Universidad Nacional de Ingeniería

Área de Conocimiento de Agricultura

“ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE DEPÓSITO EN EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE ESTAÑO POR BAÑO QUÍMICO PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES”

Trabajo Monográfico para optar al título de Ingeniero Químico

Elaborado por:

Br. Lindsay Fliorela Soza Miranda
Carnet: 2019-0933U

Br. Jeysson David Pérez López
Carnet: 2019-0929U

Tutor:

Dra. Juniet Rebeca Gaitán Arévalo

12 de febrero de 2026
Managua Nicaragua

Índice de contenido

Agradecimiento I
Dedicatoria II
Resumen III
I. Introducción 1
II. Objetivos 2
2.1. Objetivo general 2
2.2. Objetivos específicos 2
III. Marco Teórico 3
3.1. Celdas Solares de Película Delgada 3
3.1.1. Contacto eléctrico transparente superior 4
3.1.2. Capa ventana 4
3.1.3. Capa absorbedora 4
3.1.4. Contacto inferior 4
3.1.5. Sustrato 5
3.2. Caracterización de películas delgadas 5
3.2.1. Caracterización estructural 5
3.2.2. Caracterización morfológica 6
3.3. Descripción del sulfuro de estaño (SnS) 6
3.3.1. Sulfuro de estaño empleado en celdas solares 7
3.4. Técnicas de deposición de SnS 7
3.4.1. Evaporación Térmica 7
3.4.2. Pulverización Catódica (Sputtering) 8
3.4.3. Pirolisis Química Por Aspersión (CSP) 8
3.4.4. Deposición Por Baño Químico 9
3.5. Espectroscopia Raman 11
3.6. Tartrato de sodio como agente acomplejante. 11
3.7. Tiosulfato de Sodio 12
3.8.1. Crecimiento por agregados (mecanismo partícula por partícula) 13
IV. Metodología 15
4.1. Materiales 15
4.1.1. Reactivos 15

4.1.2. Equipos 15
4.2. Método 15
4.2.1. Tipo de estudio y diseño general del estudio 16
4.2.2. Preparación del sustrato de vidrio 16
4.2.3. Lavado de sustrato de vidrio 17
4.2.4. Depósito de película nucleante de sulfuro de cinc (ZnS) ... 17
4.2.5. Depósito de película de sulfuro de estaño (SnS) 19
4.2.6. Límites experimentales de películas delgadas de SnS 22
V. Resultados y discusión 27
5.1. Análisis del crecimiento de las películas delgadas por microscopía electrónica de barrido 27
5.2. Reacciones químicas implicadas en el crecimiento de películas delgadas con el software Visual MINTEQ..... 32
5.2.1. Comportamiento del sistema químico para la corrida uno (muestra de partida)..... 32
5.2.2. Comportamiento del sistema químico para la corrida dos y tres 41
5.2.3. Comportamiento del sistema químico para la corrida cuatro y cinco..... 43
5.3. Análisis por difracción de rayos X (DRX) 45
5.3.1. Variación de pH..... 45
5.3.2. Variación de temperatura 46
5.3.3. Variación de tiempo..... 48
5.4. Análisis por espectroscopía RAMAN 49
5.4.1. Variación de Ph 52
5.4.2. Variación de temperatura 53
5.4.3. Variación de tiempo..... 55
VI. Conclusiones 57
VII. Recomendaciones 58
VIII. Nomenclatura 59
IX. Bibliografía..... 61
X. Anexo..... 65

Índice de Tablas

Tabla 1 Parámetros experimentales para depósitos de películas delgadas de SnS 22
Tabla 2 Condiciones experimentales para el depósito de películas delgadas de SnS. 25
Tabla 3 Condiciones experimental de las películas delgadas según las muestras tomadas, con variación en los parámetros..... 26
Tabla 4 Variación de la cantidad de estaño..... 41
Tabla 5 Variación de la cantidad del agente acomplejante de tartrato 43
Tabla 6 Simbología de Modos vibracionales 50

Índice de figuras

Figura 1 Estructura de una celda solar de película delgada 3
Figura 2 Representación esquemática de un equipo para Baño Químico 9
Figura 3 Sustratos de vidrios soda-cal 16
Figura 4 Sustratos sumergidos en HCl 17
Figura 5 Medición de pH 18
Figura 6 Sustratos de vidrios sumergidos en baño maría 18
Figura 7 Películas de sulfuro de cinc (ZnS) 19
Figura 8 Solución de cloruro de estaño 20
Figura 9 Solución de reacción 20
Figura 10 Sustratos sumergidos en baño maría 21
Figura 11 Películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) 21
Figura 12 Fotografías de las 13 corridas experimentales para el depósito de películas delgadas de SnS 24
Figura 13 a) Micrografía de muestra de partida (M1). b) película depositada sobre sustrato 28
Figura 14 Micrografía efecto de la variación del pH. a) y b) película depositada a un pH de 5 (M2), c) y d) película depositada a un pH de 7 (M3) 29
Figura 15 Micrografía efecto de la variación de la temperatura. a) y b) película depositada a 50 °C (M4), c) y d) película depositada a 70 °C (M5) 30
Figura 16 a) Micrografía de muestra depositada a un tiempo de 5 h (M7). b) película depositada sobre sustrato 31
Figura 17 Diagrama de distribución de especies de estaño (II) 33
Figura 18 Diagrama de distribución de especies de tartrato 34
Figura 19 Diagrama de distribución de especies del sistema estaño (II)-tartrato 35
Figura 20 Diagrama de distribución de especies de tiosulfato 36
Figura 21 Diagrama de distribución de especies del sistema estaño (II)-tartrato-tiosulfato 37
Figura 22 Esquema del mecanismo de agregados por agregados para películas depositadas por DBQ 39
Figura 23 Efecto de la variación de estaño en la distribución de especies. a) 0.02 m y b) 0.07 m 42
Figura 24 Efecto de la variación del agente acomplejante en la distribución de especies. a) 0.15 m y b) 0.45 m 44
Figura 25 Patrón de DRX. Efecto de la variación del pH 46
Figura 26 Patrón de DRX. Efecto de la variación de la temperatura 47
Figura 27 Patrón de DRX. Efecto del tiempo de inmersión 49
Figura 28 Espectro RAMAN. Efecto de la variación del pH 53
Figura 29 Espectro RAMAN. Efecto de la variación de la temperatura 54
Figura 30 Espectro RAMAN. Efecto de la variación en el tiempo 55

Agradecimiento

Agradecemos primeramente a Dios, por su guía constante, por sostenernos en los momentos de incertidumbre y por regalarnos la fortaleza, la paciencia y la claridad necesarias para concluir este trabajo. Sin Su bendición, este esfuerzo académico no habría sido posible.

A nuestra tutora, Dra. Juniet Gaitán, por su acompañamiento cercano y generoso. Gracias por abrirnos camino con su conocimiento, por cada orientación oportuna y por la confianza con la que nos retó a pensar mejor, escribir con mayor rigor y sostener nuestras conclusiones con evidencia. Sus observaciones, siempre firmes y a la vez empáticas, nos ayudaron a transformar dudas en preguntas de investigación y resultados dispersos en un hilo científico coherente. Encontramos en usted no solo a una académica de alto nivel, sino a una mentora que enseña con el ejemplo: disciplina, honestidad intelectual y compromiso con el aprendizaje.

A la Universidad por su colaboración y apoyo institucional. Agradecemos el acceso a los laboratorios, equipos e insumos que hicieron posible el estudio de los parámetros de depósito en el crecimiento de películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) para su aplicación en celdas solares. Valoramos el trabajo del personal técnico de laboratorio, cuyo cuidado en el mantenimiento de los instrumentos, su disposición para resolver contratiempos y su compromiso con las buenas prácticas de seguridad permitieron que cada sesión experimental se desarrollara de forma ordenada y segura. Extendemos nuestro agradecimiento a los docentes que, a lo largo de la carrera, sembraron en nosotros la curiosidad y el respeto por el método científico, y al personal administrativo y de biblioteca, siempre dispuesto a orientar con buena voluntad.

Y, por último, a nuestros padres, por su amor incondicional, por creer en nosotros cuando apenas empezábamos a creer en nosotros mismos, por cada sacrificio silencioso, por la paciencia en los días de laboratorio extendidos y por la comprensión en las ausencias inevitables. Su ejemplo de trabajo honesto, su fe en nuestro potencial y su abrazo oportuno han sido el cimiento de este logro. A ustedes les debemos la posibilidad de soñar en grande y el coraje para convertir esos sueños en metas alcanzables. Este triunfo es también suyo.

Dedicatoria

Dedicamos este trabajo a las y los estudiantes que emprenden el camino de la investigación con curiosidad y disciplina. Que estas páginas sirvan como invitación a formular preguntas con rigor, a perseverar en el método y a comunicar resultados con honestidad. La ciencia avanza paso a paso, y cada paso cuenta.

Se dedica, en particular, a quienes se interesan por los materiales semiconductores, la energía solar y las películas delgadas, y a quienes buscan aportar soluciones desde la ingeniería a los desafíos energéticos actuales. El estudio de películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) y sus parámetros de depósito no pretende cerrar un tema, sino abrir rutas: ofrecer datos, análisis y reflexiones que puedan ser contrastados, ampliados y transformados en nuevas preguntas, mejores dispositivos y aplicaciones más sostenibles.

Se dedica también a la comunidad académica y técnica que sostiene la vida de los laboratorios, vela por la cultura de seguridad y promueve el trabajo colaborativo que hace posible la ciencia: al profesorado que enciende vocaciones, al personal técnico que garantiza el funcionamiento de los equipos y a quienes impulsan el uso responsable del conocimiento.

Finalmente, se dedica este trabajo a todas las personas que creen en el poder transformador de la educación y la investigación. Si este documento inspira a iniciar un proyecto, a persistir en una línea de estudio o a compartir resultados con generosidad, habrá cumplido su propósito más valioso.

Resumen

El presente estudio se centró en investigar cómo los diferentes parámetros de deposición influyen en el crecimiento de películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) obtenidas mediante la técnica de baño químico. Estas películas tienen un interés particular por su potencial uso como capa absorbente en celdas solares, por lo que comprender y optimizar sus condiciones de síntesis resulta fundamental para mejorar el desempeño y eficiencia de celdas solares.

La metodología consistió en un diseño experimental que varió sistemáticamente parámetros como el pH (5-7), la temperatura del baño (50-70 °C), el tiempo de inmersión (90-300 min) y las concentraciones de precursores (cloruro de estaño, tartrato de sodio como agente acomplejante y tiosulfato de sodio como fuente de azufre). Los sustratos de vidrio se prepararon con una capa nucleante de ZnS antes del depósito de SnS.

Las películas obtenidas se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Raman. Los resultados mostraron que el mecanismo de crecimiento predominante fue "clúster por clúster". Un pH de 7, una temperatura de 60 °C y un tiempo de inmersión de 180 minutos produjeron las películas más compactas y homogéneas. El análisis Raman confirmó la presencia de SnS ortorrómbico, mientras que el DRX detectó fases secundarias como Sn_2S_3. Se concluyó que el control de los parámetros del baño químico es importante para poder optimizar la morfología, adherencia y pureza de fase de las películas de sulfuro de estaño (SnS).

I. Introducción

La creciente demanda de fuentes de energía renovables ha impulsado el desarrollo de tecnologías fotovoltaicas capaces de convertir la energía solar en electricidad de manera limpia y efectiva. En ese contexto, las películas delgadas han cobrado relevancia por su potencial para reducir el consumo de material y los costos de fabricación, favoreciendo dispositivos más eficientes y sostenibles. Entre los semiconductores alternativos, el sulfuro de estaño (SnS) destaca por su abundancia en la corteza terrestre y su menor toxicidad frente a compuestos como el sulfuro de cadmio (CdS) y el seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS). No obstante, la eficiencia de las celdas solares basadas en SnS depende estrechamente de la calidad y características de las películas delgadas empleadas como capa absorbedora, por lo que resulta esencial controlar los parámetros de depósito que gobiernan su crecimiento.

La literatura reporta experiencias relevantes en el depósito por baño químico de películas de SnS y materiales afines, con énfasis en el papel del agente acomplejante, la fuente de azufre y las condiciones del baño. Se han estudiado, por ejemplo, los efectos de la concentración de EDTA sobre el espesor, la estequiometría y la fase cristalina del SnS (Chalapathi U. P., 2016), así como el uso de EDTA y tiosulfato de sodio a pH y temperaturas específicas, donde se observó la formación de SnS con presencia minoritaria de SnS_2 y variaciones en el espesor. También se han analizado la temperatura del baño y la concentración de tiosulfato, con impactos directos en el tiempo de deposición, la relación S/Sn y la integridad de la película, y el efecto del NH_3 en la solución inicial, asociado a incrementos de espesor y densificación. En sistemas relacionados, se han reportado modificaciones superficiales del sustrato para la deposición de compuestos de estaño y el uso de tartrato de sodio como agente complejante en la síntesis de ZnS, con mejoras de cristalinidad al aumentar la temperatura (Barrios, 2016). A nivel nacional, no se encontraron trabajos relacionados, lo que refuerza la pertinencia de estudiar estas variables bajo condiciones locales de laboratorio.

En respuesta a esta brecha, el presente trabajo analiza el efecto de la variación de los parámetros experimentales en el depósito de películas delgadas de SnS por baño químico, con el propósito de explorar y establecer condiciones de crecimiento que favorezcan la obtención de un material absorbedor eficiente. De este modo, el estudio aporta fundamentos técnicos útiles para la optimización de películas delgadas de SnS en aplicaciones fotovoltaicas y sienta bases para futuras investigaciones en la institución.

II. Objetivos

2.1. Objetivo general

- Analizar el efecto de la variación de los parámetros experimentales en el depósito de películas delgadas de sulfuro de estaño obtenidas por baño químico, estableciendo las mejores condiciones de un material absorbedor empleado en celdas solares.

2.2. Objetivos específicos

- Obtener películas delgadas de sulfuro de estaño mediante la técnica de depósito por baño químico, con buena adherencia y reproducibilidad.

- Encontrar la mejor formulación mediante el análisis del efecto de la variación del pH, tiempo de inmersión, número de baños, concentración del agente acomplejante y los precursores catiónicos y aniónicos sobre la estructura, morfología y composición de las películas delgadas.

- Describir las reacciones químicas y mecanismos de depósito en el crecimiento de las películas, contribuyendo con la generación de conocimiento en el área de síntesis de materiales absorbedores en celdas solares.

III. Marco Teórico

En este acápite, se abordarán los fundamentos teóricos de las celdas solares, las propiedades del sulfuro de estaño, y las técnicas de deposición y caracterización de películas delgadas. También se explorarán los parámetros experimentales en la técnica de baño químico y su impacto en el crecimiento de las películas.

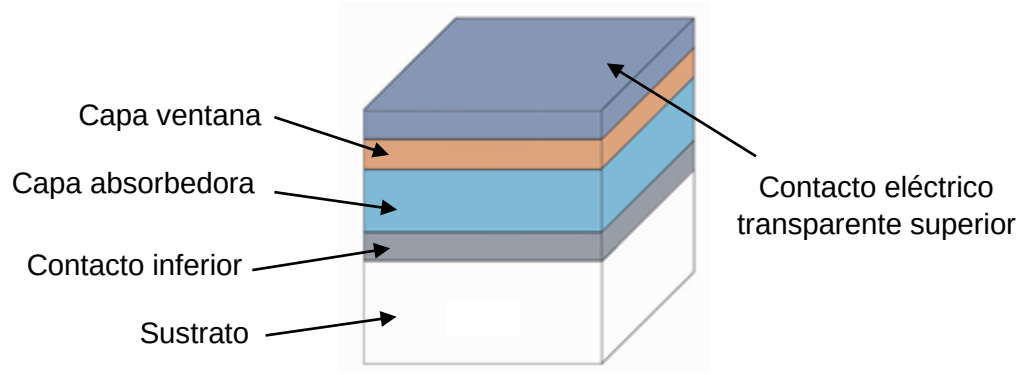
3.1. Celdas Solares de Película Delgada

Una celda solar de película delgada, también conocida como celda solar de película fina o celda solar de capa delgada, es un tipo de celda solar caracterizada por una capa activa mucho más delgada de material sensible a la luz en comparación con las celdas solares convencionales de silicio monocristalino o policristalino. Estas celdas se diferencian por su capacidad de utilizar menos materiales, lo que puede reducir los costes de producción y hacer que las celdas solares sean más flexibles y ligeras.

Según (Gómez Guerrero, 2023), en su trabajo de grado para optar al título de ingeniero electrónico, menciona que una celda solar de película delgada consta de un sustrato cubierto con contactos metálicos, una capa absorbedora encima y una capa ventana. A continuación, se muestra en la figura 1 la estructura de una celda solar de película delgada en una configuración del tipo sustrato.

Figura 1

Estructura de una celda solar de película delgada



Nota. Modificado de “Propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas de sulfuro de estaño tipo n empleadas en celdas solares” (p.14) Gómez Guerrero, 2023.

3.1.1. Contacto eléctrico transparente superior

Esta capa se encuentra en la parte superior de la celda solar y su función principal es permitir que la luz solar pase a través de ella y llegue a la capa absorbedora. Al mismo tiempo, actúa como un electrodo transparente que recolecta los electrones generados por la absorción de la luz. Los materiales comunes para esta capa incluyen óxido de estaño flúor (FTO) e óxido de estaño indio (ITO).

3.1.2. Capa ventana

La capa ventana realiza aproximadamente el papel del emisor en una unión p-nde una celda, pero con el requisito adicional de no absorber radiación para que la luz alcance la zona de la unión y la capa absorbedora. En esta capa, por tanto, no se produce corriente foto generada. Así, la energía de banda prohibida (Eg) de esta capa ventana debe ser tan alta como sea posible (para minimizar su absorción óptica) mientras que su espesor debe ser muy delgado para no incrementar la resistencia en serie. En cuanto a la unión, es importante que no aparezcan saltos o discontinuidades (o se reduzcan en lo posible) en la banda de conducción al formar una heteroestructura porque mejora las propiedades de transporte de los portadores. (Loredo Lugo, 2014).

3.1.3. Capa absorbedora

La capa absorbedora es la parte central de la celda solar donde ocurre la absorción de la luz solar. Este es el componente clave que convierte la energía luminosa en electricidad. Por lo tanto, generalmente se elige un material con un coeficiente de absorción mayor a $10^4 cm^{-1}$ y una brecha de energía prohibida directa con un valor entre 1.2 a 1.7 eV. Algunos de los más utilizados son teluro de cadmio (CdTe), disulfuro de cobre indio ($CuInS_2 - CIS$), seleniuro de cobre, indio, galio ($CIGS$), etc. No obstante, la toxicidad del Cd junto con el alto costo y la rareza del indio y el telurio resaltan la importancia de nuevos materiales como kesterita ($CZTS$), sulfuro de cadmio y cinc (CZS), sulfuro de cobre y estaño (CTS) y SnS que actualmente están en áreas activas de investigación en sistemas fotovoltaicos (Yadav, Pawar, Kim, & Sharma, 2024).

3.1.4. Contacto inferior

Es una capa de material conductor que se coloca en la parte inferior de la celda solar. Su función principal es recoger y transportar los portadores de carga generados por la celda hacia un circuito externo, completando el circuito eléctrico y permitiendo la extracción de la corriente generada por la celda.

Estos contactos eléctricos tienen polaridades diferentes (es decir, electrodos positivos y negativos). Estos contactos permiten que la corriente fotogenerada

fluya a través del dispositivo solar, donde los circuitos externos pueden recolectarla para generar energía (Siew Chan, 2024).

3.1.5. Sustrato

El sustrato es la base sobre el cual se depositan las demás capas de la celda solar. Por lo general, se utiliza un material semiconductor o un sustrato de vidrio, vidrio reforzado o materiales flexibles, dependiendo del tipo de celda solar. El sustrato proporciona soporte estructural y, en algunos casos, puede ayudar a reflejar la luz que no fue absorbida en la capa para que tenga otra oportunidad de generar electricidad.

