depósito químico en fase vapor), no superando los 100°C lo que evita oxidación y corrosión cuando se utiliza sustratos metálicos.
- Permite el uso de sustratos de puntos de fusión bajos como el vidrio y medios con puntos de ebullición bajos como las soluciones acuosas.
- La estequiometría del producto es alcanzada por el producto de solubilidad, lo cual conduce a obtener películas homogéneas.
- Se pueden introducir fácilmente agentes impurificantes (proceso de dopado) como un proceso posterior (nitrógeno, por ejemplo).
- El proceso es simple, reproducible a gran escala y de bajo costo

El crecimiento de películas por DBQ se lleva a cabo en una serie de etapas (reacciones) como son; la aparición de átomos a la superficie (adsorción) y seguida de la difusión superficial, nucleación y formación de nuevas capas. Cada una de estas etapas, depende individualmente de la etapa previa y al mismo tiempo depende de los parámetros del proceso de depósito como son la velocidad de depósito, pH, temperatura y naturaleza del material depositado. El conjunto de todas estas etapas determina el modo de crecimiento y finalmente la morfología y las propiedades fisicoquímicas de la capa depositada [58]. Sin embargo, la cantidad de precipitado en la solución es inevitable (precipitación homogénea) y masiva, donde el sólido formado no crece como un patrón

homogéneo, lo que hace difícil controlar el proceso de crecimiento para obtener películas de buena calidad. Si se controla la velocidad de las reacciones, la concentración de los precursores, la temperatura y el pH del baño se evitarían la producción de agregados o partículas coloidales en la solución a través de la liberación lenta de uno de los iones precursores hacia el sustrato [59].

El método DBQ utiliza el principio de solubilidad y producto iónico, donde la formación de la película tiene lugar cuando el producto iónico excede el producto de solubilidad generando la nucleación heterogénea sobre el sustrato; además esto produce una formación innecesaria de precipitado en la solución por la nucleación homogénea y pérdida en volumen del material [58]. Aunque el método es capaz de producir películas de yoduro de plomo con excelentes propiedades estructurales y morfológicas, es necesario modificarlo para evitar la precipitación a gran escala que se presenta, en cuanto a los disolventes Boyle y colaboradores estimaron que sólo el 2% de los reactivos son usados para la formación de las películas, durante el crecimiento por DBQ, ya que gran parte produjo partículas coloidales en la solución y una película inútil en las paredes del reactor

CAPITULO 2

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Difracción de Rayos X (DRX)

La DRX es una técnica usada para estudiar la estructura cristalina de los sólidos cuando se requieren mediciones precisas de los parámetros de red incluyendo la geometría de los materiales. Es una técnica de caracterización primaria, es versátil y no destructiva puede usarse para identificar las fases presentes en una muestra, la estructura cristalina del material y determinar los esfuerzos mecánicos en películas.

Su fundamento físico consiste en la dispersión elástica de los rayos-X por los átomos que componen un material. Cuando los átomos tienen un arreglo definido, como es el caso de un material con estructura cristalina, las ondas regulares resultantes se cancelan unas a las otras, sumándose únicamente en direcciones específicas determinadas por la ley de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Ec 1})$$

donde d es la distancia interplanar en el arreglo cristalino, θ es el ángulo de dispersión, n es un número entero y λ es la longitud de onda de la radiación incidente.

en la Figura 8. Se muestran un esquema del proceso de la . La medición consiste en hacer incidir sobre una muestra rayos-X de una longitud de onda fija y registrar la intensidad de la radiación difractada. Esta información se analiza en función del ángulo de difracción y sirve para calcular el espaciado inter-atómico. La intensidad es medida para discriminar distintos valores de espaciado inter-atómico y los resultados son comparados con los patrones registrados en una base de datos para identificar las posibles coincidencias[60].

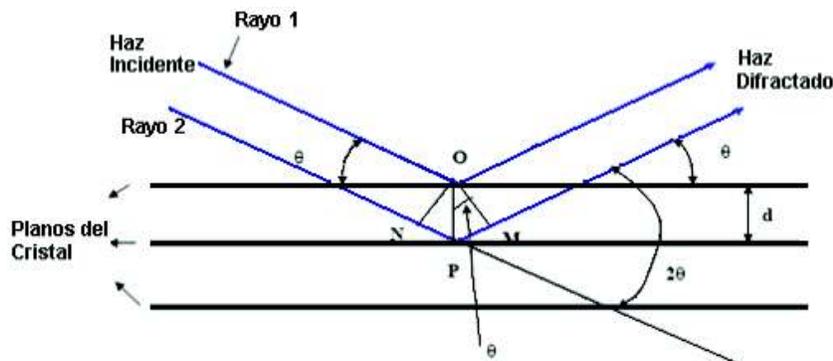


Figura 8. Representación de Bragg de una difracción de rayos-X, de acuerdo con reflexiones en fase desde planos sucesivos de un sistema particular (hkl) [60].

2.2 Espectroscopia RAMAN

El efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, el fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de las vibraciones y rotaciones moleculares. por lo cual obtuvo el Premio nobel de física en 1930. . Una ventaja importante de la espectroscopia Raman es que sus señales por lo general están en la región visible o en el infrarrojo. Por tanto, es sencillo recopilar la información rica en contenido incluso cuando la muestra está sellada dentro de un recipiente transparente (por ejemplo, vial o tubo capilar), o dentro de una celda con una ventana de visualización (por ejemplo, celda de temperatura o presión).

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. el estudio de la espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática en la región visible o infrarroja, mediante este proceso se dispersa la radiación a ciertos ángulos, la mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción pequeña presenta un cambio frecuencial debido a una interacción de la luz con la materia. Este fenómeno se conoce como dispersión Raman.

El análisis mediante esta técnica se basa en examinar la luz dispersada por una muestra al incidir sobre ella un haz de luz monocromático con una frecuencia ν_0 . Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia del haz dispersado. Esta pequeña fracción de luz dispersada que presenta frecuencias diferentes a la radiación incidente proporciona información detallada sobre la composición molecular de la muestra, a ésta se le conoce como dispersión Raman. .

Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento angular o un cambio en la polarizabilidad molecular. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente con la luz dispersada. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula. En la Figura 9, la luz dispersada pierde energía equivalente a la energía dada a las vibraciones moleculares (efecto Raman Stokes). Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes [61] .

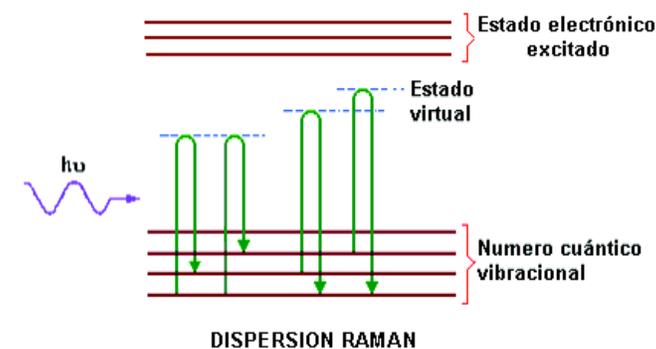


Figura 9. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman. Nótese los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes[61]

2.3 Microscopía electrónica de transmisión MET

La microscopía electrónica de transmisión (MET) es una técnica muy importante para la obtención de imágenes de películas delgadas de diferentes materiales, consiste en acelerar un haz de electrones, el cual es enfocado sobre una muestra, de manera tal que al interactuar genera señales directamente relacionadas con la estructura y morfología de la película o partícula estudiada. La interacción entre el haz incidente y los átomos del material produce, entre otros fenómenos, electrones dispersados, con los cuales es posible la generación de una imagen mediante el uso de un detector.

El proceso de formación de una imagen de TEM involucra electrones que se transmiten a través de la muestra sobre la que hizo incidir un haz de electrones coherentes. De acuerdo con la interacción que se produzca entre el haz de electrones y la muestra de estudio al momento de atravesar ésta, los electrones se clasifican como electrones no desviados, electrones desviados elásticamente y electrones inelásticos. Los electrones no desviados y desviados elásticamente son los responsables de la formación de la imagen en TEM, mientras que una fracción de electrones inelásticos, los cuales ceden energía a la muestra al incidir sobre ella, provocan el ruido de fondo presente en las imágenes de TEM. Por otra parte, mediante esta microscopía se puede obtener información acerca del patrón de difracción de electrones de la muestra. Esto se debe a que se producen interferencias en el frente de las ondas transmitidas por la muestra, las cuales son refractadas por una lente en el plano focal posterior originando una imagen de difracción.

El microscopio electrónico utiliza como fuente de iluminación un haz de electrones generados por un filamento de tungsteno, el cual es acelerado por la aplicación de un voltaje de 100 kV o más (hasta valores de 1 MV) y que es dirigido a través de la muestra mediante diferentes lentes electromagnéticas. Los electrones atraviesan la muestra, se dispersan al pasar a través de ella y se

enfocan con un lente objetivo, para luego amplificarse en un lente y construir una imagen del objeto. Las muestras para observar por esta técnica deben poseer espesores menores a 200 nm. El TEM presenta dos ventajas con respecto a otras microscopías: primero, posee un factor de magnificación de 50 a 106 y segundo, posee la capacidad de proporcionar una imagen e información acerca del patrón de difracción de la muestra en una misma medida [62]

2.4 Espectroscopia Uv-Visible

La espectroscopia óptica se basa principalmente en la absorción, emisión o reflexión, de la radiación electromagnética generalmente en la región ultravioleta y visible. Las técnicas espectroscópicas permiten analizar cuantitativa o cualitativamente la muestra. Y uno de los parámetros lo constituye la transmitancia y la absorbancia, que se definen como la relación de la intensidad de la luz transmitida con respecto a la intensidad de la luz incidente, y, la absorción como aquella que mide la energía que absorbe la muestra.