Estas cinco capas trabajan en conjunto para capturar la energía de la luz solar y generar una corriente eléctrica utilizable. Por eso, la elección de los materiales y la optimización de cada capa son críticas para maximizar la eficiencia y la vida útil de la celda solar de película delgada.

3.2. Caracterización de películas delgadas

La caracterización de películas delgadas hace referencia al proceso de estimar y describir las propiedades y características de películas extremadamente delgadas que se aplican en celdas solares. Este estudio es indispensable para el continuo desarrollo de materiales y dispositivos en los cuales se usa, es por ello que en este capítulo se describirán brevemente las diferentes técnicas de caracterización estructural, óptica y eléctrica utilizadas. Los principales tipos de caracterización realizados a películas delgadas son: evaluación del espesor, caracterización estructural, eléctrica y óptica. A continuación, se abordará de cada uno de ellos.

3.2.1. Caracterización estructural

La caracterización estructural se enfoca en la organización atómica interna de la película; esta es importante ya que nos brinda información sobre la estructura cristalina. La técnica de caracterización estructural más empleada es la difracción de rayos X (DRX), se utiliza para determinar la cristalinidad y la orientación cristalina de los materiales que conforman la película delgada. Esta técnica proporciona información sobre las distancias interatómicas y la disposición atómica en la película.

La difracción de rayos X funciona de la siguiente manera; un haz monocromático de rayos X se dirige hacia el material de muestra, el haz incidente se refleja parcialmente en cada uno de los planos cristalinos del material, que hacen las veces de espejos, los rayos reflejados interfieren entre sí y se dirigen a un detector. Los haces reflejados serán detectados si la diferencia de camino óptico en las trayectorias de dos rayos consecutivos es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X (Betancourth G, Gómez C, Mosquera, & Tirado Mejía, 2010).

Además, se examinan los defectos y la textura de la película. Los defectos, como las dislocaciones y las grietas, pueden evaluarse mediante técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.2.2. Caracterización morfológica

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se emplea en el análisis de películas delgadas para evaluar su morfología y estructura superficial. Permite observar la topografía, detectar defectos como grietas o poros, y medir el grosor de las películas. Además, al combinarse con la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), eta técnica ayuda a determinar la composición elemental y la distribución de los elementos en la película (Kazmiruk, V., 2012).

3.3. Descripción del sulfuro de estaño (SnS)

El SnS es un material sólido de color marrón oscuro, insoluble en agua y pertenece al grupo IV-VI de compuestos que generalmente se componen de múltiples fases. Su origen suele asociarse al químico letón-alemán, Robert Herzenberg, quien lo descubrió en 1934, por lo que el mineral se llama Herzenbergita. Sin embargo, antes de esto, el estaño y el azufre se habían usado en el siglo XVIII para hacer 'aurum mosaicum' (SnS_2) un polvo cristalino que se usa como pigmento para broncear y dorar trabajos en madera y metal. Herzenberg también informó por primera vez sobre el crecimiento de SnS monocristalino mediante la reacción estequiométrica de estaño y azufre. Algunos de los trabajos anteriores sobre el desarrollo de capas en celdas solares basados en SnS durante el siglo pasado despertaron el interés de la comunidad fotovoltaica y han proporcionado una puerta de entrada a las investigaciones recientes dominadas, principalmente, por películas policristalinas (Xia, et al., 2016).

El SnS es un semiconductor de tipo p no contaminante, el cual es fabricado a partir de elementos abundantes en la corteza terrestre con buenas propiedades físicas, ópticas y eléctricas, de modo que solo se necesitan espesores cercanos 1.0 μm para absorber la mayor parte del espectro solar incidente (Chalapathi, Poornaprakash, & Park , 2026).

3.3.1. Sulfuro de estaño empleado en celdas solares

El sulfuro de estaño (SnS) es un semiconductor que ha llamado la atención en la industria solar por su papel como material absorbedor en celdas solares de películas delgadas. Este destaca por su alta eficiencia en la absorción de la luz solar, especialmente en las longitudes de onda visibles e infrarrojas. Esta propiedad es esencial en las celdas solares ya que permite transformar muchos tipos de luz solar en electricidad.

Según (Chalapathi, Poornaprakash, & Park , 2026), el SnS resulta ser químicamente estable tanto en medios ácidos como en medios alcalinos debido a su carácter anfótero, es decir que este material semiconductor puede comportarse tanto como un semiconductor tipo p como un semiconductor tipo n, dependiendo de las condiciones específicas en las que se encuentre y de su entorno químico. Sumado a esto, el SnS se encuentra constituido de elementos cuya abundancia relativa en la corteza terrestre es elevada.

Por otra parte, uno de los atractivos del sulfuro de estaño es su potencial para ser una alternativa de bajo costo en la producción de celdas solares. Las celdas solares de película delgada se consideran, generalmente, más económicas de producir en comparación con las celdas solares tradicionales de silicio cristalino.

A medida que avanza la investigación e interés por el tema, se ha logrado mejorar la capacidad de transformación de energía solar de las celdas solares de sulfuro de estaño. Aunque todavía existe oportunidad de mejora, se han logrado avances significativos. Además, el sulfuro de estaño se considera menos tóxico y más duradero que otros semiconductores utilizados en las celdas solares, lo que lo hace un buen aliado del medio ambiente.

3.4. Técnicas de deposición de SnS

Actualmente, las películas delgadas de SnS se pueden sintetizar a través de varios métodos, ya sea, tanto físicos y químicos, tales como, pulverización catódica de radiofrecuencia, deposición mejorada con plasma, deposición electroquímica, pirolisis química por aspersión, deposición química de vapor y deposición por baño químico. (Motai, Suzuki, Nogami, & Omata, 2025).

Se ha encontrado que las propiedades del material varían drásticamente dependiendo del método y los parámetros de la deposición. Algunos de ellos se presentan a continuación:

3.4.1. Evaporación Térmica

Es un método de deposición de fase vapor (PVD) rentable y fácil de usar. Aquí, los elementos precursores se calientan a la temperatura de evaporación con base a la presión de vacío. La corriente de vapor emitida por el precursor calentado atraviesa la cámara, llega al sustrato y se condensa en forma de película delgada.

El proceso de formación de la película tiene múltiples pasos que ocurren a nivel microscópico. Estos incluyen la llegada de átomos a la superficie del sustrato, absorción de los átomos en fase vapor, difusión, unión y formación de cristales por parte de los átomos (proceso de nucleación) hasta la formación final de las nuevas películas. Todas estas etapas están controladas por la velocidad de deposición, el tipo de sustrato y la temperatura del sustrato, etc.

En el proceso de síntesis se utiliza ultra alto vacío (Presión menor a 10^{-7} mbar) para evitar la reacción entre el material de vapor y el ambiente de la cámara y así garantizar una trayectoria en línea recta para la mayoría de los átomos de vapor emitidos desde la fuente hasta el sustrato (Gómez Guerrero, 2023).

3.4.2. Pulverización Catódica (Sputtering)

El depósito por pulverización catódica es una técnica ampliamente usada para el depósito de películas delgadas. La técnica está basada en el bombardeo de iones de un material de origen (blanco). El bombardeo de estos iones resulta en vapor debido puramente a procesos físicos. El enfoque más común para el crecimiento de películas delgadas mediante este método es utilizando un magnetrón como fuente en donde los iones positivos presentes en el plasma bombardean el objetivo. El objetivo puede ser alimentado de diferentes maneras, que van desde corriente directa (CD) para objetivos conductivos, radio frecuencias (RF) para objetivos no conductivos hasta una variedad de formas diferentes de aplicar corriente o voltaje al objetivo (Gulkowski & Krawczak, 2020).

3.4.3. Pirolisis Química Por Aspersión (CSP)

Es un método de deposición química en el cual un precursor es rociado en forma de aerosol hacia el sustrato de manera intermitente, ya que al caer una gota sobre el material se modifica su temperatura y se requiere de un periodo de tiempo para compensar dicha diferencia. Los componentes del precursor reaccionan para formar un nuevo compuesto químico en la superficie del sustrato y algunos productos resultantes son liberados al ambiente.

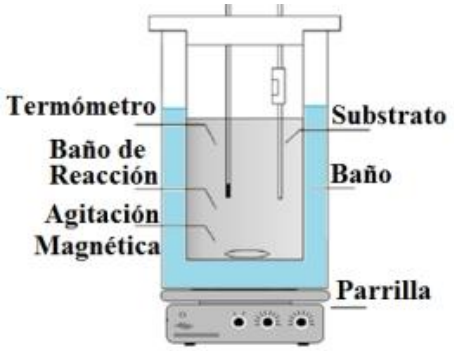
Los parámetros de funcionamiento del proceso más importantes para obtener películas delgadas con buenas características y alta aplicabilidad son la temperatura del sustrato, concentración de la solución precursora y la velocidad y presión en la formación de gotas (droplets). Además de los parámetros mencionados, existen otros que dependen del tipo de sustrato y el precursor que se empleen, de las características que se desean obtener en la película delgada, de esta manera experimentalmente se cambian parámetros de flujo de aire, flujo del precursor, altura o distancia que existe entre el atomizador y el sustrato, ciclos de aspersión sobre la superficie del sustrato; los cuales permitirán obtener gran variedad de películas delgadas de distintas características.

3.4.4. Deposición Por Baño Químico

La técnica de depósito por baño químico es un método utilizado para obtener películas delgadas sobre sustratos, los cuales generalmente son de vidrio o acero, y cuyas formas pueden ser planas o irregulares. Este proceso consiste básicamente en una reacción química llevada a cabo en una solución acuosa. El sustrato es sumergido en esta solución que a la vez es sometida a calentamiento constante durante un determinado tiempo. El equipo necesario para llevar a cabo el baño químico consta de un vaso de precipitado, una barra de agitación, fuente de calor y sustratos, como se observa en la figura 2. Los parámetros principales a controlar en el proceso son: el pH de la solución, la concentración de precursores metálicos y calcógenos, el tiempo y la temperatura del depósito. En altas temperaturas se tiene una precipitación acelerada de las sustancias sin que se forme película sobre el sustrato; a temperaturas más bajas se tiene un mejor control de las propiedades de las películas, como el espesor, el tamaño de grano, etc., pero el depósito es lento. Esta dependencia es diferente para cada material y se determinan experimentalmente las condiciones de depósito, para alcanzar los máximos espesores con buena calidad de películas (Sengupta, 2023).

Figura 2

Representación esquemática de un equipo para Baño Químico



Nota. Adaptado de" Películas delgadas de PbS depositadas a baja temperatura para aplicaciones en celdas solares" (p. 13), por Ramírez Ceja (2016).

3.4.4.1. Parámetros de depósito

En este artículo, (Vikraman, et al., 2019) menciona que los parámetros que se pueden controlar en baño químicos son:

- La naturaleza de la sal: la fuente de ion metálico debe tener una alta solubilidad en agua.

- Tipo de agente acomplejante: debe de ser estable bajo ciertas condiciones de depósito para que permita la liberación lenta y gradual del ion metálico.
- pH: actualmente se encuentra algunos estudios donde se muestra como el depósito es muy afectado por pequeñas variaciones de este parámetro.
- Temperatura: su efecto se encuentra en la velocidad de reacción de la solución y también en la adhesión de la película.
- Tiempo: se relaciona con el espesor de las películas, por lo general hay un intervalo de tiempo óptimo para el crecimiento.
- Naturaleza del sustrato: para este parámetro existen varias características que pueden o no afectar el depósito, por ejemplo, la adhesión del material, su limpieza, su rugosidad, etc.

3.4.4.2. Acomplejantes

Se utilizan acomplejantes porque es un elemento necesario en el depósito por baño químico, ya que, permite la liberación de iones metálicos en la solución de reacción y, por tanto, la tasa de crecimiento y la morfología de las películas delgadas depositadas. (Martínez Ceja, 2016). Evitando la formación de subproductos y contaminantes que puedan afectar la calidad de la película delgada.

- Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA)

EDTA es un ácido aminopolicarboxílico cuya estructura química tiene cuatro carboxilos y dos grupos amino, los cuales pueden actuar como donantes de sus seis pares electrones para formar enlaces covalentes, o bien, como bases de Lewis.

Esta sustancia es soluble en agua, sólida, sin color y se produce en sales como EDTA disódico, EDTA cálcico disódico y EDTA tetrasódico. Su base conjugada es etilendiaminotetraacetato y sus características principales son los seis pares de electrones y su capacidad para fijar iones metálicos como Ca^{2+} y Fe^{3+}. Después de que los iones metálicos se unen a un complejo por EDTA, permanecen en solución, pero tienen una actividad reducida.

La capacidad de EDTA de donar sus seis pares de electrones permite formar enlaces covalentes coordinados a cationes metálicos, lo que convierte a EDTA en un ligando hexadentado. Sin embargo, es importante tener en cuenta que con frecuencia, EDTA está parcialmente ionizado y esto provoca que forme menos de seis enlaces covalentes coordinados con cationes metálicos.

En soluciones acuosas, EDTA forma complejos octaédricos con cationes metálicos 2+, M^{2+}, por ello se usa con frecuencia en soluciones para la formación de complejos con cationes metálicos. (Pochteca, 2022).

3.5. Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica óptica no destructiva que se emplea ampliamente en la caracterización de materiales para celdas solares. Basada en la dispersión inelástica de la luz láser, esta técnica permite identificar modos vibracionales característicos de los compuestos presentes en películas delgadas. En el caso del silicio, material base en la mayoría de las tecnologías fotovoltaicas, el análisis Raman permite distinguir entre regiones cristalinas y amorfas gracias a la posición y anchura del pico en torno a 521 cm^{-1}. Este control es esencial, ya que la cristalinidad influye directamente en la eficiencia de conversión de las celdas solares (Scientific B. , 2019).

Además de su aplicación en silicio, la espectroscopía Raman se ha convertido en una herramienta indispensable en tecnologías de película delgada como CdTe, CIGS y perovskitas. En estas últimas, la técnica permite detectar la aparición de fases secundarias y degradación estructural bajo condiciones ambientales, información crítica para mejorar tanto la estabilidad como el rendimiento de los dispositivos. La posibilidad de realizar análisis in situ facilita la optimización de procesos de deposición, donde la cristalinidad y la pureza de fase son determinantes para la absorción óptica y el transporte de cargas (Avantes).

Otra ventaja importante es que el Raman puede integrarse en líneas de producción, lo cual permite realizar un control de calidad no destructivo durante la fabricación. Este monitoreo es útil para detectar tensiones mecánicas en obleas de silicio o irregularidades en capas depositadas por métodos químicos, reduciendo así fallos de producción y garantizando dispositivos más duraderos. Por lo tanto, la espectroscopía Raman constituye un método clave para el desarrollo y la mejora continua de celdas solares de alto rendimiento.

3.6. Tartrato de sodio como agente acomplejante.

El uso de agentes complejantes en la deposición química por baño (CBD) es fundamental para lograr películas absorbentes con buena calidad estructural. El tartrato de sodio es uno de los compuestos más empleados con esta finalidad, ya que se coordina con cationes metálicos como Sn^{2+}, Sb^{3+} o Cu^{2+}, controlando su liberación durante el proceso de crecimiento. Este control evita la precipitación no deseada de compuestos y favorece una deposición uniforme sobre el sustrato (PubMed, Planar Sb_2S_3 solar cells fabricated using sodium thiosulfate and thioacetamide, 2024).

En la fabricación de películas delgadas para celdas solares, como Sb_2S_3 y Cu_2ZnSnS_4 (CZTS), la incorporación de tartrato como complejante ha demostrado mejorar la uniformidad, adherencia y orientación cristalográfica. Esto se traduce en capas más compactas y homogéneas, con menor densidad de defectos superficiales que puedan actuar como trampas de recombinación. En

consecuencia, se logra una mayor absorción de luz y una mejor recolección de portadores de carga, incrementando así la eficiencia fotovoltaica.

Estudios recientes también han evidenciado que la concentración adecuada de tartrato amplía la ventana de deposición, otorgando mayor reproducibilidad en la síntesis de materiales absorbentes. Gracias a estas propiedades, el tartrato de sodio se considera un componente clave en los electrolitos de deposición química destinados a tecnologías solares alternativas, pues permite fabricar dispositivos más sostenibles y competitivos frente a los semiconductores convencionales (Library).

3.7. Tiosulfato de Sodio

El tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) ha cobrado relevancia en la investigación fotovoltaica tanto como precursor sulfurado en deposición de capas como modificador de interfaces en dispositivos solares. En la deposición de Sb_2S_3, este compuesto libera aniones S^{2-} en la solución, reaccionando con iones metálicos para formar películas absorbentes con buena uniformidad y estequiometría controlada. La calidad de estas capas es determinante para reducir pérdidas ópticas y eléctricas en las celdas solares de película delgada (Xia T. e., 2024).

En tecnologías emergentes como las celdas solares de perovskita, el tiosulfato se ha utilizado como tratamiento superficial de capas de SnO_2, mejorando la movilidad de electrones y reduciendo los defectos interfaciales. Este proceso de ingeniería de interfaz ha permitido que dispositivos tratados con $Na_2S_2O_3$ alcancen eficiencias fotovoltaicas superiores al 25 %, demostrando su potencial para optimizar materiales transportadores de carga en configuraciones avanzadas.

Asimismo, el tiosulfato se investiga como aditivo para pasivar superficies, aportando estabilidad química y resistencia a la degradación bajo condiciones operativas. Al contribuir tanto a la calidad estructural de las películas como a la estabilidad de los dispositivos, el $Na_2S_2O_3$ se consolida como un compuesto versátil y de gran valor para el desarrollo de la próxima generación de celdas solares sostenibles (PubMed, Sb_2S_3 solar cells with sodium thiosulfate and thioacetamide, 2022).

3.8. Mecanismos de crecimiento de películas delgadas.

El crecimiento de películas delgadas es un proceso fundamental en la ciencia de materiales, ya que determina la microestructura, morfología superficial y propiedades físicas del material depositado. Dependiendo de las condiciones del proceso como la energía superficial, la movilidad de las especies adsorbidas y la interacción entre el sustrato y el material depositado, se han identificado distintos mecanismos de crecimiento que describen cómo evoluciona la película desde las primeras etapas de nucleación hasta la formación continua del recubrimiento.

De manera general, los mecanismos de crecimiento más estudiados son: crecimiento capa por capa, crecimiento en islas, crecimiento mixto capa–isla, y crecimiento por agregados. Cada uno de estos mecanismos responde a diferentes balances energéticos y cinéticos durante la deposición del material (Venables).

El crecimiento capa por capa ocurre cuando la interacción entre el material depositado y el sustrato es mayor que la interacción entre las propias especies depositadas, lo que favorece la formación de capas completas antes de iniciar una nueva. En contraste, el crecimiento en islas se presenta cuando las interacciones entre las especies depositadas son dominantes, promoviendo la formación de núcleos tridimensionales aislados sobre la superficie del sustrato. El crecimiento mixto capa–isla combina ambos comportamientos, iniciando con una o varias capas continuas y posteriormente dando lugar a la formación de islas tridimensionales.

En sistemas obtenidos por métodos de deposición química en solución, como el depósito químico por baño (CBD), es frecuente que el crecimiento no se limite a la adsorción directa de especies iónicas, sino que involucre procesos de nucleación y agregación en la solución, lo que da lugar a mecanismos de crecimiento más complejos, como el crecimiento por agregados (Lokhande, 2004).

3.8.1. Crecimiento por agregados (mecanismo partícula por partícula)

Dentro de los mecanismos de crecimiento por agregados, uno de los más relevantes para películas delgadas obtenidas por rutas químicas es el denominado crecimiento partícula por partícula o agregados por agregados. Este mecanismo describe un proceso en el cual pequeños conglomerados de átomos o moléculas se forman inicialmente en la solución y posteriormente se adsorben sobre la superficie del sustrato, contribuyendo al crecimiento de la película.

En este mecanismo, la formación del material no ocurre exclusivamente en la interfaz sustrato–solución, sino que se inicia en la fase líquida, donde las especies reaccionantes se combinan para formar agregados nanométricos estables. Estos agregados, al alcanzar un tamaño crítico, se depositan sobre el sustrato y actúan como unidades de crecimiento, uniéndose entre sí para formar estructuras de mayor tamaño (Hodes, 2003).