Para el análisis de muestras particuladas, sin brillo y de un alto espesor usa el método de UV-vis con esfera integradora. La esfera integradora es una cavidad esférica cuya pared interior ha sido recubierta con un material blanco de muy poca absorción. La esfera puede trabajar con la fracción de luz transmitida o bien con la fracción de luz reflejada. En el modo de reflexión, el haz de luz incide en la muestra, parte de la luz reflejada por la muestra es dirigida al detector con ayuda de la esfera de integración. Para normalizar las mediciones, se utiliza como espectro de referencia el que corresponde al material que recubre la pared interior de la esfera integradora Para normalizar las mediciones, se utiliza como espectro de referencia el que corresponde al material que recubre la pared interior de la esfera integradora[63]

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La obtención de las películas semiconductoras de yoduro de plomo se llevó a cabo mediante la implementación del método de deposición en baño químico, aplicando una estrategia de síntesis de tres etapas. La primera etapa consiste en formación de una capa semilla continua y homogénea de óxido de estaño, la segunda etapa es la síntesis de la película de PbI_2 mediante la mejor formulación encontrada. En la tercera etapa se realizó tratamiento térmico a diferentes temperaturas y se estudió la influencia de la temperatura sobre las estructuras politípicas del material y el efecto de éstas en la estabilidad morfológica y estructural de las películas finales. A continuación, se describen los detalles metodológicos y los materiales requeridos para llevar a cabo la síntesis.

3.1 Materiales

Para el desarrollo de este trabajo se requirieron de los siguientes reactivos: nitrato de plomo (Productos Químico Monterrey, 99.8%), ácido acético (Fermont, 99,1%), cloruro de estaño (Fermont, 99,1%), citrato de amonio (Fagalab, 99,5%), yoduro de potasio (Fermont 99.0), todos los reactivos fueron utilizados tal como se compraron, esto es, sin más purificación.

3.2 Primera Etapa

a) Limpieza de Sustratos

Para la fabricación de películas delgadas mediante el método de depósito en baño químico, se realizó como primer paso un proceso de limpieza a los sustratos para eliminar restos de materia orgánica residual. El proceso de limpieza consistió en lavar los sustratos con agua destilada y jabón alkanox, posteriormente fueron sumergidos en una mezcla de ácido Nítrico HNO_3 y agua destilada en una relación 1:10 v.v (en volumen) durante 30 minutos, después de ello se realizó un enjuague en etanol y seguidamente de una sonificación en agua destilada por 15 minutos. Finalmente se dejaron en agua destilada hasta su utilización.

b) Síntesis de la capa semilla

Una vez establecido y ejecutado el protocolo de limpieza se realizará la síntesis de la capa semilla de óxido de estaño, Para ello se colocaron 4 sustratos de vidrio comerciales en un vaso de precipitado de 100 ml, se agregaron 2.2 g de cloruro de estaño en 100 ml de agua destilada. La deposición se realizó aun tiempo de reacción de 60 min y una temperatura constante de 50°C , sin agitación. Las películas obtenidas son enjuagadas con agua destilada y posteriormente secadas en

un horno con atmosfera controlada. Las películas se analizaron mediante las técnicas de caracterización de Uv-visible y microscopia electrónica de barrido con el fin de estandarizar el proceso y determinar la cualidades superficiales y ópticas de la capa semilla. En la figura 10, se describe el esquema del proceso

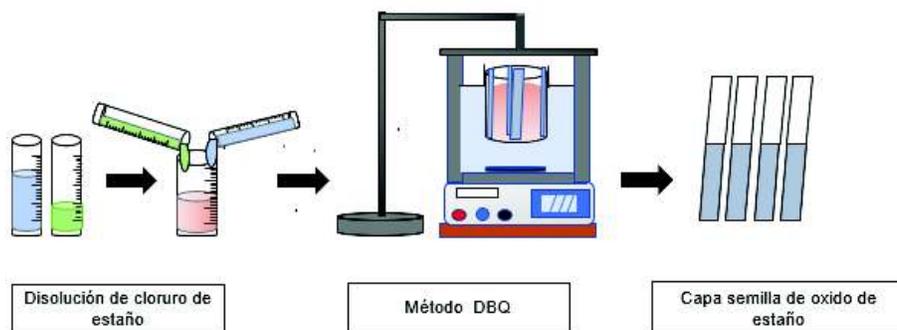


Figura 10. Esquema del proceso de obtención de las películas de Oxido de Estaño

3.3 Segunda Etapa

a) Síntesis de las películas de yoduro de plomo

Para la consecución de la formulación final, mediante la cual se obtienen las películas de yoduro de plomo, fue necesario implementar una serie de metodologías las cuales se describen en la tabla 2. En cada una las metodología implementadas se modificaron las variables de proceso tales como la temperatura, pH y la molaridad de los precursores. Siendo la metodología III con la única que se logró generar un mecanismo típico mediante el método de deposición en baño químico y por ende generar la película de yoduro de plomo.

Tabla 2. Metodologías empleadas para obtener la formulación final

	Metodología I		metodología II	metodología III
Precursores	Nitrato de Plomo Yoduro de potasio	Acetato de Plomo Yoduro de potasio	Nitrato de Plomo Yoduro de potasio	Nitrato de Plomo Yoduro de potasio
Concentración (M)	(0.1 - 1)		(0.1 - 0.3)	(0.1 - 0.2)
Complejante	Tiourea Trietanolamina Citrato de sodio	Tiourea Trietanolamina Citrato de sodio Ureá	Citrato de amonio	Citrato de amonio Ácido acetico
Concentración (M)	(0.01-1)		(0.01 - 0.05)	(0.03 - 0,05)
Temperatura	18°C - 50°C		23°C - 35°C	25°C - 30°C
pH	(9 - 13)		(2 - 4)	(2 - 3)

Con la capa semilla obtenida en la etapa anterior se procede a obtener las películas de yoduro plomo para ello se colocaron 4 sustratos de vidrio comerciales en un vaso de precipitado de 100 ml. La deposición se realizó un tiempo de reacción de 240 min y una temperatura constante de 30°C sin agitación en la tabla 3 y en la figura 11, se pormenoriza la formulación y el esquema final, con la cual se obtuvieron las películas con la mejores cualidades superficiales (homogéneas, sin porosidad). Por ultimo las muestras fueron enjuagadas con agua destilada y posteriormente secadas a temperatura ambiente a la espera de la siguiente etapa.

Tabla 3. Formulación para la obtención de películas de yoduro de plomo

REACTIVOS	Nitrato de Plomo	Yoduro de potasio	Acido Acético	Citrato de Sodio	Agua destilada
VOLUMEN ml	5	5	1-3	1-5	60 -70
MOLARIDAD	0,5	1	0,01	0,05	-
TIEMPO (min)	200 -300				
T °C	25				

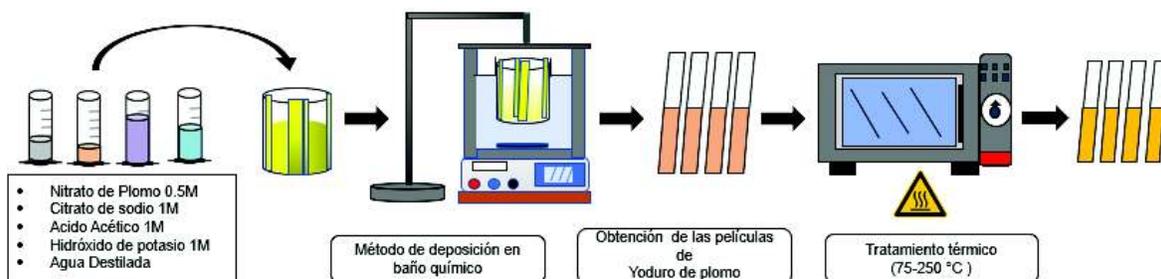


Figura 11. Esquema del proceso de obtención de las películas de yoduro de plomo PbI2

3.4 Tercera etapa

Se sometieron las películas obtenidas en la etapa anterior a tratamiento térmicos (75,100,150,200,250°C), durante 90 min, en un horno con atmosfera no controlada, con un rata de calentamiento de 5 grados por minuto y una velocidad de enfriamiento de las muestras de 3 grados por minutos al interior del horno. Evaluando la influencia de la temperatura en la inducción de asimetría, la cual genera variaciones electrónicas encaminadas a la formación de transiciones politípicas en las películas de yo

3.5 Caracterización

Análisis Termogravimétrico (ATG). La estabilidad térmica de las películas de yoduro de plomo fue analizada empleando un equipo PerkinElmer modelo 1 TGA. La medición se realizó mediante un flujo de argón a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}/\text{min}$ con un intervalo de temperatura de $0 - 900^{\circ}\text{C}$.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en ingles). los cambios de entalpía debidos a modificaciones en las propiedades químicas y físicas de un material, en función del tiempo y la temperatura, se midieron empleando un equipo PerkinElmer modelo DSC- 8500 mediante un flujo de argón a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}/\text{min}$ con un intervalo de temperatura de $0 - 400^{\circ}\text{C}$.

Microscopia RAMAN. La caracterización por Microscopia RAMAN se llevó a cabo empleando un microscopio Raman alpha300 R. Las muestras fueron caracterizadas con una potencia de laser de 10 mW de línea 532 nm en rango espectral de $50-1600 \text{ cm}^{-1}$, además se enfocó manualmente el spot deseada en campo claro, Las mediciones se llevaron a cabo con un objetivo 100x a temperatura ambiente con pasos finos de 0.47 cm^{-1}

Difracción de Rayos X (DRX). La identificación cristalina de los materiales se llevó a cabo en el en el Instituto de Energías Renovables (IER) de la UNAM en Temixco, Morelos. Utilizando un difractómetro XRD. Rigaku DMAX-2200 empleando una radiación Ka de Cu y operando a 35 kV y 25 mA. Las muestras fueron analizadas en un intervalo 10 de 70 a 100 y 0.02 por paso y una velocidad de barrido de $2^{\circ}/\text{min}$.

Caracterización Estructural y Morfológica. se estudió mediante microscopio electrónico de transmisión (MET JEOL, JEM-2010F (Tokyo, Japón). Las muestras fueron preparadas por delaminando o deprendiendo las películas de yoduro de plomo de los sustratos de vidrio. Posterior a este proceso se trituraron las películas, usando un mortero de cerámica hasta alcanzar una morfología de polvo. Este proceso se repitió cinco veces por cada muestra. Ya obtenido el material triturado éste se dispersó en alcohol isopropílico formando una suspensiones muy diluidas, posteriormente se sonicaron los nanofluidos y se tomó una alícuota que se depositó sobre las gradillas de cobre recubiertas con carbono de 300 mesh.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestran y discuten los resultados de caracterización obtenidos como evidencia en la fabricación de películas de PbI_2

4.1 Apariencia Superficial de las Películas

Una característica principal de las películas depositadas en este trabajo es que poseen una buena calidad; lo cual significa que las películas están bien adheridas al sustrato y tienen una cobertura uniforme sobre todo el sustrato como se puede observar en las fotografías de las películas tomadas al momento de salir del baño químico Figura 12.