El crecimiento agregado por agregados se ve favorecido por condiciones de alta supersaturación, cinética de reacción controlada y uso de agentes complejantes, los cuales regulan la liberación de los iones metálicos en la solución. Este control químico permite la formación progresiva de agregados que, al depositarse, generan películas con morfologías características, como superficies granulares y estructuras policristalinas (Lokhande, 2004).

En el caso de materiales semiconductores depositados por CBD, como el sulfuro de estaño (SnS), este mecanismo resulta particularmente relevante, ya que explica la presencia de granos formados por la coalescencia de agregados primarios, así como la dependencia de la microestructura con parámetros como el pH, la temperatura y el tiempo de depósito. Estudios previos han reportado que variaciones en estos parámetros modifican la tasa de formación y deposición de agregados, influyendo directamente en el tamaño de grano y la calidad cristalina de la película (Chalapathi U. P., 2016).

En síntesis, el crecimiento agregados por agregados constituye un modelo fundamental para comprender la formación de películas delgadas obtenidas por métodos químicos en solución, ya que integra los fenómenos de nucleación en la fase líquida y deposición sobre el sustrato, permitiendo explicar de manera coherente la evolución microestructural del material.

IV. Metodología

4.1. Materiales

4.1.1. Reactivos

Los reactivos empleados en las síntesis de las películas delgadas fueron los siguientes:

- Sulfato de cinc ($ZnSO_4$, Merck, 99.5%)
- Tiosulfato de sodio pentahidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, Fisher, 100%)
- Tartrato de sodio ($C_4H_4Na_2O_6$, Fisher, 100%)
- Ácido etilendiaminotetraacético disodio (EDTA-NA_2, Fisher, 100%)
- Cloruro de estaño ($SnCl_2 \cdot 5H_2O$, Fluka, 97%)
- Ácido clorhídrico (HCl, Fisher, 37%)
- Etanol anhidro (CH_3CH_2OH, Fisher, 99%)

Cabe resaltar que en el protocolo se menciona la implementación de Tiourea ($SC(NH_2)_2$, Fisher, 100%); como fuente de azufre, pero solamente con tiosulfato de sodio se lograron depósitos.

Para la síntesis de películas de sulfuro de estaño (SnS) se consideró inicialmente el EDTA como agente acomplejante. Aunque la literatura lo reporta como un candidato promisorio, en nuestras pruebas no ofreció el desempeño esperado. A partir de una revisión bibliográfica se identificaron alternativas como ácido tartárico, bitartrato de potasio y tartrato de sodio, las cuales se evaluaron en condiciones comparables. De ellas, el tartrato de sodio mostró el mejor desempeño en la obtención de películas sobre el sustrato, por lo que se adoptó como agente acomplejante en los ensayos posteriores.

4.1.2. Equipos

- pH metro
- Baño María
- Báscula
- Agitador magnético

4.2. Método

La presente investigación corresponde a una investigación aplicada de enfoque cuantitativo y carácter experimental, ya que se deseó verificar si las variaciones de los parámetros experimentales influían en la mejora de la morfología, estructura y composición química de las películas delgadas de sulfuro de estaño.

4.2.1. Tipo de estudio y diseño general del estudio

El nivel de profundidad de la investigación fue del tipo experimental y explicativo, dado que las condiciones del depósito en la síntesis de las películas delgadas fueron manipuladas; posteriormente, los resultados fueron analizados, con el fin de comprobar la hipótesis planteada y, seguidamente, dar una explicación al fenómeno observado, ya fuera la mejora o el detrimento de las características morfológicas, estructurales y composición química al manipular los parámetros experimentales.

Dado que se trató de una investigación experimental aplicada, esta se realizó bajo un enfoque de prueba y error, porque dicho método permitió explorar de manera flexible las diferentes condiciones experimentales que influyen en el depósito de las películas delgadas. Al no estar completamente definidas, dentro de un diseño experimental riguroso, todas las variables que afectan el proceso, como son la concentración de los precursores y del agente acomplejante, el pH, la temperatura y el tiempo de inmersión y el número de baños, este enfoque facilitó la identificación y ajuste de estos parámetros en tiempo real. Logrando así, la optimización del proceso y permitiendo descubrir nuevas condiciones que mejoren la calidad de las películas.

4.2.2. Preparación del sustrato de vidrio

Para el depósito de las películas, se utilizaron sustratos de vidrio soda-cal con dimensiones de 75 mm de largo, 25 mm de ancho y 1 mm de espesor, como se observa en la Figura 3.

Figura 3

Sustratos de vidrios soda-cal



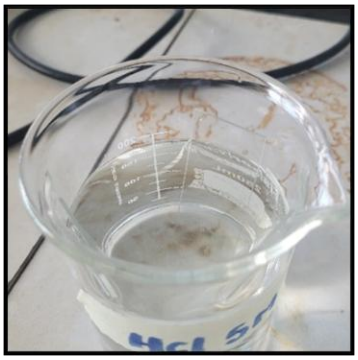
Nota. Elaboración propia.

4.2.3. Lavado de sustrato de vidrio

Con el fin de preparar adecuadamente el sustrato, se procedió al lavado del mismo utilizando 200 ml de ácido clorhídrico (HCl) a una concentración de 5 M. El ácido fue colocado en un vaso de precipitados (beaker) de 200 mL, en el cual se sumergió el sustrato durante 5 minutos (Figura 4). Este proceso permitió eliminar impurezas y ajustar las condiciones de la superficie para las siguientes etapas del procedimiento. Finalmente, los sustratos se extrajeron del beaker y se enjuagaron cuidadosamente con agua destilada para eliminar residuos superficiales, para luego dejarlos secar durante 5 minutos a temperatura ambiente.

Figura 4

Sustratos sumergidos en HCl



Nota. Elaboración propia.

4.2.4. Depósito de película nucleante de sulfuro de cinc (ZnS)

Para llegar a la formulación optimizada, se realizaron varias pruebas mediante un enfoque de ensayo y error, que incluyeron variaciones en las concentraciones del agente acomplejante, los precursores catiónicos y aniónicos, el pH, los volúmenes y el tiempo de inmersión. Los detalles de estas pruebas se encuentran en el Anexo B. A partir de lo mencionado, se presenta la formulación que permitió obtener las mejores características de adherencia y homogeneidad del ZnS.

La solución de reacción para la deposición de la capa nucleante de sulfuro de cinc (ZnS) se preparó tomando como referencia el estudio de Kassim *et al.* (2011).

Para ello, fueron mezclados 20 ml de sulfato de zinc ($ZnSO_4$, 0.3 M), 6 ml de ácido etilendiaminotetracético ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$, 0.3 M) y 20 ml tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$,0.3 M).

Finalmente, como se muestra en la (Figura 5) se ajustó el pH a 2.6 con hidróxido de amonio (NH_4OH) para luego completar con 100 ml de agua destilada con el fin de que los sustratos de vidrios queden completamente sumergidos.

Figura 5

Medición de pH

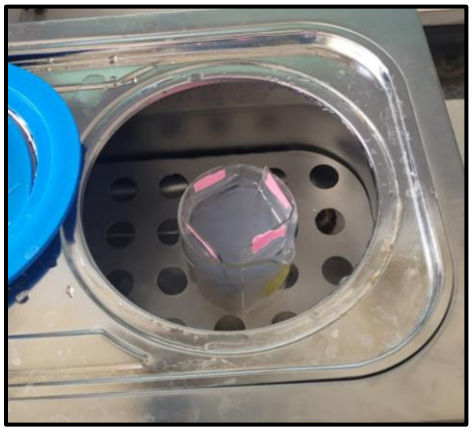


Nota. Elaboración propia.

Los sustratos de vidrio previamente lavados fueron sumergidos sobre esta solución de reacción y se trasladaron a baño maría a una temperatura de 75 °C (Figura 6).

Figura 6

Sustratos de vidrios sumergidos en baño maría



Nota. Elaboración propia.

Después de tres horas, los sustratos se retiraron, se enjuagaron con agua y se secaron al aire a temperatura ambiente (Figura 7).

Figura 7

Películas de sulfuro de cinc (ZnS)



Nota. Elaboración propia.

Esta capa fue fundamental, ya que proporciono sitios activos que aseguraron un crecimiento uniforme y controlado, lo que favoreció una mayor adherencia entre el sustrato y el SnS.

4.2.5. Depósito de película de sulfuro de estaño (SnS)

Al igual que con las películas de sulfuro de cinc (ZnS), para obtener la formulación mejorada se hicieron múltiples variaciones a la formulación que se tomó como referencia de Rodríguez *et al.* (2021), dichas variaciones se encuentran detalladas en el Anexo D.

Después de todos los intentos experimentales fallidos, se logró obtener la formulación más adecuada, determinándose así, porque se consiguieron películas con un recubrimiento continuo sobre el sustrato y con buena adherencia, identificado mediante inspección visual directa y pruebas básicas de tacto.

Se tomaron 1.01 gramos de cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) y se disolvieron en ácido clorhídrico (HCl) y etanol (CH_3CH_2OH). (Figura 8).

Figura 8

Solución de cloruro de estaño



Nota. Elaboración propia.

Posteriormente se agregaron 30 ml de tartrato de sodio ($C_4H_4Na_2O_6$, 1.0 M), 6 ml de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$, 0.5 M) y finalmente un volumen de agua hasta completar 100 ml (figura 9). El pH se ajustó a 5.6 empleando de igual forma hidróxido de amonio (NH_4OH).

Figura 9

Solución de reacción



Nota. Elaboración propia.

Los sustratos de vidrio, previamente limpios, se sumergieron en la solución de reacción y se colocaron en un baño maría a 60 °C (figura 10).

Figura 10

Sustratos sumergidos en baño maría

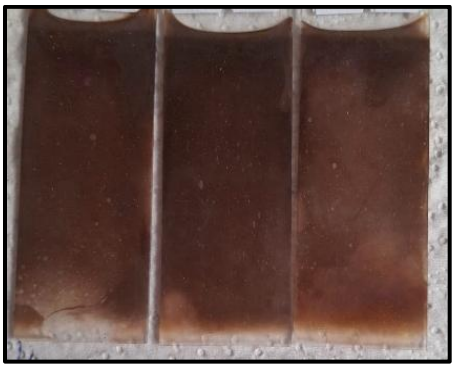


Nota. Elaboración propia.

Después de transcurridas tres horas, los sustratos fueron retirados, enjuagados con agua y secados al aire a temperatura ambiente (Figura 11).

Figura 11

Películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS)



Nota. Se muestran tres sustratos réplica correspondientes a la misma condición de depósito (M1); de cuatro sustratos preparados por corrida, se documentaron los que presentaron mayor uniformidad visual del recubrimiento.

4.2.6. Límites experimentales de películas delgadas de SnS

Con base a la formulación que resultó ser la más adecuada de SnS se le denominó como muestra de partida, donde se establecieron límites para cada parámetro de depósito, con el objetivo de comprender su influencia sobre la composición, la calidad estructural y morfológica de las películas obtenidas.

Estos límites se definieron a partir de un rango por debajo y por encima para cada parámetro experimental, dando como resultado múltiples depósitos donde sistemáticamente se iba variando un parámetro a la vez mientras los otros se mantuvieron constantes. Esta estrategia permitió observar el comportamiento de la formulación bajo distintas condiciones, facilitando la identificación de combinaciones óptimas que favorecieran un mejor depósito al sustrato, uniformidad del espesor adecuadas para su aplicación en celdas solares.

En total se realizaron 12 variaciones a la formulación de partida, en la Tabla 1 se visualiza cada parámetro.

Tabla 1

Parámetros experimentales para depósitos de películas delgadas de SnS

No corridas	Cantidad de estaño (g)	[ ] de tartrato de sodio (M)	[ ] de tiosulfato de sodio (M)	pH final	Temperatura (°C)	Tiempo de inmersión (h)
1	1	1	0.5	5.6	60	3
2	**0.5**	1	0.5	5.6	60	3
3	**1.5**	1	0.5	5.6	60	3
4	1	**0.5**	0.5	5.6	60	3
5	1	**1.5**	0.5	5.6	60	3
6	1	1	**0.25**	5.6	60	3
7	1	1	**0.75**	5.6	60	3
8	1	1	0.5	**5**	60	3
9	1	1	0.5	**7**	60	3
10	1	1	0.5	5.6	**50**	3
11	1	1	0.5	5.6	**70**	3
12	1	1	0.5	5.6	60	**1.5**
13	1	1	0.5	5.6	60	**5**

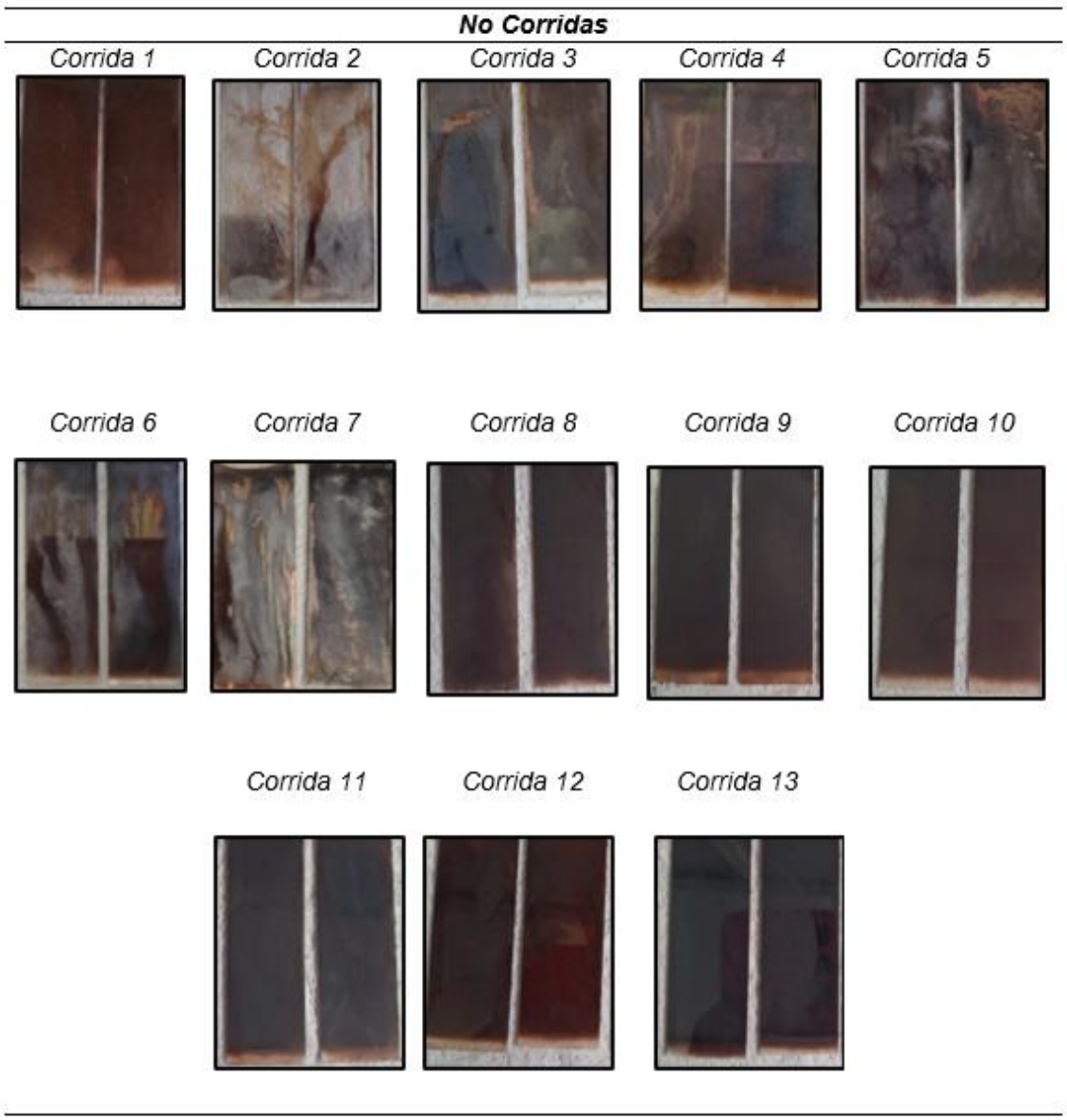
Nota. La corrida 1 es la muestra de partida que resultó adecuada y se toma como referencia. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 12 se presentan las fotografías correspondientes a las 13 corridas experimentales realizadas bajo diferentes variaciones de los parámetros de depósito, obtenidas sobre sustratos de vidrio. En las corridas 2, 3, 4, 5, 6 y 7, asociadas principalmente a variaciones en las concentraciones de los reactivos, no se lograron depósitos adecuados. Visualmente, estas muestras muestran recubrimientos irregulares, con zonas de sustrato expuesto, distribución heterogénea del material y ausencia de una película continua.

Por otro lado, las corridas 8, 9, 10, 11, 12 y 13 evidenciaron un mejor depósito en sobre el sustrato. Estas muestras presentan una cobertura más uniforme, mayor continuidad de la película y una tonalidad más oscura y homogénea, indicativa de un mayor espesor o mayor densidad de material depositado. En particular, las muestras 12 y 13, correspondientes a tiempos de depósito más prolongados, muestran una intensificación progresiva del color y una apariencia más compacta, lo cual sugiere un mayor crecimiento de la película con el incremento del tiempo de reacción.

Figura 12

Fotografías de las 13 corridas experimentales para el depósito de películas delgadas de SnS



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales. Los detalles de cada corrida se muestran en la Tabla 1.

4.2.7. Descripción de reacciones químicas y mecanismos de crecimiento de las películas delgadas de SnS

La síntesis de las películas fue seguida antes y después con ayuda de dos softwares para realizar diagramas de distribución de especies: Hydra Medusa y Visual MINTEQ, sin embargo, Hydra Medusa se descartó debido a que no contiene en sus bases de datos el agente acomplejante de tartrato de sodio que se utilizó como sustituto del agente acomplejante de EDTA. Por esa razón, las posibles reacciones químicas y mecanismos de crecimiento se platearon con ayuda de los diagramas de especiación obtenidos con el software Visual MINTEQ.

4.2.8. Caracterización de las películas delgadas de ZnS y SnS

Las muestras que presentaron mejor depósito y homogeneidad en el sustrato fueron seleccionadas para su debida caracterización en el Centro de Investigación en Ciencias e Ingeniería de Materiales (CICIMA) de la Universidad de Costa Rica, donde se contó con el equipamiento especializado y el personal técnico capacitado. La Tabla 2 presenta las condiciones experimentales para las películas delgadas depositadas.

Tabla 2

Condiciones experimentales para el depósito de películas delgadas de SnS.

Muestra	Cantidad de estaño (g)	[ ] de tartrato de sodio (M)	[ ] de tiosulfato de sodio (M)	pH final	Temperatura (°C)	Tiempo de inmersión (h)
M1	1	1	0.5	5.6	60	3
M2	1	1	0.5	5	60	3
M3	1	1	0.5	7	60	3
M4	1	1	0.5	5.6	50	3
M5	1	1	0.5	5.6	70	3
M6	1	1	0.5	5.6	60	1.5
M7	1	1	0.5	5.6	60	5

Nota. Elaboración propia.

Entre las técnicas empleadas se incluyeron:

- Difracción de Rayos X (DRX): por medio de esta técnica se determinó la estructura cristalina, orientación y tensiones residuales en las películas obtenidas.
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): usando esta técnica se observó la superficie y la sección transversal de las muestras, obteniendo así, información sobre el posible mecanismo de crecimiento de las películas delgadas. Esta técnica permite observar la topografía, detectar defectos como grietas o poros, así como también, su morfología y estructura superficial.
- Espectroscopia RAMAN: Se empleó espectroscopía Raman en geometría de retrodispersión para la identificación de fases basadas en Sn–S y la evaluación de orden local, textura (orientación) y microtensión en las películas. Los espectros se adquirieron en puntos representativos de cada muestra (múltiples mediciones por película) controlando la potencia incidente y el tiempo de integración para evitar calentamiento o daño del recubrimiento. Previamente a cada sesión se verificó la calibración del desplazamiento Raman según el procedimiento del fabricante.