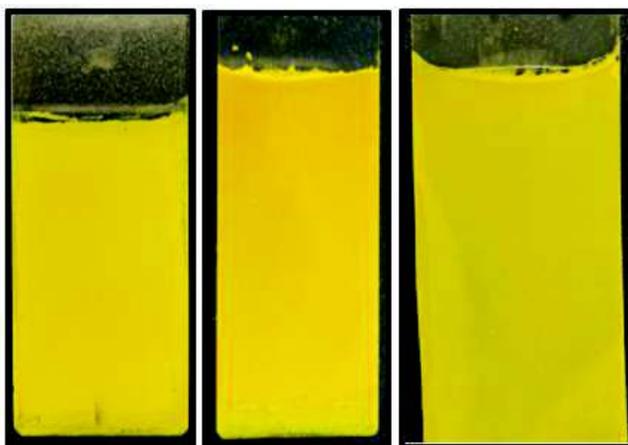


Figura 12. Fotografía de las películas de yoduro de plomo al momento de salir del proceso de síntesis

La buena calidad de las películas obtenidas en el proceso de síntesis se mantiene al realizar los tratamientos térmicos donde se observa fácilmente e incluso mediante una inspección detallada, la alta homogeneidad de las películas. No se evidencia un cambio de color con el aumento de la temperatura de tratamiento hasta los 200°C , a temperaturas superiores de tratamiento se observa un oscurecimiento de las películas como se muestra en la figura 13, lo cual podría indicar un cambio en las propiedades físicas y/o químicas, dando lugar a la formación de estructuras politípicas. Éste resultado se estudió a profundidad en los siguientes análisis. Además, estos resultados mostraron que el proceso de baño químico es una alternativa para producir películas reproducibles y de buena calidad, lo cual es de gran importancia para la ampliación del proceso. Por otro lado, es importante

tener en cuenta que la calidad de las películas no se deteriora incluso después de que las películas estén expuestas a condiciones ambientales, lo que implica que el uso de esta ruta como una alternativa favorable para la obtención de películas delgada de yoduro de plomo.

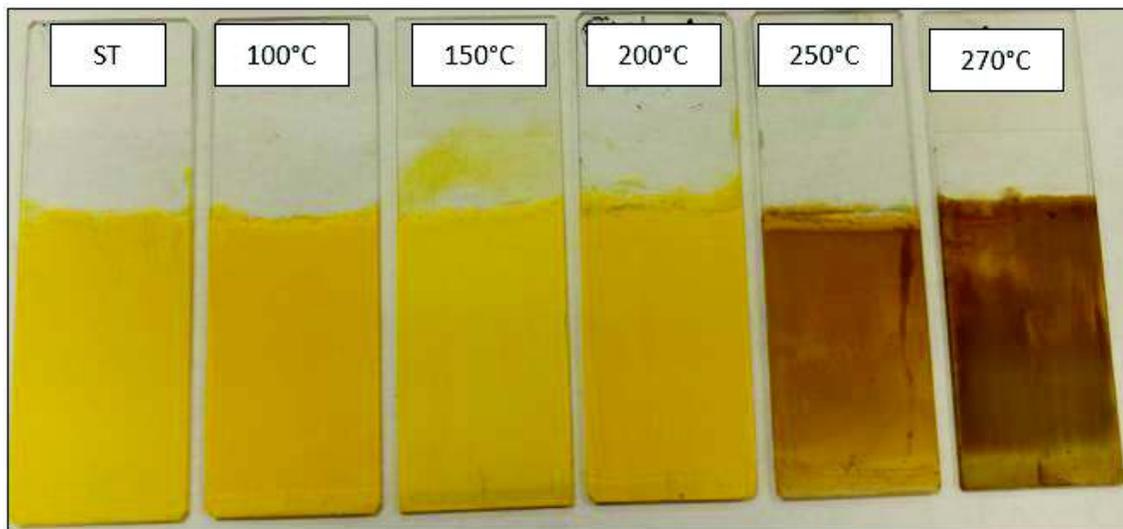


Figura 13. Fotografía de las películas de yoduro de plomo a diferentes temperaturas de tratamiento térmico

4.2 Análisis Térmico

En la figura 14b. Se estudia el comportamiento térmico mediante un análisis de termo gravimétrico ATG de las películas de PbI_2 , obtenidas mediante la técnica deposición en baño químico. El material es estable térmicamente hasta las $230^{\circ}C$ a partir de esta temperatura se presentan tres pérdidas en peso para el yoduro de plomo, las cuales se describen en la tabla 5.

Tabla 5. Etapas de degradación térmica para el yoduro de plomo sintetizado mediante la técnica DBQ

Etapas	Rango de temperaturas $^{\circ}C$	% en pérdida de peso
1	230-250	11.54
2	380-570	61.37
3	618-720	10.84

Este resultados no tienen relación con la literatura en donde se espera que el material presenta una sola pérdida gradual de peso a partir de los $400^{\circ}C$ [64]. Esta primera zona presente alrededor de

los 230°C, se le puede atribuir a compuestos de amonio los cuales se intercalaron sobre las capas de yoduro de plomo en el procesos de síntesis químico, como un sub producto de la reacción, los cuales al calentar la muestra se volatizaron generando una pérdida en peso [65]. La estabilidad térmica del recubrimiento de yoduro de plomo se estudió utilizando calorimetría diferencial de barrido DSC. La figura 15a. Muestra una transición exotérmica -endotérmica a partir de los 250°C - 270°C que podría deberse a la transformación politípicas del PbI_2 a politipos de mayor grado dando lugar a una liberación de energía en el proceso [64]. Además, este análisis nos permitió determinar la temperatura máxima para realizar los tratamiento térmicos.

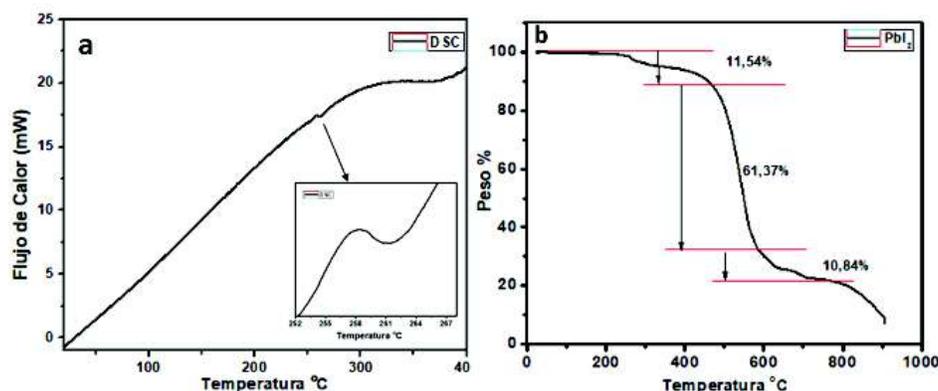


Figura 14. Análisis térmico a). Calorimetría diferencia de barrido (DSC) a los polvos de yoduro de plomo b). Termogravimetría (TGA) a los polvos de yoduro de plomo

4.3 Composición Química

Se realizó un análisis químico usando microscopia Raman para corroborar que el material sintetizado presente los modos vibracionales correspondientes al yoduro de plomo. En la figura 19a, se observan los espectros Raman de las películas de yoduro de plomo el cual es característicos para este material. Todas las gráficas son compatibles con las estructuras politípicas 2H y 4H del PbI_2 . En la tabla 5, se compara los modos vibracionales experimentales con los reportados en la literaturas [66].

Tabla 5. Comparativa entre modos experimentales con los reportados en la literatura

Modos vibracionales experimentales en Cm^{-1}	Modos vibracionales para el politipo 2H en Cm^{-1}	Modos vibracionales para el politipo 4H en Cm^{-1}
72	-	73
94	94	94
110	109	110
165	164	164

La coexistencia de estos politipos se debe a la débil fuerza de interacción entre capas adyacentes, lo que permite el apilamiento de diferentes capas. Las bandas Raman a 72, 94, 109 y 165cm^{-1} se asignaron, respectivamente, a las cuatro modos ópticos longitudinal y transversal E_2^1 , A_1^1 , A_1^2 y $2E_2^1$ [67], [68]. La banda Raman a 214cm^{-1} se ha atribuido a un sobre tono de la banda fundamental en 109cm^{-1} [62].

Se puede apreciar en la imágenes 15 a y b, como hasta la temperatura de tratamiento de 200C se genera un comportamiento similar en los modos vibracionales del material, siendo ésta una temperatura de inflexión, debido que a temperaturas superiores se observa modos vibraciones anchos y poco definidos, característico de estructuras que presentan diferentes modos de vibración o de materiales con un comportamiento amorfo como se observa en la figura 15c. Adoptado la primera posibilidad este resultado concuerda con lo esperado, a estas temperaturas de tratamiento térmico se genera un mayor rompimiento de los enlaces débiles de las capas de apilamiento lo cual da lugar a la movilidad de las capas de yoduro de plomo en busca de una conformación politipicas superior más estable, ya que el tiempo de residencia del tratamiento fue muy corto, este no dio lugar a una conversión total de las estructuras [63,64].