En la Tabla 3 se presenta las condiciones experimentales de la capa nucleante de la película de ZnS sintetizada.

Tabla 3

Condiciones experimental de las películas delgadas según las muestras tomadas, con variación en los parámetros

Muestra	[ ] de sulfato de zinc	[ ] de EDTA	[ ] de tiosulfato de sodio (M)	pH final	Temperatura (°C)	Tiempo de inmersión (h)
M8	0.3	0.3	0.3	2.6	75	3

Nota. Elaboración propia.

V. Resultados y discusión

5.1. Análisis del crecimiento de las películas delgadas por microscopía electrónica de barrido

En la Figura 13 se muestra la micrografía correspondiente a la película de sulfuro de estaño depositada con 1 g de cloruro de estaño, tartrato de sodio a 1 M y tiosulfato 0.5 M, denominada muestra de partida. La imagen evidenció que el crecimiento del depósito ocurrió mediante un mecanismo de aglomerado por aglomerado, lo cual se infiere directamente de la morfología observada, donde las partículas se presentan como agregados previamente formados que se adhieren a la superficie. Posteriormente, este comportamiento fue respaldado por el análisis de los diagramas de distribución de especies, los cuales mostraron que las especies hidroxiladas presentes en la solución favorecen la nucleación homogénea en el volumen de la solución y no directamente sobre el sustrato.

La película resultante fue porosa, debido a que los aglomerados preformados en la solución se depositaron de manera dispersa sobre el sustrato y la película no logró densificarse adecuadamente. Cuando la nucleación ocurre en la solución, las partículas se forman primero en el medio líquido y luego migran hacia la superficie del sustrato, adhiriéndose como unidades individuales. Este tipo de crecimiento limita la coalescencia entre partículas, ya que no existe un crecimiento progresivo desde la superficie, sino una deposición puntual de entidades ya formadas. Como consecuencia, se reduce la difusión superficial entre partículas adyacentes, dificultando su reorganización y unión, lo que favorece la formación de vacíos interparticulares responsables de la porosidad observada (O. A. Ovchinnikova, 2017).

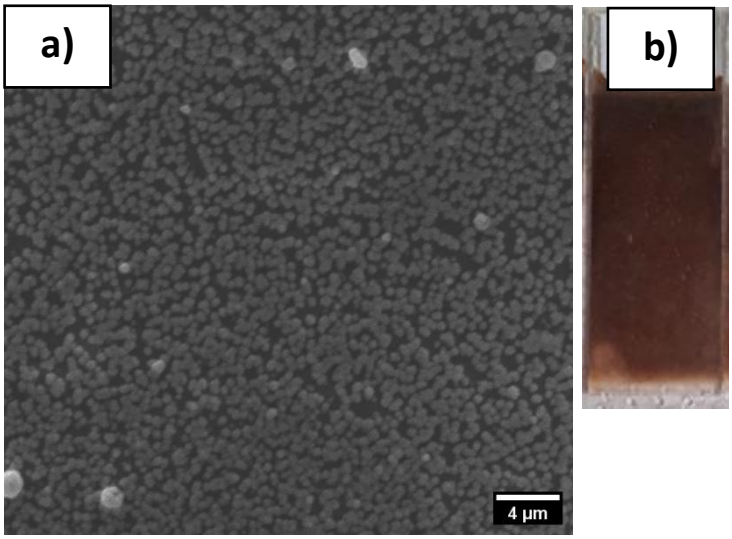
Además, las interacciones intermoleculares que gobiernan la adhesión entre los aglomerados y el sustrato, como fuerzas de Van der Waals, interacciones dipolo-dipolo y posibles enlaces de hidrógeno con especies adsorbidas, pueden no ser suficientes para garantizar una unión firme y continua. Esto puede provocar que algunos aglomerados no se adhieran adecuadamente o se desprendan parcialmente, incrementando la rugosidad y la porosidad de la película. En contraste, cuando la nucleación ocurre directamente sobre el sustrato, el crecimiento es más gradual, favoreciendo la difusión entre partículas y la formación de una película más compacta y continua (C. Suresh, 2018).

El tamaño promedio de partícula determinado a partir de treinta mediciones fue de 0.58 µm. Subramanian et al. (2001) reportaron un valor de tamaño de partícula similar en películas depositadas mediante electrodeposición catódica. De acuerdo con la literatura, diversos factores pueden favorecer la prevalencia del mecanismo de crecimiento aglomerado por aglomerado en la deposición por baño químico, entre ellos la hidrólisis de la fuente metálica, la complejación del ion metálico, el pH y la temperatura. En este caso particular, es probable que predomine este

mecanismo debido a que el precursor de estaño es fácilmente hidrolizable, lo que conduce a la formación de especies coloidales hidroxiladas en la solución.

Figura 13

a) Micrografía de muestra de partida (M1). b) película depositada sobre sustrato

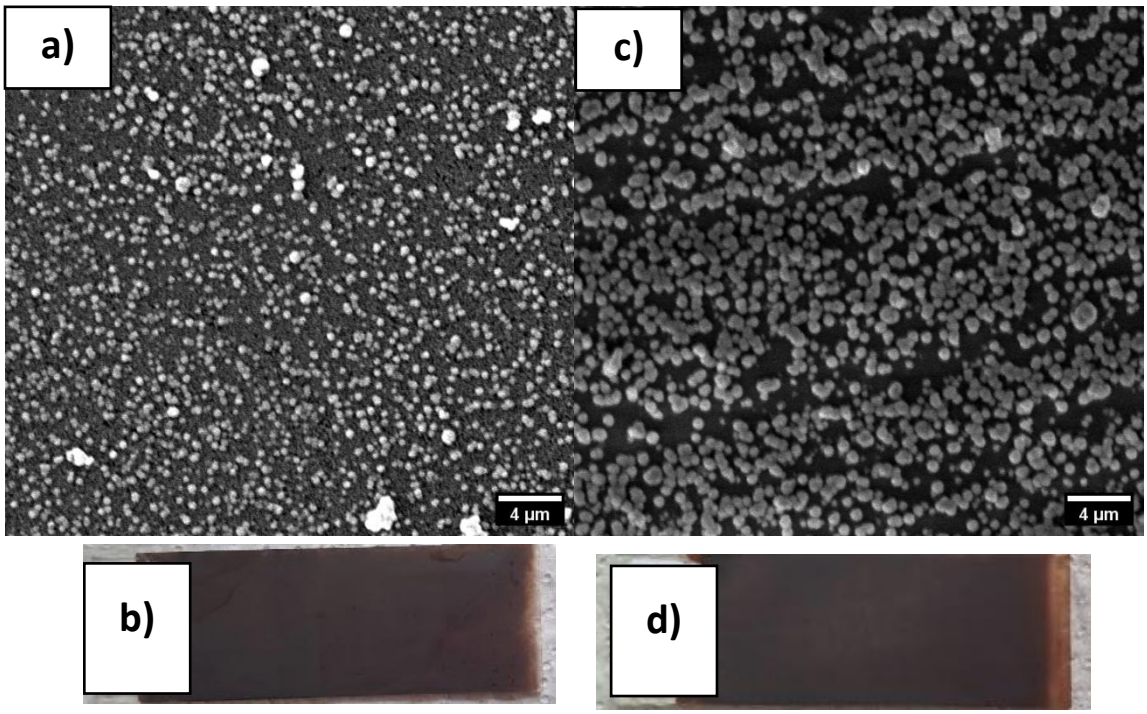


En la Figura 14 se presentan las micrografías que muestran el efecto del pH inicial sobre el crecimiento de las películas delgadas de sulfuro de estaño. Al aumentar el pH de la solución de 5 a 7, el depósito se vuelve más uniforme y compacto, lo que se refleja en una película de mayor densidad. Asimismo, este cambio favorece un incremento en el tamaño de las partículas agregadas: en la muestra M2 se observan partículas con un tamaño promedio de 0.50 µm, mientras que en la muestra M3 dicho tamaño aumenta a 0.85 µm. No obstante, en ambas muestras aún se aprecia una notable porosidad en la superficie.

Higadera et al. (2021) en su estudio mencionan que, al aumentar el pH en la solución de reacción, se liberan más hidróxidos y, por lo tanto, la agregación de hidróxidos se vuelve más adecuada como mecanismo de crecimiento. Actuando los agregados de hidróxido como catalizadores para la descomposición del precursor de azufre, acelerando la liberación de iones S^{2-} y, en consecuencia, la velocidad de reacción. Por lo tanto, los coloides de SnS se forman rápidamente y se adhieren a la superficie del sustrato nucleado como aglomerados. Esto podría explicar tanto el aumento en el tamaño de los aglomerados como la mayor formación de material.

Figura 14

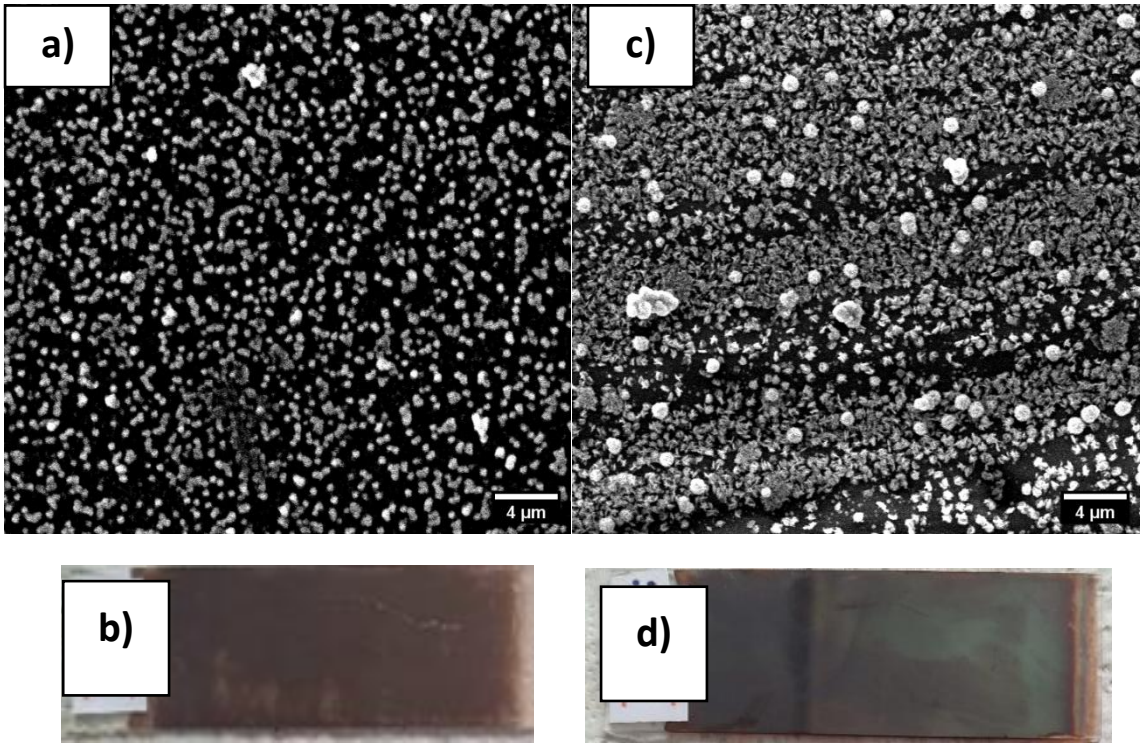
Micrografía efecto de la variación del pH. a) y b) película depositada a un pH de 5 (M2), c) y d) película depositada a un pH de 7 (M3)



En la Figura 15 se presentan las micrografías que muestran el efecto del cambio en la temperatura de la solución sobre las películas depositadas. El incremento de la temperatura favoreció una mayor presencia de agregados que conformaron el depósito. A una menor temperatura (50 °C), se logró obtener partículas pequeñas entre 0.36-0.57 µm, depositadas de manera muy dispersa, dando lugar a una película resultante muy porosa. A una mayor temperatura (70 °C), fue interesante encontrar en la micrografía dos tipos de morfología: unas partículas esféricas y otras partículas irregulares o granulares, que además predominaron en el depósito. Siendo esta última típica del SnS_2 de acuerdo con la literatura (Burton y Walsh, 2013).

Figura 15

Micrografía efecto de la variación de la temperatura. a) y b) película depositada a 50 °C (M4), c) y d) película depositada a 70 °C (M5)

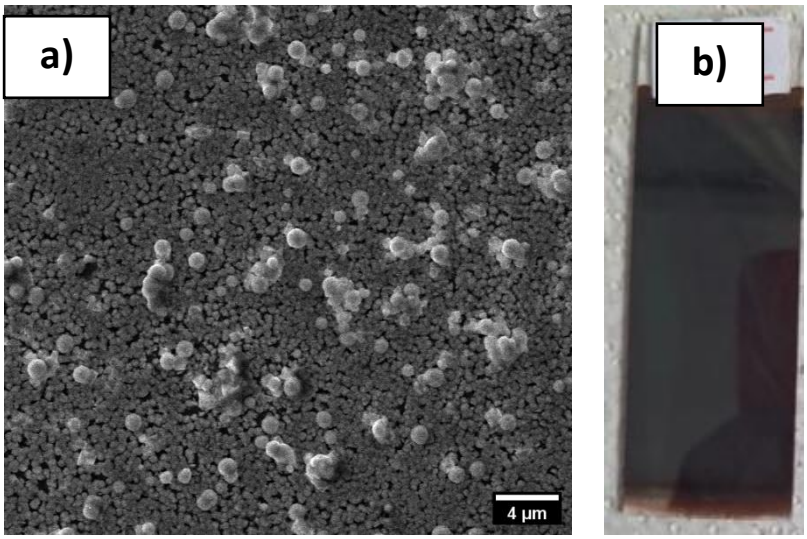


En la Figura 16 (a) se presenta la micrografía de la película depositada en un tiempo prolongado de 5 h. Este valor se tomó debido a que, en pruebas preliminares, se observó que este fue el tiempo máximo antes de que comenzara a ocurrir redisolución o desprendimiento de la película. Un mayor tiempo de depósito favoreció el crecimiento y agregación de los clústeres depositados en la superficie del sustrato, obteniéndose una película resultante más compacta, influyendo en el espesor y especularidad ganada en las películas como se observa en la Figura 16 (b). También se pueden notar partículas más grandes de tamaño promedio de 1.04 µm que las que conformaron la base más compacta con tamaño promedio de 0.49 µm.

A medida que aumenta el tiempo de inmersión, se generan y adsorben más clusters o agregados, los cuales llenan los vacíos existentes y refuerzan la interacción entre las partículas ya depositadas. Este proceso continuo de agregación y crecimiento conduce a una película más compacta, con menor porosidad y mayor espesor.

Figura 16

a) Micrografía de muestra depositada a un tiempo de 5 h (M7). b) película depositada sobre sustrato



Después de analizar la morfología superficial de las películas delgadas, se procedió a realizar un análisis estructural y molecular (vibracional) mediante las técnicas complementarias de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman, respectivamente. El DRX permitió evaluar la estructura cristalina del material, proporcionando información sobre las fases presentes y el ordenamiento periódico de los átomos en la red. Por su parte, la espectroscopía Raman se empleó para estudiar la estructura molecular a través de los modos vibracionales de los enlaces químicos, lo que permite identificar los compuestos formados y detectar posibles fases secundarias. En películas delgadas, ambas técnicas se consideran complementarias, ya que el DRX aporta información sobre la organización cristalina a largo alcance, mientras que Raman brinda información sobre la naturaleza de los enlaces y la estructura vibracional del material (Xia T. e., 2024).

5.2. Reacciones químicas implicadas en el crecimiento de películas delgadas con el software Visual MINTEQ

A través de los diagramas de distribución de especies se pueden deducir las posibles reacciones químicas que tuvieron lugar durante el depósito de las películas. Los diagramas fueron simulados utilizando el software Visual MINTEQ. Cabe señalar que solamente se muestra el análisis de las corridas de 1 a 5, debido a limitaciones técnicas del software.

5.2.1. Comportamiento del sistema químico para la corrida uno (muestra de partida)

La corrida 1 corresponde a la condición base del estudio experimental, cuyos parámetros de preparación del baño químico se detallan en la Tabla 1, donde se resumen las condiciones de todas las corridas realizadas. A partir de esta condición inicial se efectuó el análisis de especiación química con el objetivo de comprender el comportamiento de las especies presentes en solución y su posible influencia en el mecanismo de crecimiento de la película delgada.

Las concentraciones totales de cada componente en la mezcla del baño químico a un volumen total de 100 ml fueron las siguientes:

- Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$): 0.0448 M
- Tartrato de sodio ($Na_2C_4H_4O_6$): 0.30 M
- Tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$): 0.05 M

Con fines de uso del software Visual MINTEQ se tomaron las concentraciones como concentraciones molales. En este caso, los componentes se disocian completamente en agua en una disociación 1:1, por tanto, la concentración total de cada reactivo es igual a la concentración de la especie relevante. Las reacciones de disociación de los precursores empleados en el baño químico se presentan en las ecuaciones (1), (2) y (3).

$$SnCl_2 \cdot 2H_2O_{(s)} \rightarrow Sn^{2+}_{(ac)} + 2Cl^-_{(ac)} + H_2O_{(l)}$$

$[Sn^{2+}] = 0.0448$ M ó 0.045 m (ecuación 1)

$$Na_2C_4H_4O_{6_{(s)}} \rightarrow 2Na^+{}_{(ac)} + C_4H_4O_6^{2-}{}_{(ac)}$$

$[C_4H_4O_6^{2-}] = 0.30$ M ó 0.3 m (ecuación 2)

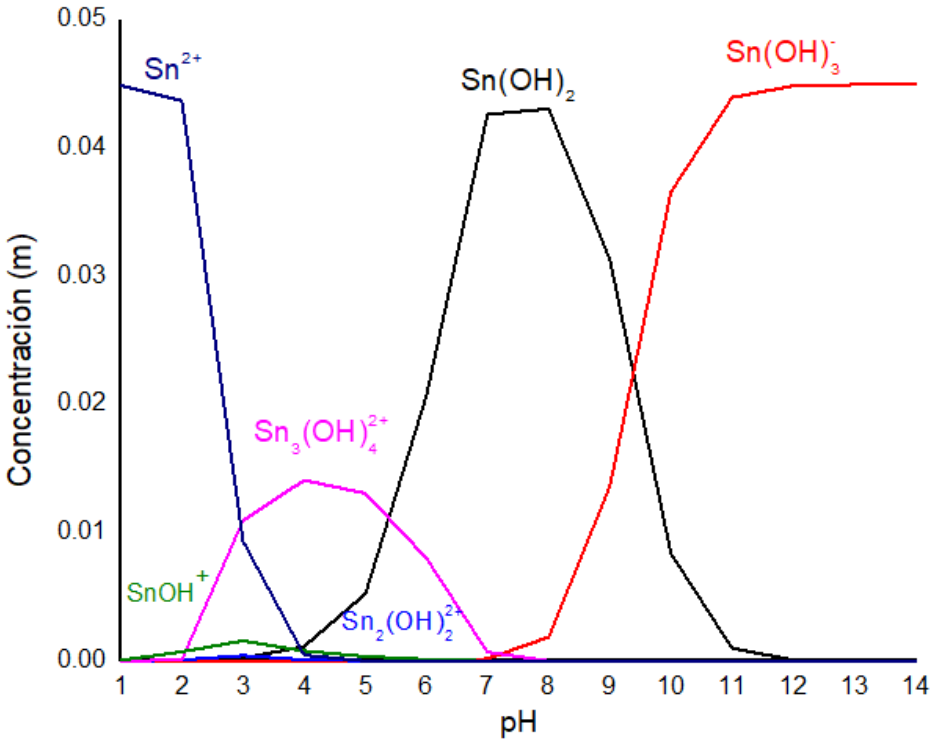
$$Na_2S_2O_{3_{(s)}} \rightarrow 2Na^+{}_{(ac)} + S_2O_3^{2-}{}_{(ac)}$$

$[S_2O_3^{2-}]$=0.05 M ó 0.05 m (ecuación 3)

En la Figura 17 se muestran todas las especies acuosas del estaño II que tienen lugar en el rango de pH 1 a 14. A un pH de 5.6 se observa que predominan las especies de $Sn_3(OH)_4^{2+}$ y $Sn(OH)_2$ tetrahidróxido de triestaño y dihidróxido de estaño, respectivamente. En donde, el catión polinuclear de $Sn_3(OH)_4^{2+}$por su naturaleza química es más estable que el $Sn(OH)_2$, ya que esta última especie tiende a precipitar, limitando la concentración del ion Sn^{2+} disuelto en la solución (Donaldson et al., 1995).

Figura 17

Diagrama de distribución de especies de estaño (II)

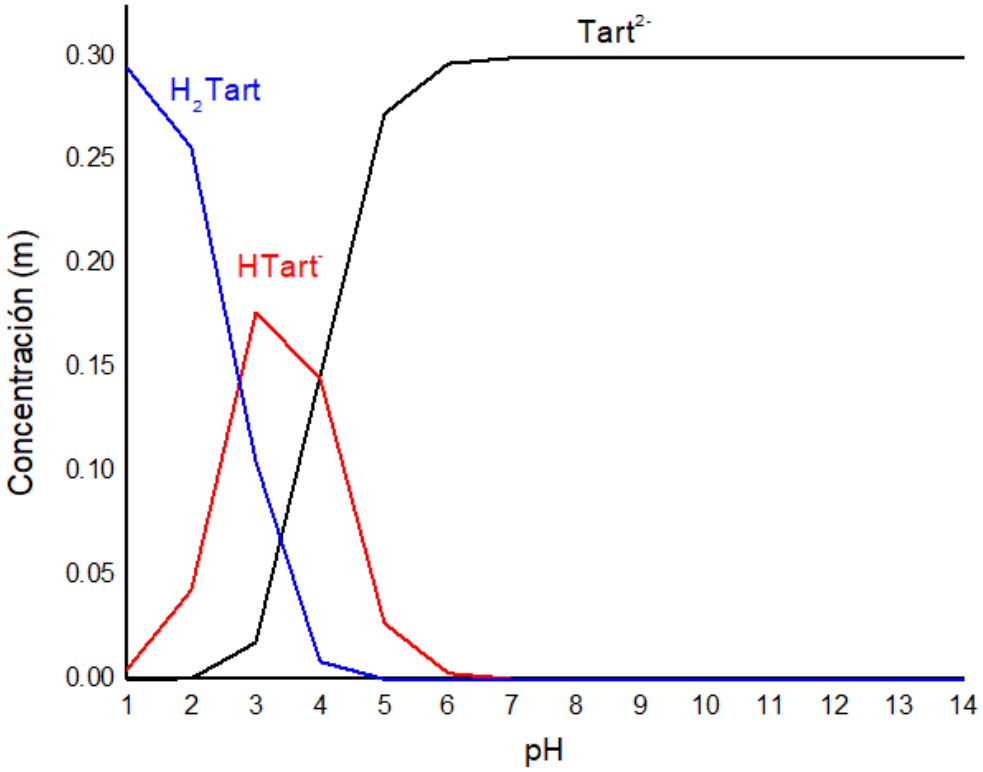


Nota. Fórmula del ion estaño: Sn^{2+}. Elaboración propia por medio del programa Origin Pro 8.5.

En la Figura 18 se presenta el diagrama de especiación para el ion tartrato. Para un pH de 5.6 la especie predominante es $Tart^{2-}$, el ion se encuentra totalmente deprotonado y en una menor medida se observa la especie de $HTart^{-}$ (Ballesteros et al., 2011).

Figura 18

Diagrama de distribución de especies de tartrato



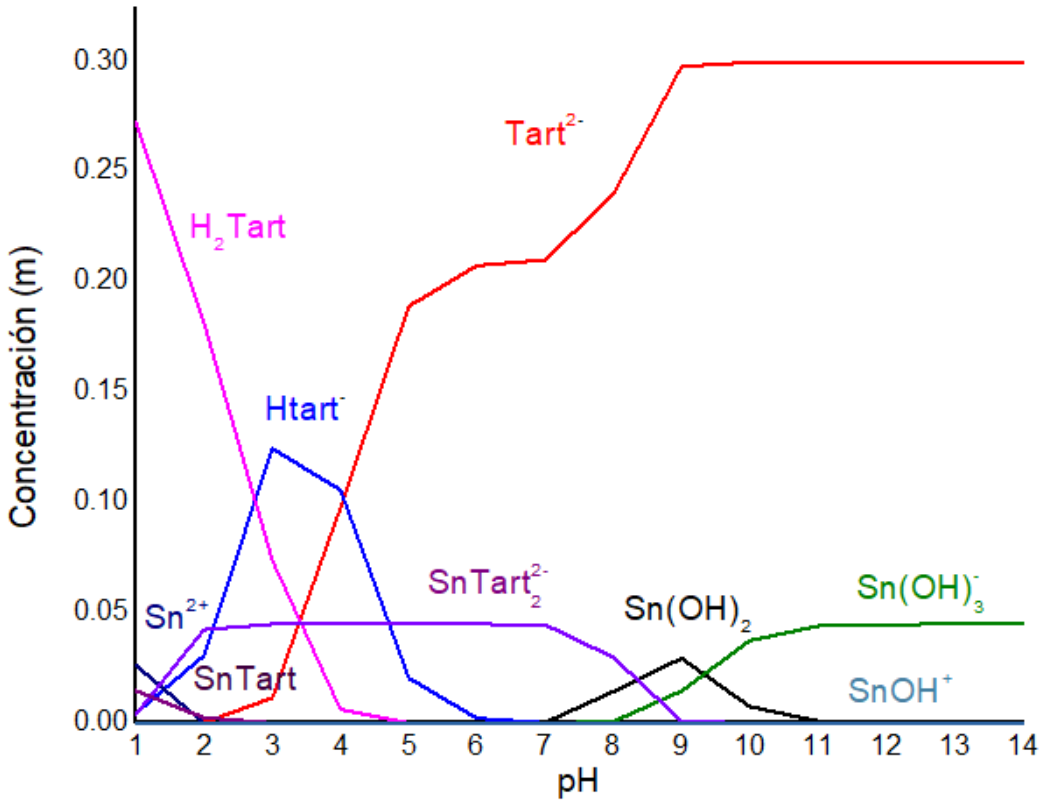
Nota. Fórmula del ion tartrato $(C_4H_4O_6)^{2-}$. Elaboración propia por medio del programa Origin Pro 8.5.

El ion tartrato actúa como un agente quelante eficaz en la formación de complejos con iones metálicos como el Sn^{2+}, gracias a la presencia de dos grupos carboxilato ($-COO^-$) y dos grupos hidroxilo (-OH) en su estructura. Estos grupos funcionales poseen pares de electrones no compartidos que pueden coordinarse simultáneamente al ion metálico, formando enlaces covalentes coordinados. Esta capacidad de coordinación múltiple permite la formación de complejos quelados, en las cuales el ion Sn^{2+} queda "atrapado" por el ion tartrato. Dicha interacción estabiliza al catión metálico en solución, previniendo su hidrólisis o precipitación prematura, y resulta fundamental en procesos como la síntesis por baño químico, donde se requiere una liberación controlada de la especiación del ion metálico (HAN et al., 2022).

En la Figura 19, se muestra el diagrama de distribución de especies del sistema estaño-tartrato. En ésta se puede observar claramente que a las condiciones de pH de 5.6, la especie $Tart^{2-}$ es consumida para dar lugar a la formación de complejos con Sn^{2+} formándose el complejo de $SnTar_2^{2-}$. Sin embargo, se puede observar parte de la especie $Tart^{2-}$ sin acomplejar y la especie $HTart^{-}$ posiblemente debido a un exceso del acomplejante.

Figura 19

Diagrama de distribución de especies del sistema estaño (II)-tartrato



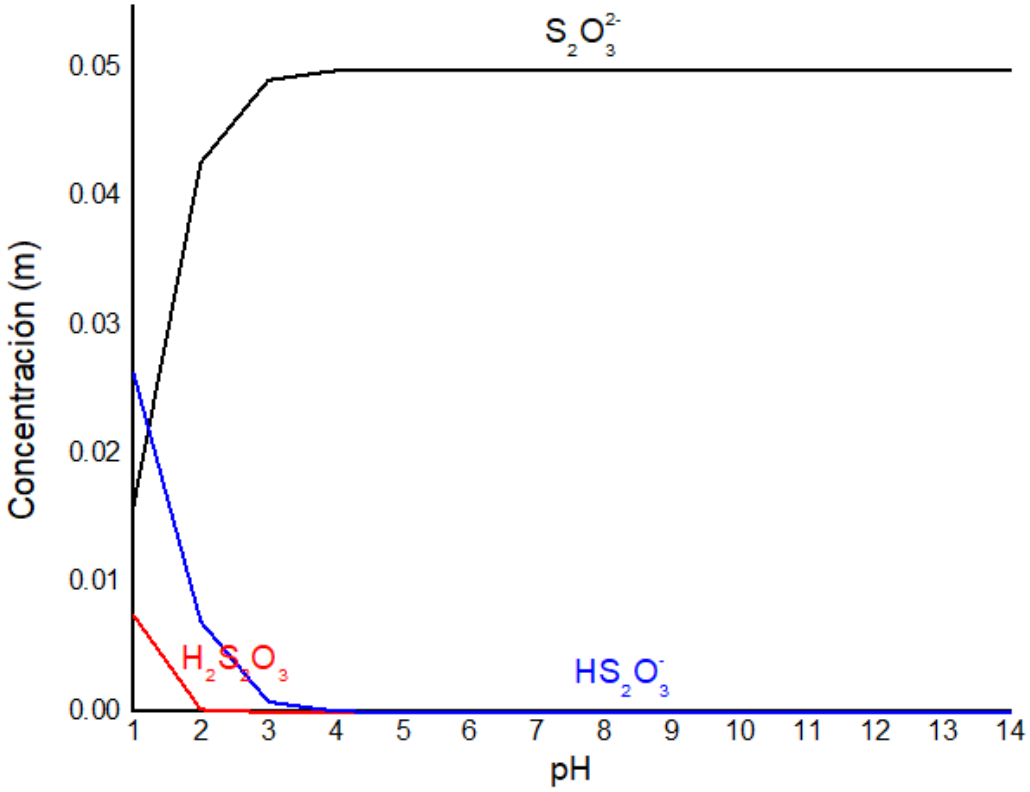
Nota. Elaboración propia por medio del programa Origin Pro 8.5.

El tiosulfato es una fuente de azufre ampliamente utilizada en baños químicos para formar sulfuros metálicos como SnS, destacándose por su papel en el control del crecimiento de películas delgadas debido a la lenta producción del ion S^{2-}.

En la Figura 20 se observan la presencia de las especies derivadas de la disociación del $Na_2S_2O_3$ e hidrolisis del ion $S_2O_3^{2-}$. A un pH de 5.6 el $S_2O_3^{2-}$ es la única especie disponible.

Figura 20

Diagrama de distribución de especies de tiosulfato

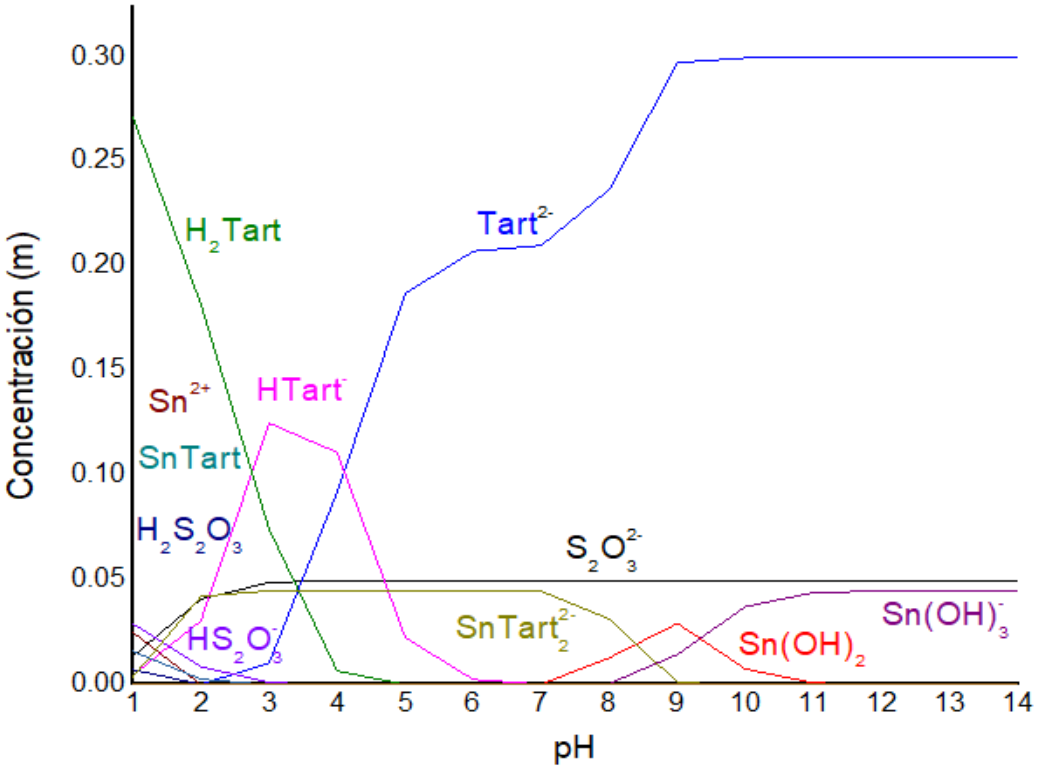


Nota. Fórmula del ion tiosulfato: $(S_2O_3)^{2-}$. Elaboración propia por medio del programa Origin Pro 8.5.

Después de analizar individualmente la contribución de especies de cada precursor en el baño químico en función del pH, se procedió a analizar el sistema completo que incluye el estaño II-tartrato-tiosulfato (Figura 21).

Figura 21

Diagrama de distribución de especies del sistema estaño (II)-tartrato-tiosulfato



Nota. Elaboración propia por medio del programa Origin Pro 8.5.

De esta manera, se planteó el mecanismo de reacción que posiblemente controló el crecimiento de las películas delgadas en el baño químico, tomando en consideración solamente las especies existentes al pH de 5.6, las cuales fueron las siguientes:

$Sn(OH)_2$: Hidróxido de estaño (II)

$Sn_3(OH)_4^{2+}$: Catión trihidróxido de trióxido de estaño (II) (complejo de estaño (II) con hidróxidos)

Tart-: ion tartrato

HTart-: ion hidrogenotartrato

$SnTar_2^{2-}$: Complejo bis (tartrato) estañoso (II)

S_2O_3: ion tiosulfato

Etapa1. Adsorción de hidróxidos de estaño (inicio de la nucleación)

Debido a las especies químicas presentes en la solución, el mecanismo de crecimiento que predomina en esta etapa inicial corresponde a un proceso de agregación, aglomerado por aglomerado (Chalapathi U. P., 2016). Las especies hidroxiladas de estaño, de carácter coloidal, pueden permanecer dispersas en la disolución o bien adsorberse sobre la superficie del sustrato.

La adsorción sobre el sustrato está favorecida por la naturaleza química del vidrio soda-cal. En medio acuoso, la superficie del vidrio sufre un proceso de hidratación que conduce a la formación de grupos silanol (≡Si–OH). Estos grupos superficiales pueden interactuar con las especies hidroxiladas de estaño mediante enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas y reacciones de condensación parcial entre grupos –OH, dando lugar a enlaces del tipo ≡Si–O–Sn. Como resultado, algunos complejos hidroxilados metálicos (MOH) quedan anclados a la superficie, generando sitios activos que actúan como centros iniciales para la nucleación heterogénea de la película (Iler, 1979; Brinker & Scherer, 1990).

En esta etapa pueden estar presentes especies como $Sn_3(OH)_4^{2+}$ y $Sn\,(OH)_2$, ambas potencialmente involucradas en el crecimiento inicial de la película. Sin embargo, debido a su naturaleza química, la especie $Sn\,(OH)_2$ presenta una mayor tendencia a precipitar en la disolución, lo que limita su participación efectiva en la formación del material sobre el sustrato. En contraste, las especies hidroxocomplejas cargadas muestran mayor estabilidad coloidal y mayor probabilidad de adsorción superficial, favoreciendo así el inicio del crecimiento de la película (Hodes, 2003). La representación de su fijación sobre la superficie del sustrato se muestra en las ecuaciones (4) y (5).

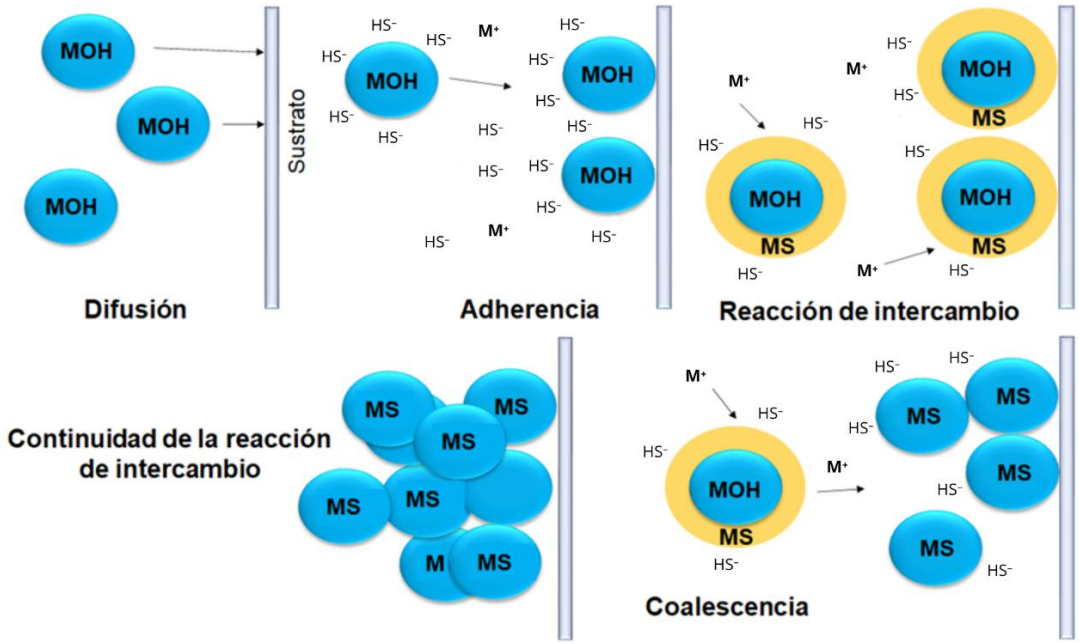
$$Sn_3(OH)_4^{2+}{}_{(ac)} \rightarrow Sn_3(OH)_4^{2+}{}_{(adsorbido)} \qquad \text{(ecuación 4)}$$

$$Sn(OH)_{2(a)} \rightarrow Sn(OH)_{2(adsorbido)} \downarrow \qquad \text{(ecuación 5)}$$

Este mecanismo de crecimiento de agregados se ilustra en la Figura 22.

Figura 22

Esquema del mecanismo de agregados por agregados para películas depositadas por DBQ



Nota. Adaptado de Chemical solution deposition of semiconductor films, por G. Hodes (2003), Marcel Dekker

Etapa 2. Sulfuración y formación del sulfuro metálico

Como se mencionó anteriormente en el caso del mecanismo de clúster por clúster, la formación del sulfuro metálico de interés ocurre por intercambio entre el grupo hidroxilo con el ion sulfuro que proviene del precursor de azufre, en este caso, el tiosulfato de sodio. De acuerdo al diagrama de especiación la solución de reacción presentó el $S_2O_3^{2-}$ disponible, aunque no se identificó la formación de un complejo de Sn-S_2O_3, no se descartó su papel como fuente de azufre para la formación de la película, ya que una de las razones por las cuales no pudo aparecer es la ausencia de la constante de formación del complejo en la base de datos del software Visual MINTEQ.