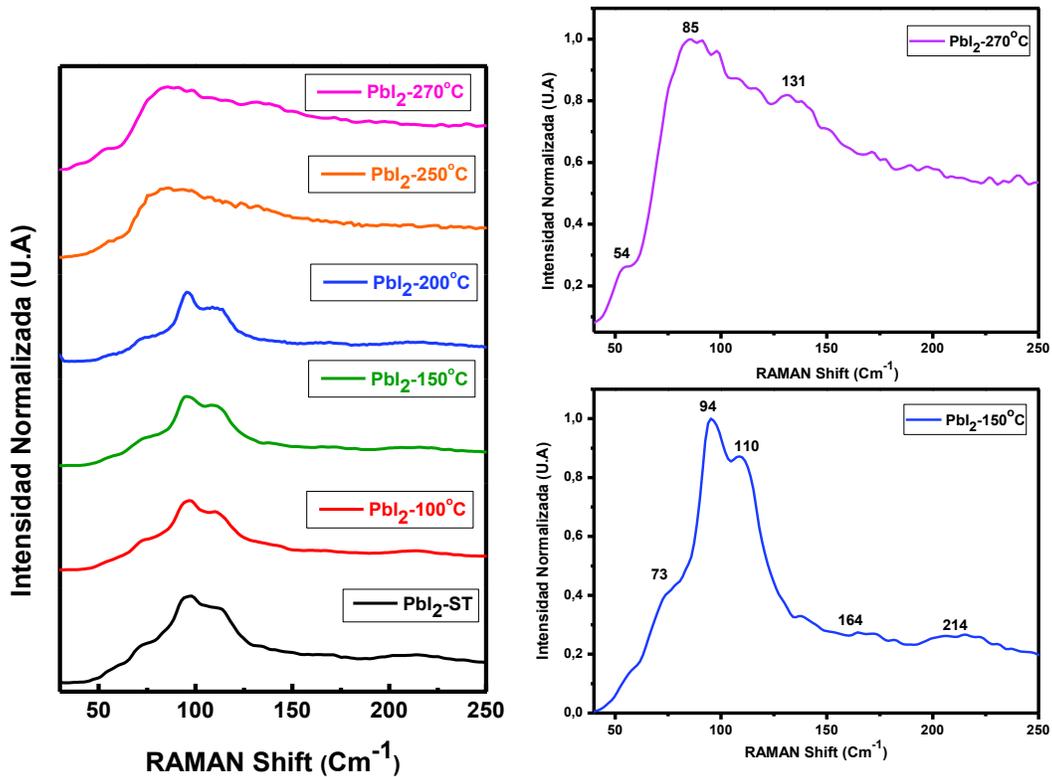


Figura 15 a). Espectro Raman de las películas de yoduro de plomo PbI_2 con y sin tratamiento térmico a diferentes temperaturas. b) Modos vibracionales característico para las películas de yoduro de plomo sin tratamiento térmico y con tratamiento hasta $200^\circ C$. c) modos vibracionales atípicos para las películas con tratamiento térmico a $250^\circ C$ y $270^\circ C$

Un resultado que corrobora la hipótesis planteada sobre el rompimiento de los enlaces de las capas de apilamiento del material y el análisis planteado anteriormente es el aumento en la intensidad Raman del politipo 4H, el cual aumenta con forme aumenta la temperatura del tratamiento térmico hasta la temperatura de $200^\circ C$. Mediante un proceso de deconvolución a cada uno de los espectros obtenidos, podemos interpretar cada una de las señales que conforman los modos vibracionales del material, tal como se describe en la figura 16a. De esta manera se puede determinar el cambio en la intensidad de dispersión Raman para cada una de las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas como se puede observar en la figura 16b. Por lo tanto, un aumento en la temperatura de tratamiento térmico permite una transición politípicas de orden superior debido al rompimiento de los enlaces débiles de las caspas de apilamiento y el reacomodo posterior de estos en una conformación más estable [65,69].

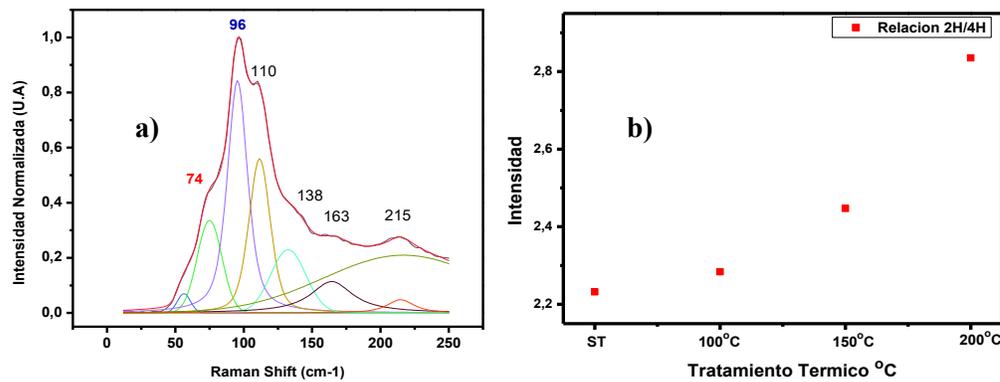


Figura 16 a). Deconvolución de los espectro Raman de las películas de yoduro de plomo PbI₂
 b). Aumento en la intensidad del politipo 4H al aumentar la temperatura de tratamiento térmico.

Vale la pena señalar que en este estudio no se detectaron modos vibraciones correspondientes a la presencia de alguno de los precursores usado en el proceso de síntesis de la película lo cual demuestra la alta eficiencia del método de depósito en baño químico en la obtención de película de alta pureza y calidad. La no detección de modos vibracionales correspondientes a politipos de orden superior se puede atribuir a un tiempo insuficiente de tratamiento térmico, lo cual evitó una conversión completa de los politipos de bajo número a los de orden superior[69]. Además, los modos vibracionales de una gran variedad de los politipos de yoduro de plomo se encuentran en longitudes de onda similar, por esta razón al no presentarse una conversión total de las películas. La señal de algunos modos vibraciones se encuentran en convolución en la señal de los modos vibracionales de los politipos más abundantes[70].

4.4 Propiedades ópticas de las películas delgadas de PbI₂

Los espectros UV-Vis obtenidos para las películas de yoduro de plomo se muestran en la Figura 17. Se tomaron implementando el modelo de reflectancia difusa, esto debido al espesor obtenido de 5.2 μm, para las muestras con y sin tratamiento térmico, lo cual dificulta la implementación del método de reflectancia especular.

Los espectros obtenidos se caracterizan por tener un rango de absorción en la región visible del espectro electromagnético. Independientemente del tratamiento térmico empleado, todos los espectros muestran un onset (inicio de absorción) en torno a 530 nm. Como es de esperar, al utilizar la misma composición de yoduro de plomo[71]. Los espectros de reflectancia muestran una tendencia para las películas tratadas térmicamente hasta los 150°C, siendo esta una temperatura de inflexión, para tratamiento superiores a esta temperatura las muestras disminuyen la reflectancia[72]. Este comportamiento se le puede atribuir a una mayor orientación de los cristales

debido a una mayor temperatura de tratamiento térmico provocando de esta manera un descenso de la reflectancia del material [73]. Otra posibilidad que se plantea en la literatura es la relación que tienen las impurezas y la temperatura con la transformación politípicas de orden superior del yoduro de plomo, este comportamiento se puede explicar debido a la forma de apilamiento en capas tipo sándwich del PbI_2 , la densidad electrónica al interior de cada una de las capas son muy altas generando de esta manera enlaces mayoritariamente covalente, pero la densidad electrónica entre las capas sándwiches adyacentes son bajas generando de esta manera enlaces débiles del tipo van der Waals. Salze y col. [74] han mostrado que hay un aumento en el valor C , es decir, la periodicidad de las capas de yodo a lo largo del eje C con el aumento de la temperatura, lo que implica el debilitamiento del enlace $I-I$, Estas capas son propensas a la traslación / rotación debido a la unión débil y son responsables de la formación de politipos y cambios de fase complicados entre diferentes politipos [73], [75]. Como se dijo anteriormente la generación de un mayor número de estructuras politípicas a expensas de un aumento de la temperatura podría tener influencia en la reflectancia del material [76].

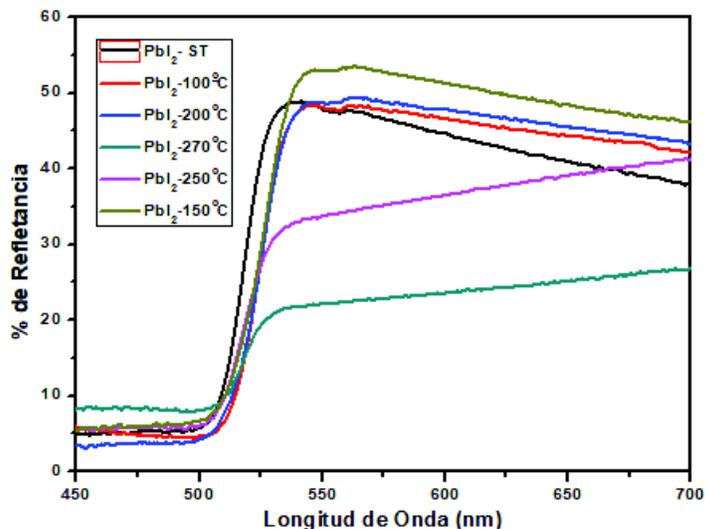


Figura 17. Propiedades ópticas de películas de yoduro de plomo PbI_2 a diferentes temperatura de tratamiento térmico.

La brecha de energía (E_g) es una característica importante de los semiconductores que determina la posibilidad ser usados en aplicaciones optoelectrónicas [77]. La espectroscopia de absorción UV-Vis se utiliza con frecuencia para caracterizar las propiedades optoelectrónicas películas delgadas de semiconductores [78]. Debido a la baja dispersión en las películas sólidas, es fácil extraer los valores de E_g de sus espectros de absorción conociendo su espesor. Sin embargo, en las muestras

gruesas o películas de alto espesor se tienen dos alternativas. Dispersando la muestra en medios líquidos como agua, etanol o metanol. Si el tamaño de partícula de la muestra no es lo suficientemente pequeño, se precipita y el espectro de absorción es difícil de interpretar. La otra alternativa es evitar estas complicaciones, mediante la implementación de la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), mediante el modelo propuesto por Kubelka y Munk [79]. el cual describe la disminución de la intensidad de la radiación debido a la dispersión y absorción. Si se considera que el espesor de la capa de una muestra sólida es infinito o bien un sólido completamente opaco, se cumple que

$$FKM = F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (\text{Ec.1})$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\infty}(\text{muestra})}{R_{\infty}(\text{estandar})} \quad (\text{Ec.2})$$

Donde $F(R_{\infty})$ es una función de remisión por lo que FKM es conocida como la función de remisión de Kubelka-Munk, R_{∞} es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa y k y s son las constantes de absorción y dispersión, respectivamente. Para muestras ópticamente gruesas esta función de la reflectancia difusa tiene una dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material. Es posible calcular la función Kubelka-Munk a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa y permite determinar el valor de la banda prohibida o band gap de una muestra, mediante la ecuación 3 considerando que la dispersión es homogénea se cumple lo siguiente:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (\text{Ec.3})$$

La representación gráfica de (R_{∞}) versus la energía del fotón $(h\nu)$ permite obtener el valor del ancho de banda prohibida, mediante la comparación de la ecuación 3 con la ecuación de la línea recta, al realizar una regresión lineal de la parte más recta de la curva obtenida y extrapolando la recta asumiendo que $(R_{\infty}) = 0$ se encuentra la intersección con el eje de las abscisas $(h\nu)$, que corresponde al valor del ancho de banda prohibida (E_g) [79], [80]

En la figura 18, se puede observar el cálculo del ancho de banda prohibida para las películas de yoduro de plomo. Se observa que independiente del tratamiento térmico las películas presentan un ancho de banda prohibida alrededor de los 2.4 eV, resultado se encuentra en concordancia con lo reportado en la bibliografía[71]. La no generación de un E_g o la no evidencia de un corrimiento de este activado por los tratamientos térmicos realizados certifica la no intercalación de elementos o

compuestos en las capas de yoduro de plomo. resultado que corrobora el análisis realizado anteriormente mediante microscopia RAMAN.