En estudios previos se ha demostrado que, en soluciones ligeramente ácidas a $\mathrm{pH} \geq 3$ el ion tiosulfato $S_2O_3^{2-}$ se descompone en sulfuro de hidrogeno (H_2S) proceso que se representa en la ecuación (6)**.** Posteriormente se disocia para dar el ion hidrosulfuro (HS^-) (Hodes, 2003) que, en este caso, es la fuente real de azufre que participa en el intercambio aniónico con los clústeres de hidróxido de estaño adsorbidos en la superficie del sustrato, como se muestra en la ecuación (7)**.**

$$S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow H_2S + SO_4^{2-} \quad \text{(ecuación 6)}$$

$$H_2S + H_2O \leftrightarrow HS^- + H_3O^+ \quad \text{(ecuación 7)}$$

El ion HS^- generado en solución actúa entonces como fuente de azufre para reaccionar con las especies hidroxiladas de estaño previamente adsorbidas sobre la superficie del sustrato. Como resultado de este intercambio aniónico, los grupos hidroxilo son reemplazados por azufre, conduciendo a la formación de sulfuro de estaño sólido (SnS) y liberación de agua. Este proceso global de sulfuración superficial se describe en la ecuación (8)**.**

$$Sn_3(OH)_4^{2+} + 4HS^- \rightarrow 3SnS + 4H_2O \quad \text{(ecuación 8)}$$

Etapa 3. Liberación de iones metálicos a partir del complejo estaño-tartrato

El rol del agente acomplejante es de vital importancia para mantener una precipitación controlada durante el depósito de las películas delgadas. Ya que su función consiste en atrapar los iones metálicos temporalmente en la solución, para luego liberarlos hacia la superficie del sustrato, manteniendo la concentración total del ion metálico. Para el sistema estudiado se encontró la formación del complejo $SnTart_2^{2-}$. La liberación de iones Sn^{2+} a partir de este complejo se representa mediante el equilibrio mostrado en la ecuación (9). Cuando las especies de hidróxidos son consumidas en las reacciones de sulfuración sobre la superficie del sustrato, nuevos compuestos de hidróxidos se pueden formar en el seno de la solución con los iones liberados del complejo, permitiendo la continuidad del crecimiento de la película y aumento de espesor de la misma. Esta regeneración de especies hidroxiladas en solución a partir del Sn^{2+} liberado se describe en la ecuación (10).

$$SnTar_2^{2-} \leftrightarrow Sn^{2+} + 2Tart^{2-} \quad \text{(ecuación 9)}$$

$$3\,Sn^{2+} + 4H_2O \leftrightarrow Sn_3(OH)_4^{2+} + 4H^+ \quad \text{(ecuación 10)}$$

5.2.2. Comportamiento del sistema químico para la corrida dos y tres

Como se observa en la Tabla 4, para estas corridas experimentales solo se varió la cantidad de cloruro de estaño, modificándose así, la concentración de la especie relevante $[Sn^{2+}]$, mientras que, las concentraciones de los demás reactivos se mantuvieron constantes.

Tabla 4

Variación de la cantidad de estaño

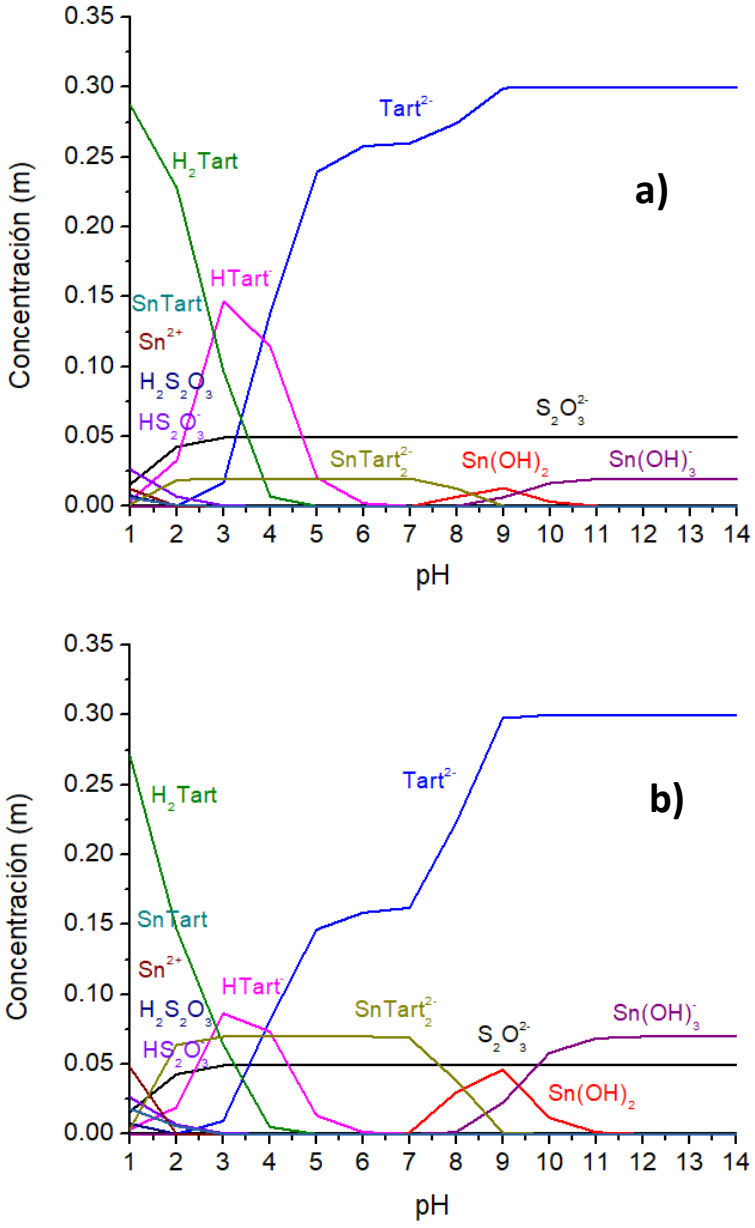
Corrida	$[\boldsymbol{Sn^{2+}}]$**, m**	$[\boldsymbol{C_4H_4O_6^{2-}}]$**, m**	$[\boldsymbol{S_2O_3^{2-}}]$**, m**
2	0.02	0.3	0.05
3	0.07	0.3	0.05

Nota. Elaboración propia.

En la Figura 23 se presenta el comportamiento del sistema químico cuando se varió la cantidad de estaño en el baño químico. Al pH de 5.6 es posible observar que al incrementar la cantidad de estaño desde 0.02 a 0.07 m, la concentración del complejo $SnTart_2^{2-}$ aumenta, por ende, aumenta la cantidad de acomplejante consumido. Con lo que se verifica el rol del acomplejante. Por el principio de Le Chatelier al incrementar la concentración de uno de los reactivos el equilibrio se desplazará hacía la formación de los productos en este caso, hacía la formación de complejos.

Figura 23

Efecto de la variación de estaño en la distribución de especies. a) 0.02 m y b) 0.07 m



Nota. Elaboración propia por medio del programa Origin Pro 8.5.

5.2.3. Comportamiento del sistema químico para la corrida cuatro y cinco

En la Tabla 5 se muestran las concentraciones totales de precursores metálicos y del agente acomplejante en la solución, como se observa en estas corridas experimentales únicamente se varió la cantidad del tartrato, modificándose así, la concentración de la especie relevante $[C_4H_4O_6^{2-}]$, mientras que, las concentraciones de los demás reactivos se mantuvieron constantes.

Tabla 5

Variación de la cantidad del agente acomplejante de tartrato

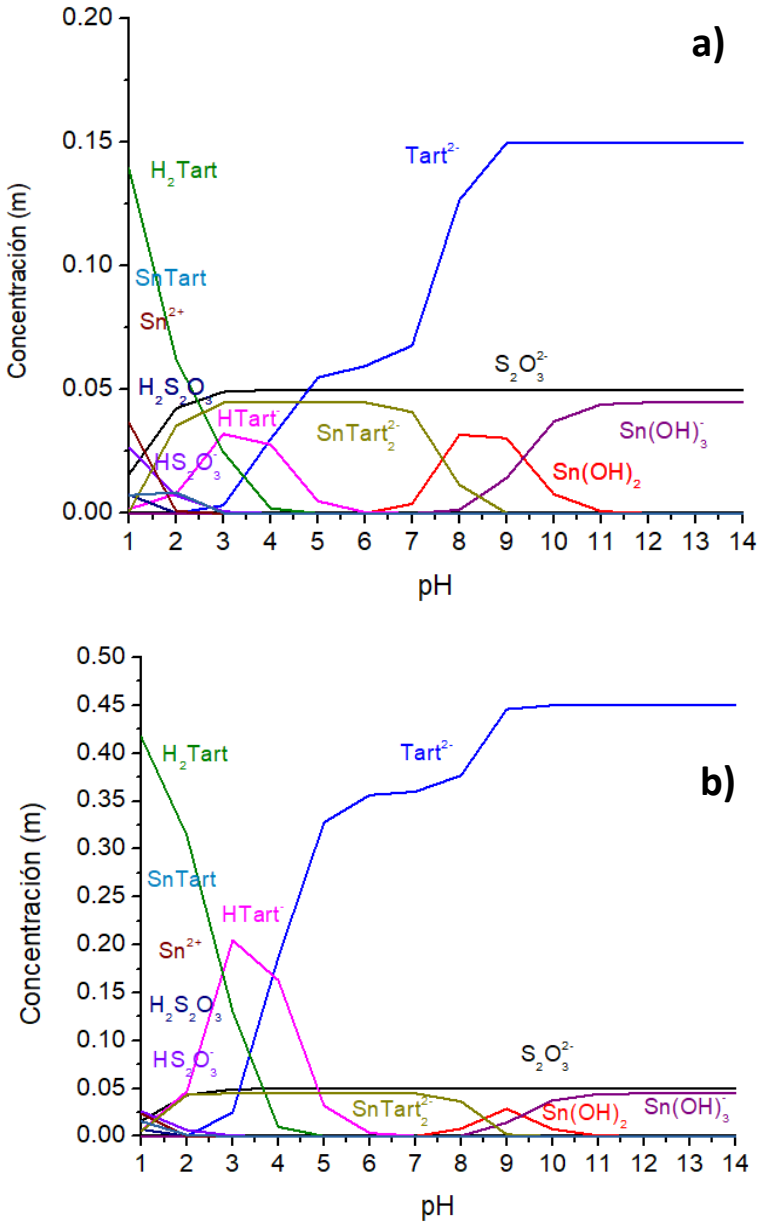
Corrida	$[\boldsymbol{Sn^{2+}}]$**, m**	$[\boldsymbol{C_4H_4O_6^{2-}}]$**, m**	$[\boldsymbol{S_2O_3^{2-}}]$**, m**
4	0.045	0.15	0.05
5	0.045	0.45	0.05

Nota. Elaboración propia.

En la Figura 24 se presenta el comportamiento del sistema químico cuando se varió la cantidad del agente acomplejante en el baño químico. Se observa que el incremento en la cantidad de tartrato desde 0.15 a 0.45 m, no promueve un cambio significativo ni en la formación de complejos con estaño. Esto indica que el estaño es el reactivo limitante y que posiblemente se haya consumido al pH de estudio. Quedando libre el agente acomplejante de tartrato.

Figura 24

Efecto de la variación del agente acomplejante en la distribución de especies. a) 0.15 m y b) 0.45 m



Nota. Elaboración propia por medio del programa Origin Pro 8.5.

5.3. Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas obtenidos permitieron identificar de manera cualitativa las fases presentes y apreciar cambios en el orden cristalino de las películas de SnS sintetizadas por baño químico. En todos los ensayos se utilizó la misma formulación de partida y, a partir de ella, se evaluó el efecto del pH, de la temperatura del baño y del tiempo de reacción. El procesamiento de datos se realizó en OriginPro 8.5; la asignación de picos se efectuó por comparación de posiciones 2θ con patrones de la base PDF mediante el programa MDI JADE 6. En esta sección no se aplicaron procedimientos de cuantificación (Rietveld/RIR) ni se calcularon tamaños de cristalito; por tanto, las conclusiones se sustentan en la presencia o ausencia de señales características.
Para facilitar la lectura de las figuras se empleó una notación simbólica para representar las fases identificadas:

- Hexahidroxido-oxido de estaño (II) $Sn_6O_4(OH)_4$ (fase ♦, PDF 46-1486)
- Tartrato de estaño $C_4H_4O_6Sn$ (fase ●, PDF 01-0529)
- Trisulfuro de diestaño Sn_2S_3 (fase ✱, PDF 30-1379/PDF 14-0619)
- Sulfuro de estaño, Herzenbergita SnS (fase ♥, PDF 39-0354)

5.3.1. Variación de pH

En la Figura 25 se muestran los difractogramas obtenidos de las muestras depositadas a diferentes valores de pH inical. En general en los tres difractogramas se lograron identificar las mismas fases en las siguientes posiciones. Para la muestra M2, se identificó $Sn_6O_4(OH)_4$ en 25,9°, 36,1°, 48,9°, °2θ, Sn_2S_3 en 26,4°, 33,3°, 38,4°, 45,3°, °2θ, $C_4H_4O_6Sn$ en 15,8°, 18,6°, 44,2°, 45,5°, °2θ y SnS en 26,0°, 31,4°, 39,0°, 54,6°, °2θ. Para la muestra M3, se identificó $Sn_6O_4(OH)_4$ en 26,0°, 36,2°, 49,0° 2θ**,** Sn_2S_3 en 26,5°, 33,4°, 38,5°, 45,4° 2θ**,** $C_4H_4O_6Sn$ en 16,0°, 18,5°, 44,3°, 45,6° 2θ y SnS en 26,0°, 31,5°, 39,1°, 54,7° 2θ**.**

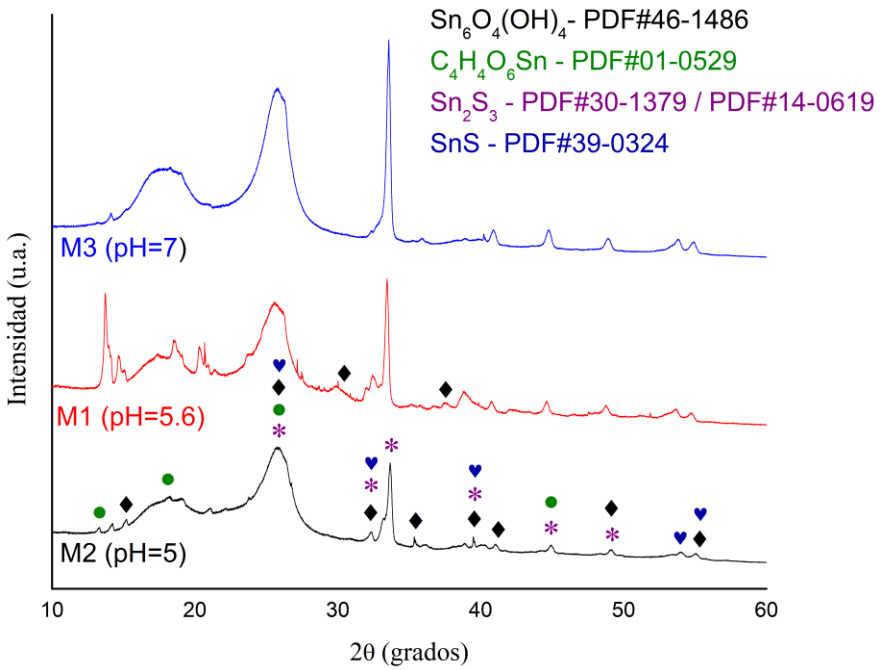
Con el incremento del pH desde 5 a 7, se puede apreciar un ligero incremento de la intensidad de los picos, esto debido a un incremento relativo de la fracción volumétrica de las fases identificadas o un mejor ordenamiento cristalino de ellas. Este comportamiento podría asociarse a una mayor deposición del material o un ligero crecimiento de los cristales.

Debido al sistema químico del baño, es posible explicar la presencia de estas fases. En el caso de la fase de $C_4H_4O_6Sn$ se puede explicar considerando la formación de complejos y la cristalización. Cuando el tartrato atrapa el Sn^{2+} libre en la solución, posteriormente, dicho complejo puede organizarse y cristalizar, para ser detectable mediante DRX. Por otra parte, la fase de $Sn_6O_4(OH)_4$ se explica por la hidrolisis parcial y cristalización de Sn^{2+} en solución acuosa.

La fase de Sn_2S_3 se forma cuando el estaño está presente tanto como Sn^{2+} y Sn^{4+}. Es importante considerar que el ion Sn^{2+} es muy susceptible a oxidarse a Sn^{4+}, inclusive, por la exposición del aire ambiental, esta oxidación es parcial dado que si fuese completa se formaría SnS_2, y por esa razón se considera una fase intermedia entre el SnS y SnS_2 (Centre for Sustainable Chemical Technologies, 2012). Mientras que, la fase de SnS se forma principalmente por reacción entre Sn^{2+} y S^{2-} disponibles (Tanusevski, Optical and photoelectric properties of SnS thin films prepared by chemical bath deposition, 2003).

Figura 25

Patrón de DRX. Efecto de la variación del pH



Nota. Elaboración propia, por medio del programa Origin Pro 8.5 y con ayuda del programa Jade para identificar las fases cristalinas.

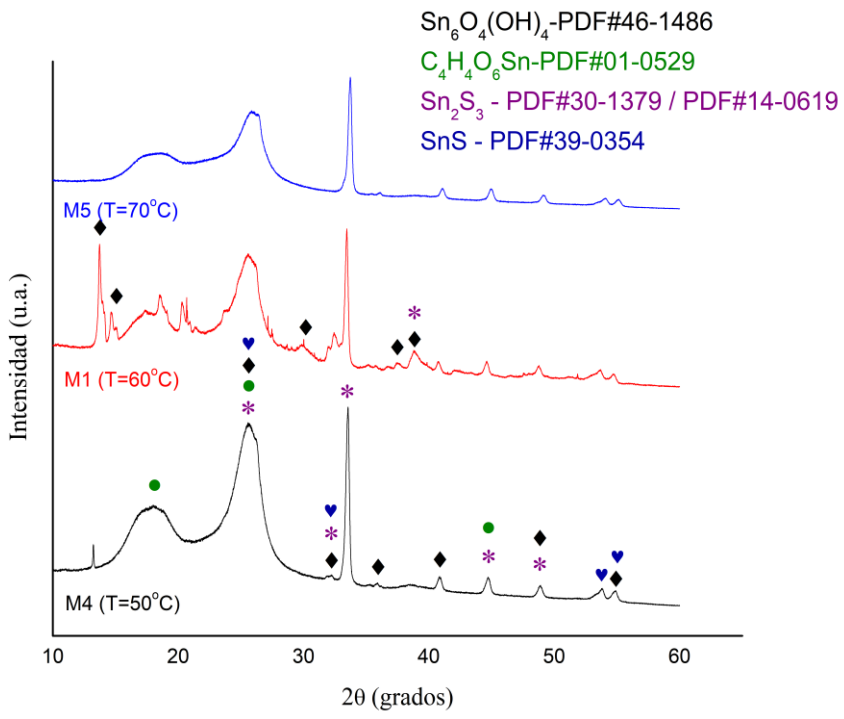
5.3.2. Variación de temperatura

En la Figura 26 se muestran los difractogramas de las muestras depositadas a diferentes temperaturas del baño desde 50 °C a 70 °C. Igualmente que, en el caso anterior de la variación del pH, se lograron identificar las mismas fases cristalinas las cuales fueron: $C_4H_4O_6Sn, Sn_6O_4(OH)_4, Sn_2S_3, SnS$.

A diferencia del efecto observado al variar el pH, al incrementar la temperatura del baño se aprecia una disminución en la intensidad de los picos correspondientes a la fase principal. Este comportamiento puede atribuirse a la aparición de la fase SnS_2, favorecida a mayores temperaturas por la oxidación parcial o total de Sn^{2+} a Sn^{4+}. Esta hipótesis se sustenta en las micrografías, donde se observa claramente una morfología característica de SnS_2. No obstante, esta fase no fue detectable mediante la base de datos MDI Jade 6, posiblemente porque se encuentra en forma amorfa o parcialmente cristalina, ya que difractogramas de SnS_2 amorfo en películas delgadas han sido reportados previamente por debajo de los 35° 2θ (Tanusevski, Optical and photoelectric properties of SnS thin films prepared by chemical bath deposition, 2003)

Figura 26

Patrón de DRX. Efecto de la variación de la temperatura



Nota. Elaboración propia, por medio del programa Origin Pro 8.5 y con ayuda del programa Jade para identificar las fases cristalinas.

5.3.3. Variación de tiempo

Después de estudiar los efectos del pH y la temperatura del baño, se analizaron los difractogramas obtenidos al variar el tiempo de inmersión de los sustratos de vidrio en la solución del baño químico. El efecto de este parámetro sobre el desarrollo de la estructura cristalina se muestra en la Figura 27. Cabe mencionar que también se mantiene la presencia de las fases de $C_4H_4O_6Sn, Sn_6O_4(OH)_4, Sn_2S_3, SnS$.

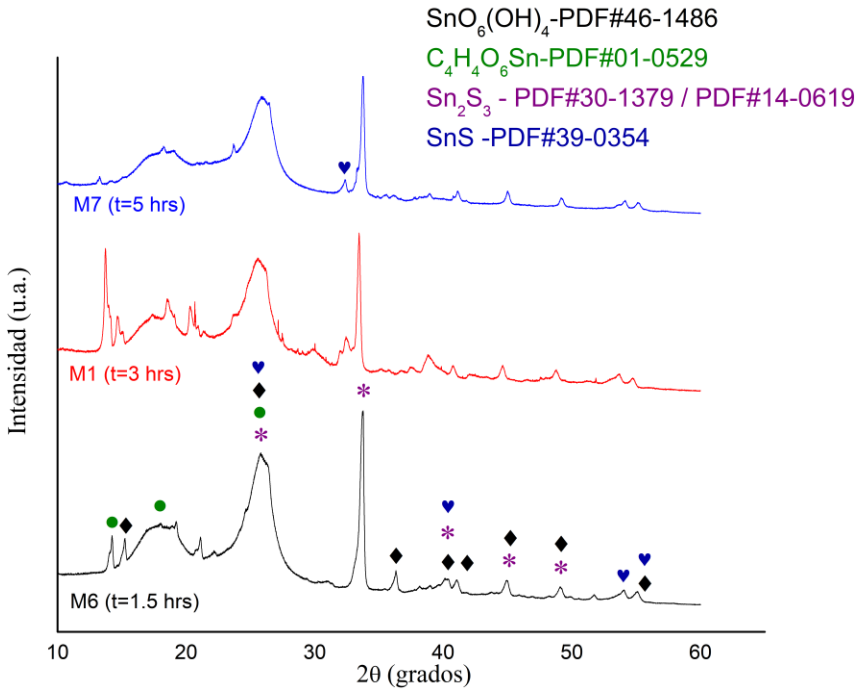
Con el incremento del tiempo de inmersión no se logró observar un incremento en la intensidad de los picos, al contrario, se observa una disminución. Lo cual podría ser muy contradictorio porque se supone que a mayor tiempo de deposición mayor espesor de la película, esto puede explicarse por el hecho de que a un mayor tiempo el crecimiento preferencial de los cristalitos de Sn_2S_3 se ven desfavorecidos, esto se puede sustentar tras la observación de la disminución de las señales alrededor de los 26 y 34 °2θ, atribuibles a la fase de Sn_2S_3. Favoreciendo en su lugar a mayor tiempo el crecimiento preferencial de cristalitos del SnS evidenciado por la aparición de un pico alrededor de los 24 °2θ.

Después de estudiar los efectos del pH y la temperatura del baño, se analizaron los difractogramas obtenidos al variar el tiempo de inmersión de los sustratos de vidrio en la solución del baño químico. El efecto de este parámetro sobre el desarrollo de la estructura cristalina se presenta en la Figura 26. En todos los casos se mantiene la presencia de las fases de $C_4H_4O_6Sn, Sn_6O_4(OH)_4, Sn_2S_3, SnS$.

Con el incremento del tiempo de inmersión no se observa un aumento en la intensidad de los picos; por el contrario, se aprecia una disminución progresiva, lo cual resulta contradictorio a lo esperado, ya que se esperaría que un mayor tiempo de deposición condujera a un mayor espesor de la película y que esto se reflejaría en un aumento de la intensidad relativa de los picos característicos. Este comportamiento puede explicarse porque a tiempos prolongados el crecimiento preferencial de los cristalitos de Sn_2S_3 se pudo ver desfavorecido, lo que se evidencia en la disminución de las señales alrededor de 26° y 34° 2θ, atribuibles a dicha fase. En contraste, se favoreció el crecimiento de cristalitos de SnS, como lo indica la aparición de un nuevo pico alrededor de 24° 2θ (Centre for Sustainable Chemical Technologies, 2012).

Figura 27

Patrón de DRX. Efecto del tiempo de inmersión



Nota. Elaboración propia, por medio del programa Origin Pro 8.5 y con ayuda del programa Jade para identificar las fases cristalinas.

5.4. Análisis por espectroscopía RAMAN

El análisis Raman es una herramienta indispensable para caracterizar películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) porque permite identificar, con resolución de pocos cm^{-1}, los modos vibracionales intrínsecos del cristal y revelar fases secundarias que a menudo escapan a la difracción de rayos X. En el SnS ortorrómbico, los modos totalmente simétricos A_g se localizan alrededor de 95 cm^{-1} (traslación interlámina) y de 190–230 cm^{-1} (estiramientos intralámina), mientras que el modo B_{g3} (flexión) emerge cerca de 160 cm^{-1} y es muy sensible a la orientación y a la tensión de la red. La presencia de una banda intensa en 303–314 cm^{-1} corresponde al modo A_{1g} de SnS_2 o Sn_2S_3, indicador de oxidación superficial o exceso de azufre (Scientific H. , Normal Vibrational Modes, 2014).

Gracias a estos rasgos, el espectro Raman entre 50 y 500 cm^{-1} se convierte en un “termómetro” óptico que informa simultáneamente sobre tensión mecánica, orientación cristalina y pureza de fase en función de los parámetros de síntesis.

La Tabla 6 presenta la simbología y el significado de los modos vibracionales que se identificaron en este análisis Raman.

Tabla 6

Simbología de Modos vibracionales

Muestra	No Pico	Posición (cm^{-1})	Intensidad (u.a.)	Símbolo	Significado
M1	1	60.93	4376	LF	Vibración acústica / fondo
M1	2	69.61	4259	LF	Vibración acústica / fondo
M1	3	93.99	4669	Ag	Modo interlámina totalmente simétrico de SnS
M1	4	226.58	3296	Ag	Modo intralámina alto (sensible a tensión)
M1	5	307.97	4055	A_1g	Fase secundaria SnS_2 / Sn_2S_3
M2	1	64.88	1539	LF	Fondo
M2	2	93.99	2369	Ag	Modo interlámina
M2	3	221.21	1510	Ag	Modo intralámina alto (corrimiento $-\Delta\omega$)
M2	4	258.67	1222	2LA	Armónico de baja energía
M2	5	305.70	1470	A_1g	Fase secundaria SnS_2 / Sn_2S_3
M2	6	364.31	928	2-Ph	Combinación fonónica
M2	7	456.24	842	2-Ph	Combinación fonónica
M3	1	59.36	3499	LF	Fondo
M3	2	70.40	3115	LF	Fondo
M3	3	94.77	2760	Ag	Modo interlámina
M3	4	150.20	2216	B_3g	Modo flexional (emerge con compresión)
M3	5	228.88	2495	Ag	Modo intralámina alto
M3	6	305.70	3331	A_1g	Fase secundaria SnS_2 / Sn_2S_3
M4	1	68.82	2176	LF	Fondo
M4	2	93.99	2741	Ag	Modo interlámina
M4	3	222.75	1882	Ag	Modo intralámina alto
M4	4	305.70	1546	A_1g	Fase secundaria SnS_2 / Sn_2S_3

M5	1	66.46	2945	LF	Fondo
M5	2	94.77	4697	Ag	Modo interlámina
M5	3	218.91	2732	Ag	Modo intralámina alto (corrimiento –Δω)
M5	4	310.99	2688	A_1g	Fase secundaria SnS_2 / Sn_2S_3
M5	5	337.34	1739	2LA	Armónico
M5	6	426.75	1344	2-Ph	Combinación fonónica
M6	1	70.37	5089	LF	Fondo
M6	2	93.99	5692	Ag	Modo interlámina
M6	3	188.91	4081	Ag	Modo medio (débil en films tensos)
M6	4	227.35	4025	Ag	Modo intralámina alto
M6	5	311.74	5604	A_1g	Fase secundaria SnS_2 / Sn_2S_3
M7	1	60.14	3168	LF	Fondo
M7	2	69.61	3035	LF	Fondo
M7	3	80.63	3296	LF	Fondo
M7	4	93.20	3877	Ag	Modo interlámina
M7	5	226.58	2726	Ag	Modo intralámina alto
M7	6	305.70	3237	A_1g	Fase secundaria SnS_2 / Sn_2S_3

Nota. Elaboración propia, El pico a 150 cm^{-1} de M3 se asigna tentativamente a B_3g; en SnS el modo B_3g suele aparecer a 160–163 cm^{-1}, y puede desplazarse hacia 150 cm^{-1} bajo tensión compresiva fuerte. Fuente: (Scientific H. , Normal Vibrational Modes, 2014).

5.4.1. Variación de Ph

La Figura 28 contiene los espectros RAMAN de las películas depositadas a diferentes valores de pH inicial en la solución del baño químico. Los espectros Raman obtenidos muestran un comportamiento similar en cuanto a la posición y forma de las bandas principales. En los tres casos, se observan tres picos característicos alrededor de 100 cm^{-1}, 230 cm^{-1} y 320 cm^{-1}, correspondientes a los modos vibracionales del SnS con estructura ortorrómbica. Además, se encontraron otros modos vibraciones como: LF (vibración acústica/fondo), 2AL (armónico de baja energía), 2PH (combinación fonónica).

Entre pH 5 (M2) y pH 7 (M3) se observan claras variaciones en la posición y la intensidad de los modos totalmente simétricos A_g del SnS ortorrómbico. El modo intra-lámina (A_g ≈ 224–231 cm^{-1}), que en la muestra de referencia (M1, pH 5.6) aparece a 226.6 cm^{-1}, se desplaza a 221.2 cm^{-1} en M2 y a 228.9 cm^{-1} en M3. Este corrimiento de –5.4 cm^{-1} hacia bajas frecuencias a pH 5 indica tensión compresiva en la red, mientras que el desplazamiento positivo de +2.3 cm^{-1} a pH 7 sugiere relajación y ligera expansión del retículo («stress-shift» negativo para compresión y positivo para expansión, coeficiente. X ≈ –0.02 cm^{-1} Gpa^{-1}) (Xia, et al., 2016).

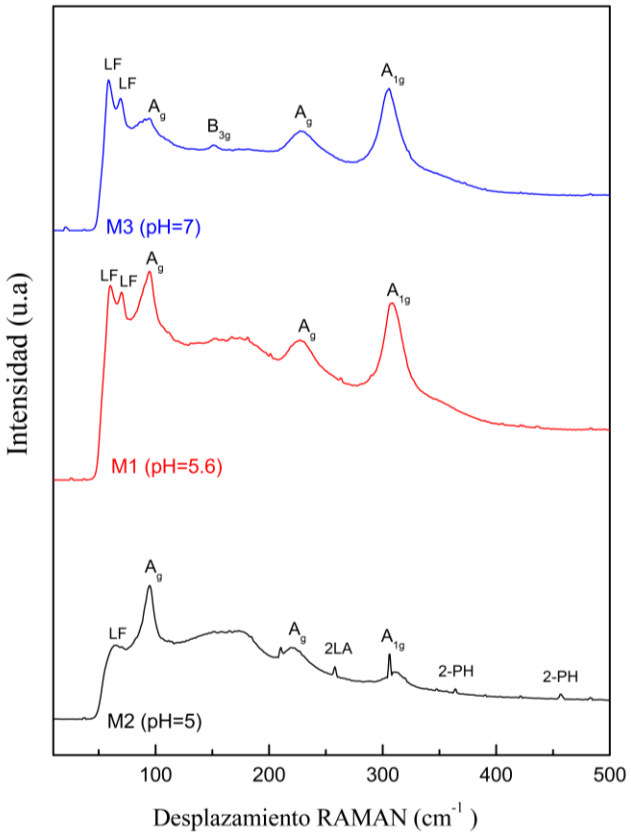
La razón de intensidades I(A_9 ≈ 225)/I(A_9 ≈ 95) aumenta de 0,63 en pH 5 a 0,91 en pH 7, lo que revela un incremento del orden intralámina y una mejor orientación cristalográfica, tal como se ha descrito para SnS cuando los cristales se alinean con el eje *armchair* respecto al haz láser (Chalapathi, Poornaprakash, & Park , 2026). Asimismo, la banda ≈ 305–312 cm^{-1}**,** atribuible a SnS_2 (A_1g) y/o a una contribución de Sn_2S_3**,** incrementa su intensidad en el espectro (I: 0,62 → 1,21); como se discutía anteriormente en los análisis de DRX, estas fases se presentan debido a la facilidad de oxidación parcial del estaño en medios ligeramente ácidos o a una mayor disponibilidad de iones sulfuro (S^{2-}) (Ninan, SudhaKartha, & Vijayakumar, 2019).

Por otro lado, la disminución de la intensidad del modo B_{g3} alrededor de 150 cm^{-1} en la muestra M3 indica una liberación del estrés acumulado. Este modo flexional se hace observable únicamente cuando la deformación angular disminuye, lo que también coincide con una reducción del fondo de fluorescencia de acuerdo con Tuschel (2014).

Finalmente, estos resultados revelaron que al aumentar la alcalinidad de la solución del baño químico se favoreció la formación de fases secundarias de SnS_2 y Sn_2S_3.

Figura 28

Espectro RAMAN. Efecto de la variación del pH



Nota. Elaboración propia por medio del programa Origin Pro 8.5.

5.4.2. Variación de temperatura

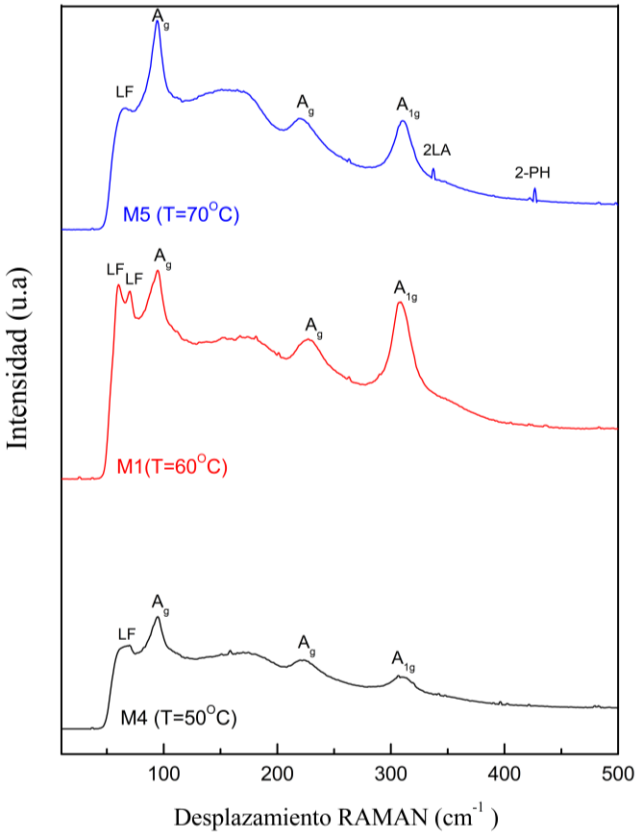
En la Figura 29 se presenta el espectro RAMAN que refleja el comportamiento estructural de las películas depositadas a diferentes temperaturas del baño. En estas muestras al igual que las muestras anteriores donde se estudió la variación del pH se obtuvieron los modos vibracionales (Ag, A1g) en las posiciones en (x cm-1, x cm-1) atribuibles a SnS ortorrómbico y fases secundarias de SnS_2 y Sn_2S_3, respectivamente. Se observa que al incrementar la temperatura del baño de 50 °C (M4) a 70 °C (M5), las intensidades de los picos correspondientes a los modos Ag y A1g aumentan, indicando una mejor cristalización y un mayor orden estructural en las películas depositadas a temperaturas más altas.

Al elevar la temperatura del baño de 50 °C (M4) a 70 °C (M5) el modo A_g intra-lámina muestra un corrimiento sistemático hacia menores frecuencias: 222.8 cm^{-1} (M4) → 218.9 cm^{-1} (M5). El coeficiente de desplazamiento térmico reportado para

SnS ($d\omega/dT \approx -0.02\ cm^{-1}\ °C^{-1}$) explica este cambio de 4 cm^{-1} como resultado de la tensión compresiva generada durante el enfriamiento acelerado de películas más calientes. Simultáneamente, la intensidad relativa I(Ag ≈ 225)/I(Ag 95) cae de 0.69 a 0.58, señal inequívoca de pérdida de orientación cristalina y aumento de defectos (disminución de la contribución coherente al tensor Raman). (Chalapathi, Poornaprakash, & Park , 2026). Los armónicos 2LA y 2-PH (≈ 337 y 426 cm^{-1}) aparecen únicamente en la muestra depositada a la temperatura más alta, lo que sugiere una mayor contribución de procesos multiphonónicos en una película con menor concentración de defectos de masa.

Figura 29

Espectro RAMAN. Efecto de la variación de la temperatura



Nota. Elaboración propia por medio del programa Origin Pro 8.5.

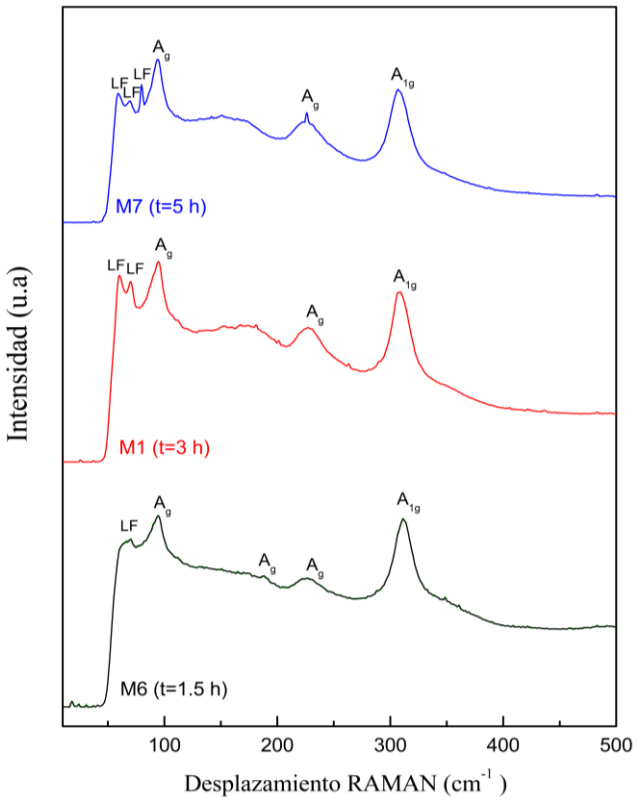
5.4.3. Variación de tiempo

El tiempo de depósito controla principalmente el grosor y la cinética de difusión. Como se puede apreciar en la Figura 30 entre 1.5 h (M6) y 5 h (M7) el modo A_g intra-lámina pasa de 227.3 cm^{-1} a 226.6 cm^{-1}, un desplazamiento marginal (<1 cm^{-1}) que indica estabilización de la tensión una vez que la película rebasa una masa crítica de ~300 nm (valor similar al observado por Li et al. en películas de electrodeposición continua). La razón I(Ag ≈ 225)/I(Ag 95) permanece casi constante (≈ 0.70), lo que confirma que la orientación cristalográfica se define en las primeras etapas del crecimiento y ya no varía de forma apreciable con el espesor. (Vikraman, et al., 2019)

En cambio, el modo A_{1g} de la fase secundaria se reduce suavemente (I ≈ 1.0 → 0.84), coherente con la coalescencia de granos SnS y la "encapsulación" de especies ricas en azufre a medida que el film engrosa; un fenómeno análogo se documentó en sulfidación de Sn metálico, donde la señal de SnS_2 se atenúa tras 4 h de exposición. (Ninan, SudhaKartha, & Vijayakumar, 2019).