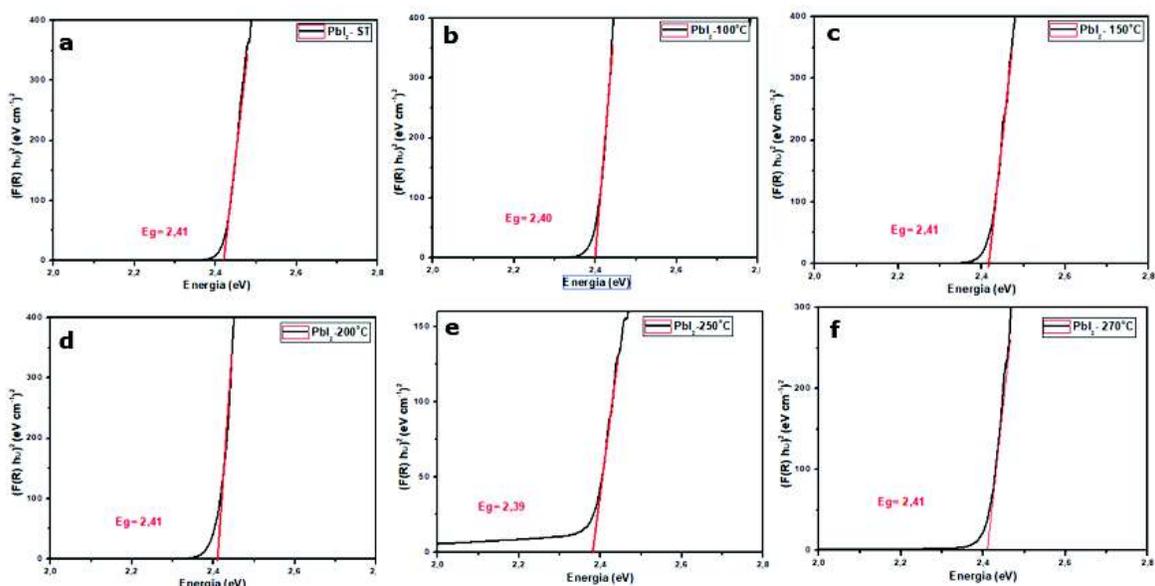


Figura 18. Estimación del intervalo de banda de energía óptica directa para las películas de yoduro de plomo. (a) PbI_2 sin tratamiento térmico. (b) PbI_2 con tratamiento térmico a 100°C . (c) PbI_2 con tratamiento térmico a 150°C . (d) PbI_2 con tratamiento térmico a 200°C . (e) PbI_2 con tratamiento térmico a 250°C . (f) PbI_2 con tratamiento térmico a 270°C

4.5 Caracterización estructural

Mediante la implementación de la técnica de difracción de rayos X se logró confirmar la cristalinidad de los sistemas obtenidos. En la Figura 19, se observan, los patrones de difracción para las películas sin tratamiento y tratadas térmicamente, los cuales coinciden con reflexiones características del yoduro de plomo hexagonal del politipo 2H, con alternancia de algunos picos correspondientes a la formación politípica hexagonal 4H de acuerdo con la carta JCPDS 00-007-0235 y JCPDS 01-073-1751 respectivamente. Resultado que coincide con lo reportado en la teoría, al tratarse de un proceso de síntesis a baja temperatura se establece que los politipos más estables que se pueden obtener son el 2H y 4H [81], [82]. Como se dijo anteriormente la no transformación o inducción a politipos superiores con un aumento de la temperatura se podría deber a la falta de tiempo en el tratamiento térmico lo cual no promovió una cinética de transformación completa de las muestras[83]. Esta teoría se reafirma al tener la presencia del politipo estable 4H, en las películas tratadas térmicamente, debido a que esta estructura es la más cercana a la estructura cristalina estable a alta temperatura 12R. En el sentido de la celda unitaria del politipo 12R en realidad consta de 3 celdas unitarias de 4H giradas 60° en sucesión (la secuencia de Zhdanov de 4H y 12R es ABCB

... y ABCB / CABA / BCAC / ... respectivamente)[84]. en otras palabras, la cinética de crecimiento de la técnica de síntesis conduce a un crecimiento irregular y producción de dislocaciones, que a su vez dan lugar a centros de nucleación para crecimiento posterior del politipo 4H y no de estructuras politipicas de ordenamiento superior[73].

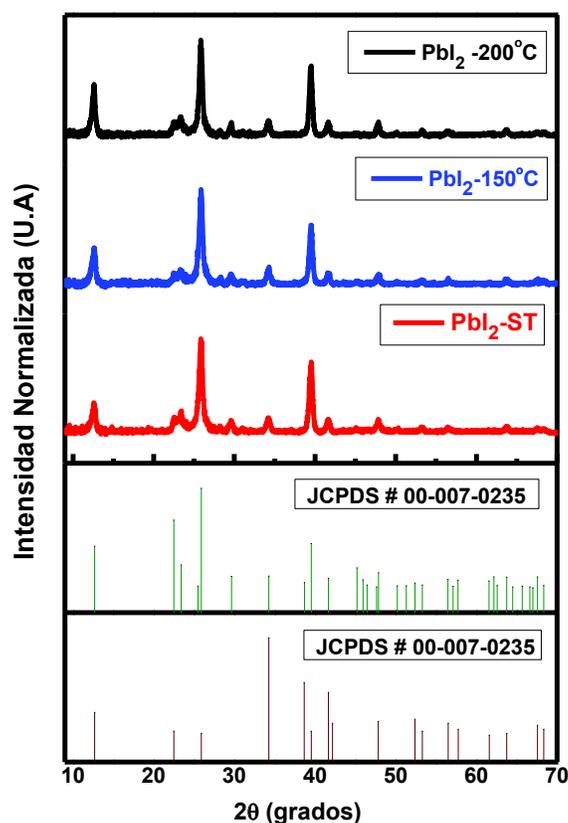


Figura 19. Patrones DRX para las películas de yoduro de plomo sin tratamiento térmico y con tratamiento a 150 °C y 250 °C a la carta cristalográfica JCPDS #00-007-0235 y a la carta cristalográfica JCPDS # 01-073

Para determinar la contribución en porcentaje de los politipos, en las muestras de yoduro de plomo con y sin tratamiento térmico, se implementó un análisis microestructural basado en los difractogramas obtenidos para cada temperatura de tratamiento térmico. Mediante una simulación estadísticas de la aportación de cada fase sobre el difractograma obtenido, usando el software full Prof Suite. Los resultados se describen en la Tabla 6. Donde se observa que a medida que aumenta la temperatura tratamiento térmico la contribución de la estructura politipicas al volumen total de la muestra aumenta. Este resultado corrobora el análisis realizado anteriormente y demuestra de forma cuantitativa el efecto de la temperatura sobre las películas de yoduro de plomo.

Tabla 6. Contribución en porcentaje de los politipos en las muestras de yoduro de plomo

Tratamiento Térmico	ST	150°C	200°C
Politipo 2H	38.08	35.12	30.29
Politipo 4H	61.92	64.88	69.71

4.6 Caracterización Morfológica

Mediante la técnica microscopía electrónica de transmisión (MET), se realizó un análisis morfológico a las películas de yoduro de plomo, esto con el objetivo de conocer la forma, tamaño y dispersión de los muestras obtenidas y determinar como la temperatura tratamiento térmico puede influenciar cambios morfológico y estructurales en éstas. Como se observa en la figura 20, al aumentar la temperatura de tratamiento se genera una mayor cristalinidad del material, generando una estructura más definida con menor dispersión, un tamaño de partícula homogéneo y simétrico. Resultado que está en concordancia con lo reportado en la literatura, donde este comportamiento se debe principalmente al deslizamiento de las capas de yoduro de plomo, generado por una pérdida gradual de las interacciones débiles y permitiendo de esta manera la generación u homogenización estructural y composicional del material[52], [85]. Otro resultado que avala el análisis anterior es realizado a partir de las micrografías de alta resolución, mediante la cual se determinó el patrón de difracción de electrones, se puede observar como las películas con tratamiento térmico a temperatura de 200°C y 270°C, presentan un patrón de difracción de una mayor cristalinidad, evidencia y corrobora el efecto de la temperatura sobre las películas de yoduro de plomo.

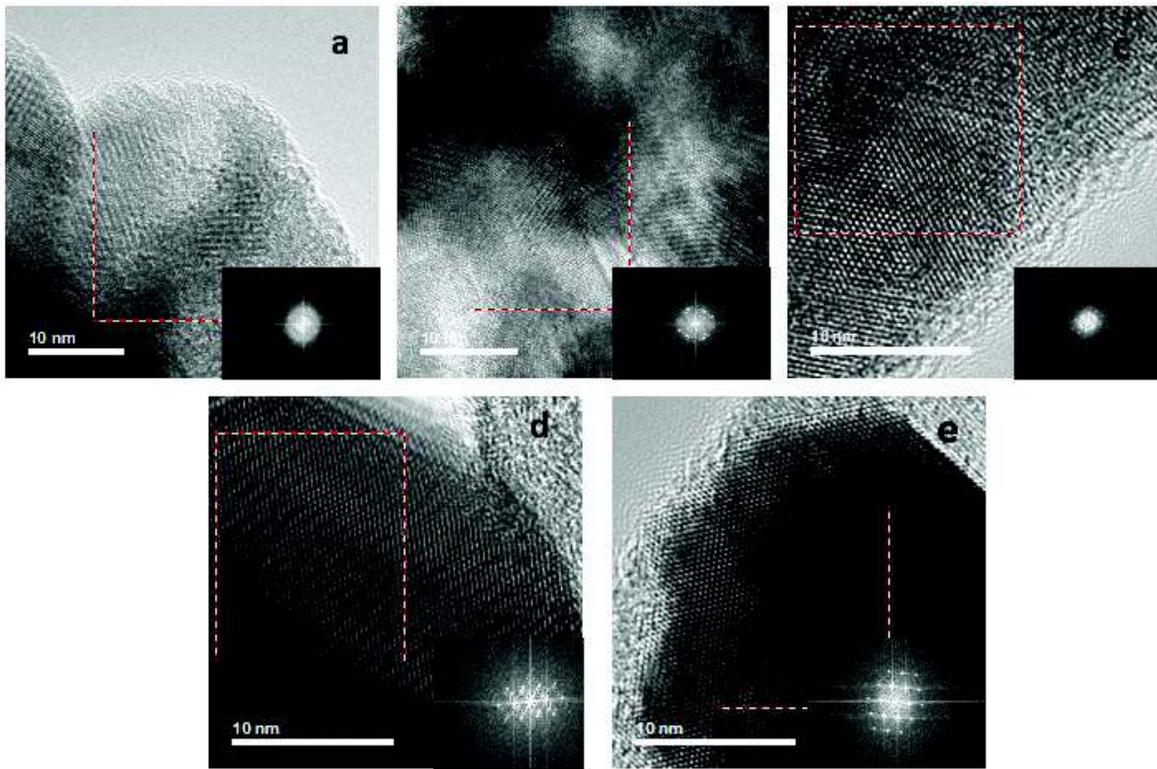


Figura 20. Imágenes TEM de las películas de yoduro de plomo sin tratamiento térmico a) ST y con tratamiento b)100°C c) 150°C d) 200°C e) 270 °C

4.7 Mecanismo propuesto para la obtención de las películas de PbI_2

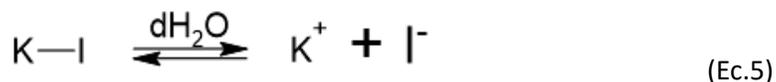
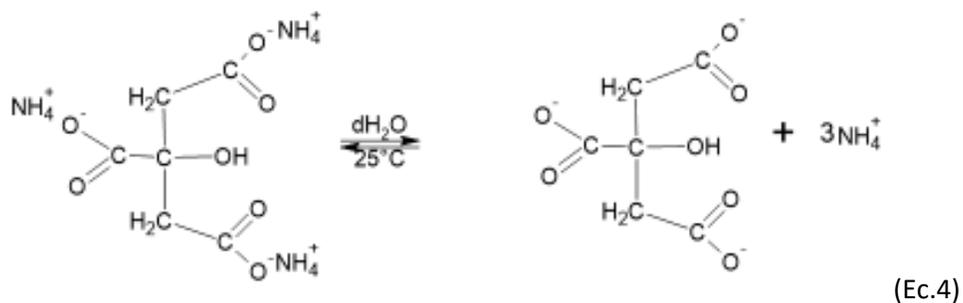
A continuación, se muestra una propuesta y la descripción del mecanismo de reacción para la obtención de las películas de yoduro de plomo, mediante cuatro etapas las cuales son: Incubación, nucleación, crecimiento y terminación.

4.1.1 Incubación o equilibrio de especies

En esta etapa las especies químicas se ponen en contacto por primera vez y éstas encuentran en equilibrio químico dentro la solución acuosa. Esto es debido a

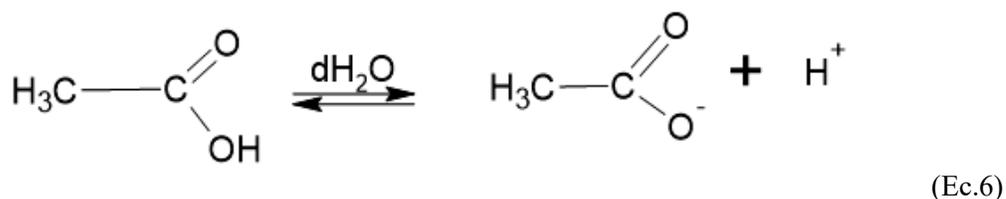
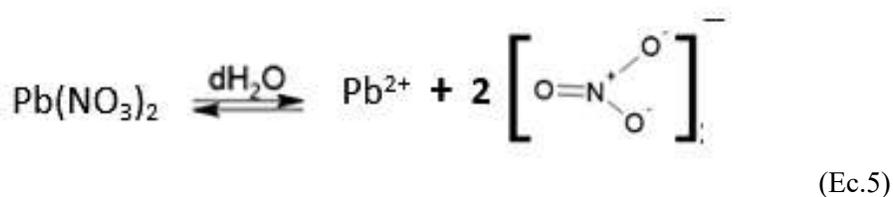
- **Disociación de los precursores en el medio acuoso**

Disociación del citrato de amonio y del yoduro de potasio en presencia de agua destilada (dH_2O)

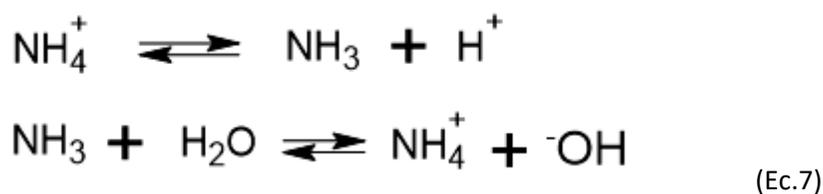


En esta etapa se agregan 56 ml de agua destilada (dH₂O), con el objetivo de obtener una disolución más diluida y una menor concentración de los precursores.

Se agregaron los precursores de nitrato de plomo y ácido cítrico en el reactor.



La presencia del ácido acético es fundamental para que se pueda generar películas delgadas de yoduro de plomo, debido a que su objetivo en la reacción es mantener el potencial hidrógeno, que en esta etapa se encuentra a un pH 3. Sin la presencia de este reactivo, la reacción tiene a trabajar a pH mayores, debido a la reacción producida en ion amonio y el agua que producen una gran cantidad de hidróxido (Ec. 5), limitando de esta manera la formación de las películas.



4.7.2 Etapa de Nucleación

En esta etapa se busca la generación de centros de nucleación en el sustrato de vidrio, para mejorar la adherencia se decidió realizar una capa semilla delgada de óxido de estaño, a partir de una disolución acuosa de cloruro de estaño (Ec.6). El uso de estaño como elemento para la formación de una capa de semilla o capa de generación de centros de nucleación, es debido a la capacidad de este material para hidrolizarse en soluciones acuosas. Los hidróxidos de estaño son muy estables y son los encargados de romper el enlace oxígeno silicio para posteriormente perder el hidrógeno presente y generar una capa homogénea y compacta de óxido de estaño sobre la superficie del sustrato. En la figura 21, podemos observar esquemáticamente este proceso.

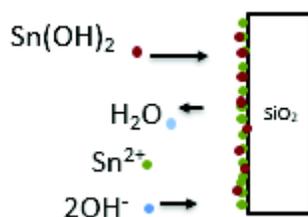
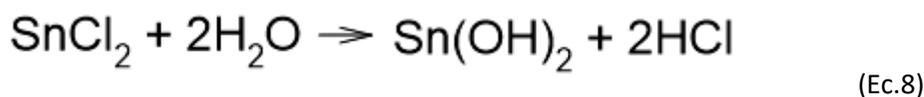
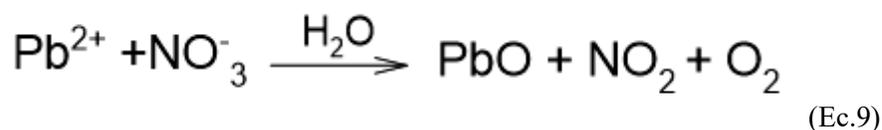


Figura 21. Proceso de generación capa semilla de SnO₂

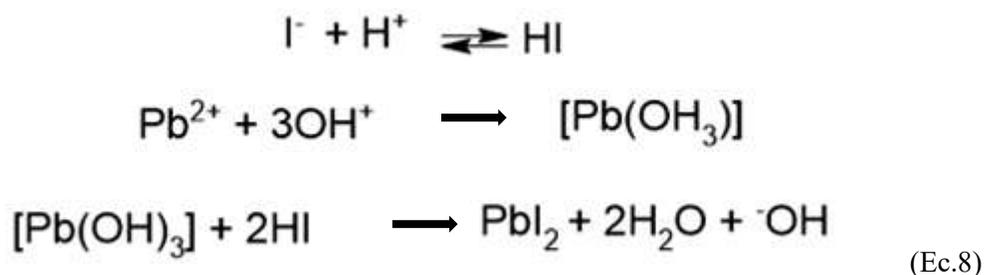
Generada la capa de óxido de estaño se procede a continuar con el depósito de las películas de yoduro de plomo. En la etapa de nucleación toma un papel preponderante la capa semilla obtenida en el proceso anterior, esto es debido a la afinidad estructural y química entre el plomo y el estaño. El nitrato de plomo en presencia de agua forma óxido de plomo (Ec.7), siendo estas partículas las que se depositan formando los núcleos para el crecimiento de la película delgada de yoduro de plomo [86].



4.7.3 Etapa de Crecimiento

En esta etapa el yoduro reacciona con los protones de la solución para dar lugar a la formación de ácido yodhídrico. Por otro lado, el óxido de plomo interacciona con las moléculas de agua en la

solución para formar hidróxido de plomo que da lugar a la formación de yoduro de plomo el cual se va depositando en formas de capas.



4.7.4 Etapa de Finalización

Cuando se empieza a formar una capa polvosa sobre el sustrato, significa que la reacción ya terminó. En la figura 22, se pueden apreciar las etapas experimentales del mecanismo de reacción.

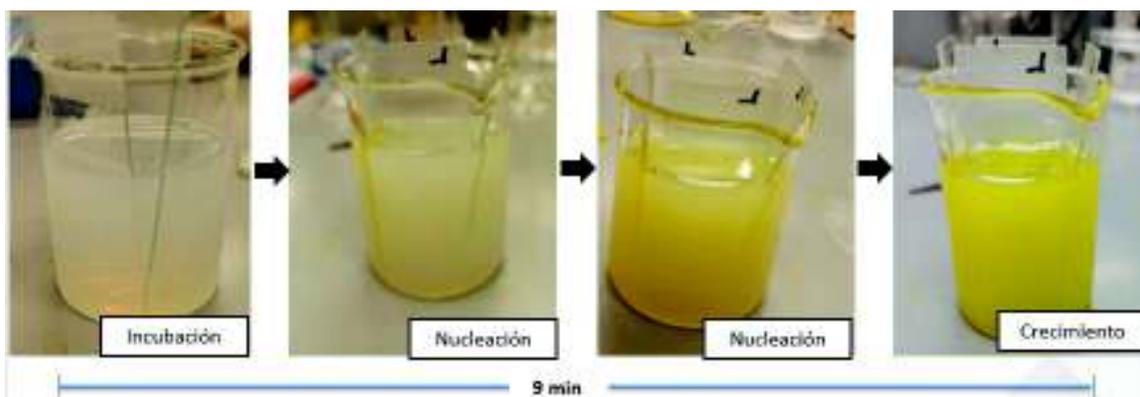


Figura 22. Representación esquemática de las etapas en el proceso de deposición en baño químico

Con el desarrollo de esta investigación, se logró la obtención de películas de yoduro de plomo, mediante el método de deposición en baño químico (DBQ). Por otro lado, se determinó el efecto de la temperatura de tratamiento térmico tiene un efecto directo en la inducción de estructuras politípicas del material. Además, se logró establecer el impacto de estas estructuras en las propiedades química, estructurales y ópticas del material, finalmente la implementación de un nuevo mecanismo para la síntesis de películas de yoduro de plomo como una alternativa económica para el desarrollo de este material. Todos los resultados mostrados en la sección anterior se pueden resumir en las siguientes conclusiones.

5. CONCLUSIONES

- Se logró implementar el método de deposición en baño químico DBQ, como un método novedoso para obtener películas de yoduro de plomo (PbI_2) bien adheridas al sustrato, homogéneas y uniformes. Este método es simple, de bajo costo, reproducible.
- Se ha comprobado que es imprescindible, como paso previo a la síntesis de películas de yoduro de plomo, la preparación de los sustratos y la implementación de una capa semilla, mediante la implementación de estos pasos previos se ha logrado obtener películas homogéneas y compactas.
- Se ha comprobado que la temperatura puede promover cambios estructurales y politípicas en las películas de yoduro de plomo, se debería realizar tratamientos térmicos de mayor duraciones con el objetivo de obtener un transformación total.
- En cuanto a la estructura politípicas obtenidas en las películas con y sin tratamiento térmico, se concluye a partir de los resultados de difracción de rayos x y microcopia electrónica de barrido que la estructura preferencial obtenida es la hexagonal específicamente las estructuras politípicas 2H y 4H, con una tendencia marcada a una transformación politípica a la estructura 4H al aumentar la temperatura de tratamiento térmico.
- Se logro establecer mediante microscopia RAMAN, la alta calidad y pureza de las muestras obtenidas, no se evidencia la intercalación de moléculas o átomos en las capas de yoduro de plomo, mostrando los modos vibracionales característicos para este material, para las películas con y sin tratamiento térmico.
- Al someter las películas a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas no se observa un cambio en el ancho de bando prohibida del material, lo cual esta acorde a la literatura y demuestra la alta pureza de las muestras obteniendo un ancho de banda de 2.4 eV. Resultado característico para el yoduro de plomo.

6. PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos en esta investigación, se pueden plantear algunas recomendaciones para trabajo futuro, tales como brindar un tratamiento térmico con una mayor duración para inducir una transformación politípica de mayor grado en el material. A futuro es deseable implementar estas películas como precursor en la síntesis de celdas solares de tercera generación de perovskita.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Mönch, “Electronic properties of semiconductor interfaces,” in *Springer Handbooks*, 2017.
- [2] L. J. Brillson, “The structure and properties of metal-semiconductor interfaces,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 2, no. 2, 1982.
- [3] C. Borghesi, E. Radicchi, L. Belpassi, D. Meggiolaro, F. De Angelis, and F. Nunzi, “The nature of the lead-iodine bond in PbI₂: A case study for the modelling of lead halide perovskites,” *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1164, 2019.
- [4] J. Song *et al.*, “Theoretical study on defect properties of two-dimensional multilayer Ruddlesden-Popper lead iodine perovskite,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 194, 2021.
- [5] K. Matsuishi, T. Ishihara, S. Onari, Y. H. Chang, and C. H. Park, “Optical properties and structural phase transitions of lead-halide based inorganic-organic 3D and 2D perovskite semiconductors under high pressure,” in *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 2004, vol. 241, no. 14.
- [6] V. M. Koshkin, G. I. Gurina, and K. V. Savchenko, “Photolysis of PbI₂ intercalation phases,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 64, no. 3, 1992.
- [7] D. M. Hoat, T. V. Vu, M. M. Obeid, and H. R. Jappor, “Assessing optoelectronic properties of PbI₂ monolayer under uniaxial strain from first principles calculations,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 130, 2019.
- [8] X. H. Zhu, Z. R. Wei, Y. R. Jin, and A. P. Xiang, “Growth and characterization of a PbI₂ single crystal used for gamma ray detectors,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 42, no. 5, 2007.
- [9] R. A. Ismail, A. M. Mousa, and M. H. Amin, “Synthesis of hybrid Au@PbI₂ core-shell nanoparticles by pulsed laser ablation in ethanol,” *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 11, 2018.
- [10] X. Wu, M. T. Trinh, and X. Y. Zhu, “Excitonic Many-Body Interactions in Two-Dimensional Lead Iodide Perovskite Quantum Wells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 26, 2015.
- [11] M. Zhong *et al.*, “Large-scale 2D PbI₂ monolayers: Experimental realization and their indirect band-gap related properties,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 11, 2017.
- [12] B. Peng *et al.*, “High thermoelectric efficiency in monolayer PbI₂ from 300 K to 900 K,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 6, no. 4, 2019.
- [13] H. J. Jung, C. C. Stompus, M. G. Kanatzidis, and V. P. Dravid, “Self-Passivation of 2D Ruddlesden-Popper Perovskite by Polytypic Surface PbI₂ Encapsulation,” *Nano Lett.*, vol. 19, no. 9, 2019.
- [14] M. Soudmand and S. Habibi, “Influence of doping on the surface feature and formation of PbI₂ polytypes,” in *Surface and Interface Analysis*, 2004, vol. 36, no. 8.
- [15] M. H. Cohen, “Review of the theory of amorphous semiconductors,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 4, no. C, 1970.
- [16] F. Oba and Y. Kumagai, “Design and exploration of semiconductors from first principles: A review of recent advances,” *Applied Physics Express*, vol. 11, no. 6, 2018.
- [17] H. F. Haneef, A. M. Zeidell, and O. D. Jurchescu, “Charge carrier traps in organic semiconductors: A review on the underlying physics and impact on electronic devices,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 3, 2020.
- [18] Y. Kobayashi, “Pure organic conductors based on protonic-defect induction: From semiconductors to organic metals,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 91, no. 3, 2018.
- [19] N. D. Treat *et al.*, “Erratum: Interdiffusion of PCBM and P3HT reveals miscibility in a photovoltaically active blend (Advanced Energy Materials (2010) 1 (82)),” *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 2, 2011.
- [20] D. Lu *et al.*, “Transient Light-Emitting Diodes Constructed from Semiconductors and Transparent Conductors that Biodegrade Under Physiological Conditions,” *Adv. Mater.*,

- vol. 31, no. 42, 2019.
- [21] H. Ma, C. L. Yang, M. S. Wang, and X. G. Ma, “AgKTe: An intrinsic semiconductor material with high thermoelectric properties at room temperature,” *J. Alloys Compd.*, vol. 739, 2018.
- [22] J. T. Longo, D. T. Cheung, A. M. Andrews, C. C. Wang, and J. M. Tracy, “Infrared focal planes in intrinsic semiconductors,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 25, no. 2, 1978.
- [23] Y. Z. Hu, M. Lindberg, and S. W. Koch, “Theory of optically excited intrinsic semiconductor quantum dots,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 3, 1990.
- [24] K. Miyata, D. L. Dreifus, and K. Kobashi, “Metal-intrinsic semiconductor-semiconductor structures using polycrystalline diamond films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 4, 1992.
- [25] C. Persson, Y.-J. Zhao, S. Lany, and A. Zunger, “ n -type doping of CuIn_2Se_3 and CuGa_2Se_3 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 3, 2005.
- [26] R. E. Burgess, “The statistics of charge carrier fluctuations in semiconductors,” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 69, no. 10, 1956.
- [27] L. Gu *et al.*, “Band-gap measurements of direct and indirect semiconductors using monochromated electrons,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 19, 2007.
- [28] F. Adduci, I. M. Catalano, A. Cingolani, and A. Minafra, “Direct and indirect two-photon processes in layered semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 2, 1977.
- [29] K. T. Butler, S. McKechnie, P. Azarhoosh, M. Van Schilfgaarde, D. O. Scanlon, and A. Walsh, “Quasi-particle electronic band structure and alignment of the V-VI-VII semiconductors SbSI, SbSBr, and SbSeI for solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 11, 2016.
- [30] D. Lundqvist, K. J. Björqvist, and S. Häggroth, “On the Crystal Structure of Silicon Carbide and its Content of Impurities,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 2, 1948.
- [31] G. C. Trigunayat and G. K. Chadha, “Progress in the study of polytypism in crystals (I),” *physica status solidi (a)*, vol. 4, no. 1. 1971.
- [32] M. J. B. Gabrielle E. Hamburger, “The structure of tourmaline,” vol. 33, pp. 532–540, 1948.
- [33] A. R. Verma, P. Krishna, and H. M. Otte, “Polymorphism and Polytypism in Crystals,” *Phys. Today*, vol. 20, no. 3, 1967.
- [34] G. M. Kuz'micheva, I. A. Kaurova, V. B. Rybakov, and V. V. Podbel'skiy, “Crystallochemical design of huntite-family compounds,” *Crystals*, vol. 9, no. 2. 2019.
- [35] M. Ross, H. Takeda, and D. R. Wones, “Mica polytypes: Systematic description and identification,” *Science (80-)*, vol. 151, no. 3707, 1966.
- [36] D. Pandey and P. Krishna, “On the spiral growth of polytype structures in SiC from a faulted matrix I. Polytypes based on the 6H structure,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 20, no. C, 1975.
- [37] G. J. Russell, “Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures,” *Prog. Cryst. Growth Charact.*, vol. 3, no. 2–3, 1980.
- [38] R. S. Mitchell, “Polytypism of Cadmium Iodide and its Relationship to Screw Dislocations: I. Cadmium Iodide Polytypes I,” *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.*, vol. 108, no. 3–4, 1956.
- [39] A. I. Gorshkov, V. A. Drits, and G. V. Sokolova, “Electron Microdiffraction Study of the Superperiodicity of Mixed-Layer Structures,” *Int. Geol. Rev.*, vol. 18, no. 5, 1976.
- [40] M. Inoue *et al.*, “Reliable image processing that can extract an atomically-resolved line shape of partial dislocations in semiconductors from plan-view high-resolution electron microscopic images,” *Ultramicroscopy*, vol. 75, no. 1, 1998.
- [41] A. Baronnet, “Some aspects of polytypism in crystals,” *Prog. Cryst. Growth Charact.*, vol. 1, no. 2, 1978.

- [42] N. Daneu and A. Recnik, "The atomic-scale aspects of twinning and polytypism in minerals," *Acta Mineral.*, vol. 7, no. April 2012, 2012.
- [43] E. J. W. W., "(A. R.) Verma and (P.) Krishna. Polymorphism and Polytypism in Crystals. New York (Wiley), 1966. xix+341 pp. Price: 96s.," *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.*, vol. 36, no. 277, pp. 148–149, 1967.
- [44] L. S. Ramsdell and J. A. Kohn, "Developments in silicon carbide research," *Acta Crystallogr.*, vol. 5, no. 2, 1952.
- [45] E. Flahaut *et al.*, "Crystallization of 2H and 4H PbI₂ in carbon nanotubes of varying diameters and morphologies," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 8, 2006.
- [46] R. Prasad and O. N. Srivastava, "Structural transformation in lead iodide crystals," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 30, no. 7, 1974.
- [47] T. Minagawa, "Common polytypes of PbI₂ at low and high temperatures and the 2H–12R transformation," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 31, no. 6, 1975.
- [48] R. A. Zingaro and D. O. Skovlin, "Chemical Deposition of Thin Films of Lead Selenide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 111, no. 1, 1964.
- [49] K. M. Gadave, S. A. Jodgudri, and C. D. Lokhande, "Chemical deposition of PbS from an acidic bath," *Thin Solid Films*, vol. 245, no. 1–2, 1994.
- [50] J. F. Condeles, T. M. Martins, T. C. Dos Santos, C. A. Brunello, M. Mulato, and J. M. Rosolen, "Fabrication and characterization of thin films of PbI₂ for medical imaging," in *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, vol. 338–340, no. 1 SPEC. ISS.
- [51] "Development of Sputter Processed Perovskite Films Toward Tandem Solar Cells," *ECS Meet. Abstr.*, 2017.
- [52] Y. Wang, L. Gan, J. Chen, R. Yang, and T. Zhai, "Achieving highly uniform two-dimensional PbI₂ flakes for photodetectors via space confined physical vapor deposition," *Sci. Bull.*, vol. 62, no. 24, 2017.
- [53] L. A. Frolova *et al.*, "Highly efficient all-inorganic planar heterojunction perovskite solar cells produced by thermal coevaporation of CsI and PbI₂," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 1, 2017.
- [54] H. Algarni, A. E. Al-Salami, A. A. Alshahrani, T. F. Alhuwaymel, and A. Al-Mogeeth, "A noticeable effect of thickness on third order nonlinear properties of CBD grown CdS thin films investigated by Z-scan measurements," *Optik (Stuttg.)*, vol. 181, 2019.
- [55] H. Manis-Levy *et al.*, "The role of CdS doping in improving SWIR photovoltaic and photoconductive responses in solution grown CdS/PbS heterojunctions," *Nanotechnology*, vol. 31, no. 25, 2020.
- [56] H. N. Acharya and H. N. Bose, "A Chemical Method of Preparing Photoconducting Lead Sulphide Films," *Phys. status solidi*, vol. 6, no. 1, 1971.
- [57] N. B. Kotadiya, A. J. Kothari, D. Tiwari, and T. K. Chaudhuri, "Photoconducting nanocrystalline lead sulphide thin films obtained by chemical bath deposition," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 108, no. 4, 2012.
- [58] K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya, and A. P. Thakoor, "CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION OF INORGANIC FILMS.," *Phys. Thin Film. Adv. Res. Dev.*, vol. 12, 1982.
- [59] J. Hernández-Borja, Y. V. Vorobiev, and R. Ramírez-Bon, "Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 7, 2011.
- [60] W. J. Danaher, L. E. Lyons, and G. C. Morris, "Some properties of thin films of chemically deposited cadmium sulphide," *Sol. Energy Mater.*, vol. 12, no. 2, 1985.
- [61] H. G. M. Edwards, "Raman Microscopy: Developments and Applications," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 11, 1996.
- [62] G. Cao, *NANOSTRUCTURES AND NANOMATERIALS - Synthesis, Properties and Applications*. 2010.

- [63] D. Steele, "Studies in analytical chemistry. Analytical absorption spectrophotometry in the visible and ultraviolet; The principles," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 47, no. 2, 1991.
- [64] T. D. Malevu, R. O. Ocaya, and K. G. Tshabalala, "Phase transformations of high-purity PbI₂ nanoparticles synthesized from lead-acid accumulator anodes," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 496, 2016.
- [65] G. I. Gurina and K. V. Savchenko, "Intercalation and formation of complexes in the system of lead(II) iodide-ammonia," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 3, 2004.
- [66] P. Wangyang, H. Sun, X. Zhu, D. Yang, and X. Gao, "Mechanical exfoliation and Raman spectra of ultrathin PbI₂ single crystal," *Mater. Lett.*, vol. 168, 2016.
- [67] A. Grisel and P. Schmid, "Polytypism and Lattice Vibrations of PbI₂," *Phys. status solidi*, vol. 73, no. 2, 1976.
- [68] W. M. Sears, M. L. Klein, and J. A. Morrison, "Polytypism and the vibrational properties of PbI₂," *Phys. Rev. B*, vol. 19, no. 4, 1979.
- [69] R. Zallen and M. L. Slade, "Inter-polytype conversion and layer-layer coupling in PbI₂," *Solid State Commun.*, vol. 17, no. 12, 1975.
- [70] S. Nakashima, "Raman study of polytypism in vapor-grown PbI₂," *Solid State Commun.*, vol. 16, no. 9, 1975.
- [71] M. Baibarac, N. Preda, L. Mihut, I. Baltog, S. Lefrant, and J. Y. Mevellec, "On the optical properties of micro- and nanometric size PbI₂ particles," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 13, 2004.
- [72] J. H. Beaumont, A. J. Bourdillon, and J. Bordas, "Optical properties of PbI₂ and PbF₂," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 10, no. 5, 1977.
- [73] S. K. Chaudhary and H. Kaur, "Impurity induced structural phase transformations in melt grown single crystals of lead iodide," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 46, no. 12, 2011.
- [74] E. Salje, B. Palosz, and B. Wruck, "In situ observation of the polytypic phase transition 2H-12R in PbI₂: Investigations of the thermodynamic structural and dielectric properties," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 20, no. 26, 1987.
- [75] M. A. Wahab and G. C. Trigunayat, "Low temperature X-ray diffraction study of CdI₂ crystals," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 24, no. 4, 1989.
- [76] M. A. Wahab and G. C. Trigunayat, "Mode of layer displacements in MX₂-type crystals," *Solid State Commun.*, vol. 36, no. 10, 1980.
- [77] F. Yang *et al.*, "2D Organic Materials for Optoelectronic Applications," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 2, 2018.
- [78] W. Mäntele and E. Deniz, "UV-VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded," *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 173, 2017.
- [79] V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, and K. Itrić, "Introduction 2 Kubelka-Munk model Uvod Model Kubelka-Munk KUBELKA-MUNK THEORY IN DESCRIBING OPTICAL PROPERTIES OF PAPER (I)," *Tech. Gaz.*, vol. 18, no. 1, 2011.
- [80] V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, and K. Itrić, "Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (I)," *Teh. Vjesn. Znan. časopis Teh. Fak. Sveučilišta u Osijeku*, vol. 18, no. 1, 2011.
- [81] J. M. C. Da Silva Filho, N. F. V. Borrero, G. A. Viana, R. B. Merlo, and F. C. Marques, "Lead Iodide Thin Films via rf Sputtering," *Cryst. Growth Des.*, vol. 20, no. 3, 2020.
- [82] G. K. Kasi, N. R. Dollahon, and T. S. Ahmadi, "Fabrication and characterization of solid PbI₂ nanocrystals," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, 2007.
- [83] R. Prasad and O. N. Srivastava, "Phase transformations in lead iodide polytypic crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 19, no. 1, 1973.
- [84] T. Minagawa, "X-Ray Study of the 2H-12R Structural Transformation in PbI₂," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 50, no. 3, 1981.
- [85] N. Chakrabarty, A. Mukherjee, S. Sinha, S. Basu, and A. K. Meikap, "Observation of

- correlated barrier hopping in blue luminescent PbI₂ nanoparticles,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 64, 2014.
- [86] G. Trinquier and R. Hoffmann, “Lead monoxide. Electronic structure and bonding,” in *Journal of Physical Chemistry*, 1984, vol. 88, no. 26.

PRODUCTOS

Ponencia:

- Jeisson Javier Solis Mosquera, Manuel Quevedo Lopez, Merida Sotelo Lerma.
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITA (CsPbI₃-XBrX) OBTENIDAS MEDIANTE MÉTODOS QUÍMICOS PARA SU POSIBLE APLICACIÓN COMO CAPA ABSORBEDORA EN UNA CELDA SOLAR. Presentado en el XIV Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales, efectuado en modalidad virtual a través de la plataforma Zoom en Hermosillo, Sonora, México del 10-12 de marzo de 2021.