Figura 30

Espectro RAMAN. Efecto de la variación en el tiempo



Nota. Elaboración propia por medio del programa Origin Pro 8.5.

La importancia de este análisis de RAMAN es que permitió detectar claramente el SnS a diferencia de la técnica de DRX. En rutas de deposición por baño químico optimizadas se reporta SnS ortorrómbico predominante tras 3–6 h de crecimiento, con sensibilidad a pH, relación Sn/S, complejantes y post-tratamientos; a la vez es común observar trazas de Sn_2S_3 /$Sn\,S_2$ en función del régimen químico (Ortega, 2022) (Kitabayashi, 2015).

En contraste, en este trabajo el volumen está dominado por $Sn_6O_4(OH)_4$y Sn_2S_3 (DRX), mientras Raman ya muestra firmas de SnS, lo que sugiere nucleación/crecimiento parcial de SnS concentrado en superficie o dominios finos. Esta situación intermedia es consistente con la literatura cuando el tiempo y la química del baño favorecen rutas de hidrólisis (oxihidróxido) y sulfuración incompleta (interfase Sn_2S_3 /$Sn\,S_2$) antes de consolidar SnS en el volumen (Kitabayashi, 2015).

VI. Conclusiones

Después de analizar los resultados obtenidos a lo largo de toda la investigación se establecieron las siguientes conclusiones en relación con los objetivos planteados:

Se concluye que la variación controlada de los parámetros experimentales, como pH, tiempo de inmersión, temperatura y concentración de reactivos, influye significativamente en la morfología, densidad y uniformidad de las películas de SnS. El aumento del tiempo de inmersión y el ajuste del pH hacia valores más alcalinos mejoraron la compactación y el crecimiento de clústeres, optimizando las características de las películas como material absorbedor para celdas solares. Un pH de 7, una temperatura de 60 °C y un tiempo de inmersión de 180 minutos produjeron las películas más compactas y homogéneas.

Se lograron depositar películas delgadas de SnS con recubrimientos continuos y uniformes sobre el sustrato mediante la técnica de baño químico, evidenciando que la selección cuidadosa de los parámetros del baño es importante para garantizar la homogeneidad y estabilidad morfológica de las películas depositadas.

El estudio permitió identificar que formulaciones con pH ligeramente alcalino, tiempos de inmersión prolongados y un equilibrio adecuado entre la concentración de Sn^{2+} y el tartrato de sodio favorecen películas más compactas, homogéneas y con menor porosidad. La caracterización por DRX y Raman permitió identificar la coexistencia de fases y entender la dinámica del crecimiento superficial y volumétrico de las películas. Aportando una base sólida para el diseño y optimización de películas delgadas de SnS de alta calidad para aplicaciones fotovoltaicas.

Se describieron con detalle las reacciones químicas implicadas y se determinó como mecanismo de crecimiento predominante el de “clúster por clúster” y la sulfuración de los iones metálicos, destacando el papel del tartrato de sodio como agente acomplejante que regula la liberación de Sn^{2+}.

VII. Recomendaciones

Se recomienda implementar un protocolo estandarizado de limpieza de sustratos previo al depósito por baño químico, que incluya lavado químico, enjuague con agua desionizada y secado controlado. Asimismo, debe evitarse el contacto directo con la superficie activa y realizar la manipulación únicamente por los bordes, con el fin de minimizar la presencia de contaminantes que puedan afectar la nucleación y el crecimiento de la película.

Se sugiere explorar el uso de agentes acomplejantes alternativos compatibles con el medio acuoso, tales como citrato o EDTA, en bajas concentraciones relativas al ion Sn^{2+}, con el propósito de estudiar su efecto sobre la estabilidad del complejo metálico y la cinética de nucleación y crecimiento. Estos estudios deberían realizarse manteniendo constantes otros parámetros del baño (pH, temperatura y tiempo) y evaluando los resultados mediante técnicas de caracterización estructural y vibracional.

Finalmente, se recomienda ampliar la caracterización de las películas obtenidas mediante técnicas adicionales que permitan evaluar propiedades mecánicas, ópticas o eléctricas, con el fin de determinar su potencial en aplicaciones fotovoltaicas y optimizar su desempeño como material absorbente.

VIII. Nomenclatura

Acrónimo / Símbolo	Significado
CBD	Depósito por baño químico
CD	Corriente directa
CdS	Sulfuro de cadmio
CdTe	Teluro de cadmio
CICIMA	Centro de Investigación en Ciencias e Ingeniería de Materiales
CIGS	Seleniuro de cobre, indio y galio
CSP	Pirólisis química por aspersion
$C_4H_4O_6Sn$	Tartrato de estaño
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
ITO	Óxido de indio-estaño
JADE	Software de análisis de difracción de rayos X
MEB	Microscopía electrónica de barrido
PDF	Base de datos Powder Diffraction File
pH	Potencial de hidrógeno
PVD	Deposición física en fase vapor
Raman	Dispersión inelástica de la luz por vibraciones moleculares

RF	Radiofrecuencia
RIR	Relación de intensidad de referencia
SEM	*Scanning Electron Microscopy* (Microscopía electrónica de barrido).
Sn_2S_3	Trisulfuro de diestaño
SnS	Sulfuro de estaño(II)
SnS_2	Disulfuro de estaño(IV)
$Sn_6O_4(OH)_4$	Hexahidroxido-oxido de estaño (II)
ZnS	Sulfuro de cinc

IX. Bibliografía

Arvizu, J. A. (mayo de 2016). Síntesis y caracterización de películas delgadas de SnS depositadas por las técnicas CSVT y rocío químico neumático: estudio comparativo. Obtenido de https://www.researchgate.net/profile/Jacob-Andrade-Arvizu/publication/307168175_Sintesis_y_caracterizacion_de_peliculas_delgadas_de_SnS_depositadas_por_las_tecnicas_CSVT_y_rocio_quimico_neumatico_estudio_comparativo/links/57c362dd08aeb95224dbe63e/Sintesis

Barrios, E., Nair, M.T.S. y Nair, P.K. (2016). Thin films of n-type SnSe2 produced from chemically deposited p-type SnSe. Thin Solid Films, 598, 149-155. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.075.

Betancourth G, D., Gómez C, J. F., Mosquera, J. C., & Tirado Mejía, L. (Abril de 2010). Análisis por Difracción de Rayos X de Rocas Provincientes de Región Esmeraldífera. pág. 257.

Bruker. (s.f.). Obtenido de Bruker: https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html

Chalapathi, U., Poornaprakash, B., Choi, W.J y Park, S. (2020). Ammonia(aq) enhanced growth of cubic SnS thin films by chemical bath deposition for solar cell applications. Applied Physics A, 126, 583. https://doi.org/10.1007/s00339-020-03763-4.

Chalapathi, U., Poornaprakash, B. y Park, S. (2016). Chemically deposited cubic SnS thin films for solar cell applications. Solar Energy, 139, 238-248. https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.09.046.

Chalapathi, U., Poornaprakash, B. y Park, S. (2016). Growth and properties of cubic SnS films prepared by chemical bath deposition using EDTA as the complexing agent. Journal of Alloys and Compounds, 689, 938-944. https://10.1016/j.jallcom.2016.08.066.

Donaldson, J. D., Susan Grimes, Z. M., Johnstona, S. R., & Abrahamsb, I. (1995). Characterisation of the Tin@) Hydroxide Cation [Sn,(OH),]*+, and the Crystal Structure of Tritin(ii) Tetrahydroxide Dinitratet. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. https://doi.org/https://doi.org/10.1039/DT9950002273

Eurolab. (s.f.). Obtenido de Eurolab: https://www.eurolab.net/es/testler/kimyasal-ve-malzeme-guvenligi-testleri/nta-(nitrilotriasetik-asit)-analizleri/

Gómez Guerrero, N. F. (3 de septiembre de 2023). Obtenido de https://noesis.uis.edu.co/server/api/core/bitstreams/2b2fc010-0956-48fa-842b-2e118c58dbb5/content

Guerrero, N. F. (2023). Propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas de sulfuro de estaño tipo n empleadas en celdas solares. Obtenido de https://noesis.uis.edu.co/server/api/core/bitstreams/2b2fc010-0956-48fa-842b-2e118c58dbb5/content

Gracian, I. G., & Piña Delgadillo, M. (Diciembre de 2022). Síntesis y caracterización de películas delgadas. Obtenido de https://rei.iteso.mx/xmlui/themes/Mirage2/bookview/template.html?path=/bitstream/handle/11117/8639/Pel%C3%ADculas%20delgada_RPAP_4I03B_O2022.pdf?sequence=1&isAllowed=y#page=1

HAN, M. jun, HE, J. yong, SUN, W., LI, S., YU, H., YUE, T., WEI, X., & ZHANG, C. yang. (2022). Coordination configurations of cupric tartrate in electronic industry wastewater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, *32*(11), 3753–3766. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)66055-2

Higareda-Sánchez, A., Mis-Fernández, R., Rimmaudo, I., Camacho-Espinosa, E., & Peña, J. L. (2021). Evaluation of pH and deposition mechanisms effect on tin sulfide thin films deposited by chemical bath deposition. *Superlattices and Microstructures*, *151*. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.106831

Hodes, Gary. (2003). *Chemical solution deposition of semiconductor films*. Marcel Dekker.

Huerta, J. J. (Septiembre de 2015). Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema CuxSnySZ. pág. 20.

Huerta, J. J. (Septiembre de 2015). Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema CuxSnySZ. pág. 28.

Jayasree, Y., Chalapathi, U. y Sundara Raja, V. (2013). Growth and characterization of tin sulphide thin films by chemical bath deposition using ethylene diamine tetra-acetic acid as the complexing agent. Thin Solid Films, 537, 149-155. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.013

Jason, N. N., Chaudhuri, R. G., & Paria, S. (2012). Self-assembly of colloidal sulfur particles influenced by sodium oxalate salt on glass surface from evaporating drops. *Soft Matter*, *8*(14), 3771–3780. https://doi.org/10.1039/c2sm07136c

Kang, S.R, Wook, S., Choi, D., Moholkar, A.V., Moon, J. y Kim, J. (2010). Effect of pH on the characteristics of nanocrystalline ZnS thin films prepared by CBD method in acidic medium. Current Applied Physics, 10, S473-S477. https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.02.052.

Kassim, A., Wee Teea, T., Soon, Ho y Nagalingam, S. (2011). Deposition and Characterization of ZnS Thin Films Using Chemical Bath Deposition Method in the

Presence of Sodium Tartrate as Complexing Agent. Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research, 54(1) 1-5. https://doi.org/10.52763/PJSIR.PHYS.SCI.54.1.2011.1.5.

Kazmiruk, V. (Ed.) (2012). *Scanning Electron Microscopy*. InTech.

Loredo Lugo, S. (2014). Diseño de Celdas Solares en Películas Delgadas Usando CuInS2, CuInSe2 y AgInS2 Como Capas Absorbedoras. pág. 13.

Martínez, J. A. (Noviembre de 2012). Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de PbSe por Baño Químico en un Proceso de Dos Etapas. pág. 24.

Menéndez, S. B. (21 de Diciembre de 2022). Deposición por baño químico de películas delgadas de óxido de zinc para su aplicación como ventanas transparentes y conductoras en celdas solares de película delgada. págs. 37-38. Obtenido de https://rinfi.fi.mdp.edu.ar/bitstream/handle/123456789/705/SBMenendez-TFG-IM-2022.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Muños Quiñónez, I. A., & Zárate García, J. (Septiembre de 2009). Sistema de Adquisición de Datos Para la Visualización de Señales Eléctricas de Motores AC y DC. Obtenido de https://repository.upb.edu.co/bitstream/handle/20.500.11912/602/digital_18246.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Ninan, G. G. (mayo de 2019). Optimization of opto-electronic properties of spray deposited n-type tin monosulfide thin film for photovoltaic application. Obtenido de https://dyuthi.cusat.ac.in/jspui/bitstream/purl/5567/1/Dyuthi%20T-2609.pdf

Pochteca. (29 de Noviembre de 2022). Obtenido de Pochteca: https://chile.pochteca.net/que-es-el-edta-y-que-aplicaciones-tiene/

Pochteca. (s.f.). Obtenido de Pochteca: https://mexico.pochteca.net/productos/acido-tartarico/

Ramírez Ceja, D. (Julio de 2016). Películas delgadas de PbS depositadas a baja temperatura para aplicaciones en celdas solares. pág. 13. Obtenido de file:///C:/Users/LENOVO%202023/Documents/Jeysson/Antecedentes/Pel%C3%ADculas%20delgadas%20de%20PbS%20depositadas%20a%20baja%20temperatura%20para.pdf

Rayzeek. (26 de Diciembre de 2023). Obtenido de Rayzeek: https://www.rayzeek.com/es/glossary/que-es-la-transmitancia

Robert, M., Ogah, E., Forbes, I., & Zoppi, G. (Julio de 2009). Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices. Obtenido de

https://www.researchgate.net/publication/224929444_Thermally_evaporated_thin_films_of_SnS_for_application_in_solar_cell_devices

Sengupta, S., Aggarwal, R., & Raula, M. (2023). A review on chemical bath deposition of metal chalcogenide thin films for heterojunction solar cells. In *Journal of Materials Research* (Vol. 38, Issue 1, pp. 142–153). Springer Nature. https://doi.org/10.1557/s43578-022-00539-9

Siew Chan, K. (23 de Mayo de 2024). Medium. Obtenido de Medium: https://medium.com/@kengsiewchan/what-is-a-back-contact-solar-cell-2ee5f9fe18f8

Subhajit, B., Soumitra, K., & Subhadra, C. (septiembre de 2007). Thioglycolic acid (TGA)

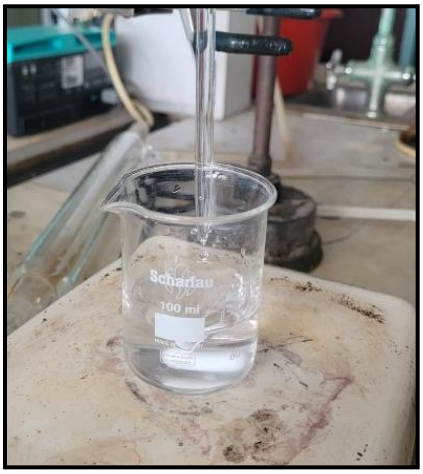
Subramanian, B., Sanjeeviraja, C., & Jayachandran, M. (2001). Cathodic electrodeposition and analysis of SnS films for photoelectrochemical cells. *Materials Chemistry and Physics*, *71*, 40–46. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00526-5

X. Anexo

Anexo A. Secuencia fotográfica en el proceso de depósito de películas delgadas.

Figura A1

Adición de los reactivos para la solución de sulfuro de cinc (ZnS) agitado por un agitador magnético



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura A2

Incorporación de hidróxido de amonio (NH_4OH) para el ajuste del pH



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura A3

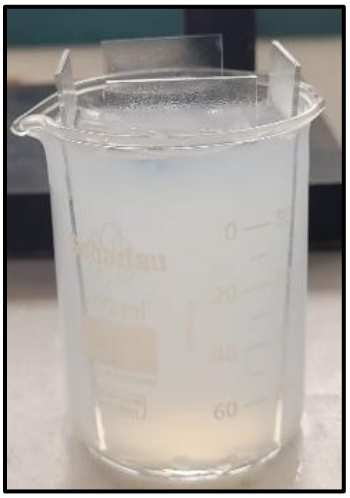
Medición del pH



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura A4

Inmersión de los sustratos en la solución de sulfuro de cinc (ZnS)



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Anexo B. Tablas de los ensayos que se realizaron para el depósito de sulfuro de cinc (ZnS)

Tabla B1

Ensayo 1

E1-ZnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentraciones(M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Sulfato de cinc ($ZnSO_4$)	20 ml	0.3 M	5.1		
EDTA	10 ml	0.1 M	2.1	75	180
Tiosulfato	20 ml	0.3 M	2.4		
NH4OH	2 gotas	-	3.0		
Agua	50 ml	-	3.0		

Nota. Elaboración propia

Tabla B2

Ensayo 2: Variación del volumen y concentración del acomplejante y tiempo de inmersión

E2-ZnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentraciones(M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Sulfato de cinc ($ZnSO_4$)	20	0.3	5.2		
EDTA	**20**	**0.6**	3.2	75	**120**
Tiosulfato	20	0.3	3.1		
NH4OH	-	-	-		
Agua	40	-	3.1		

Nota. Elaboración propia

Tabla B3

Ensayo 3: Variación del tiempo de inmersión

E3-ZnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentraciones(M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Sulfato de cinc ($ZnSO_4$)	20	0.3	5.2	75	**360**
EDTA	20	0.6	3.2		
Tiosulfato	20	0.3	3.1		
NH4OH	-	-	-		
Agua	40	-	3.1		

Nota. Elaboración propia

Tabla B4

Ensayo 4: Variación del tiempo de inmersión

E4-ZnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentraciones(M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Sulfato de cinc ($ZnSO_4$)	20	0.3	5.2	75	**240**
EDTA	20	0.6	3.2		
Tiosulfato	20	0.3	3.1		
NH4OH	-	-	-		
Agua	40	-	3.1		

Nota. Elaboración propia

Tabla B5

Ensayo 5: Variación del volumen (EDTA, Tiosulfato) y concentración (EDTA)

E5-ZnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentraciones(M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Sulfato de cinc ($ZnSO_4$)	20	0.3	5.2	75	60
EDTA	**10**	**0.1**	2.3		
Tiosulfato	**10**	0.3	2.3		
NH4OH	1 gota	-	2.7		
Agua	60	-	2.7		

Nota. Elaboración propia

Tabla B6

Ensayo 6: Variación del volumen del acomplejante y del precursor de azufre

E6-ZnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentraciones(M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Sulfato de cinc ($ZnSO_4$)	20	0.3	5.2	75	180
EDTA	**10**	0.1	2.3		
Tiourea	20	0.3	2.5		
NH4OH	2 gota	-	3.2		
Agua	50	-	3.2		

Nota. Elaboración propia

Tabla B7

Ensayo 7: Variación del ajuste del pH y tiempo de inmersión

E7-ZnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentraciones(M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Sulfato de cinc ($ZnSO_4$)	20	0.3	5.2	75	**420**
EDTA	10	0.1	2.3		
Tiourea	20	0.3	2.5		
NH4OH	**6 gota**	-	**6.3**		
Agua	50	-	6.3		

Nota. Se mantiene el precursor de azufre (Tioruea). *Elaboración propia*

Tabla B8

Ensayo 8: variación del volumen (EDTA, Tiourea) y concentración (EDTA, Tiourea)

E8-ZnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentraciones(M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Sulfato de cinc ($ZnSO_4$)	**30**	**0.1**	5.2	75	420
EDTA	10	0.1	2.5		
Tiourea	**35**	**0.1**	2.6		
NH4OH	3 gota	-	6.6		
Agua	25	-	6.6		

Nota. Se mantiene el precursor de azufre (Tioruea). *Elaboración propia*

Tabla B9

Ensayo 9: Variación del volumen del acomplejante y el ajuste del pH

E9-ZnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentraciones(M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Sulfato de cinc ($ZnSO_4$)	30	0.1	5.2		
EDTA	10	0.1	2.5		
Tiourea	**30**	0.1	2.6	75	180
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	**5 gota**	-	**7. 8**		
Agua	30	-	7.8		

Nota. Se mantiene el precursor de azufre (Tioruea). *Elaboración propia.*

Tabla B10

Ensayo 10: Variación del volumen del acomplejante y el ajuste del pH

E10-ZnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentraciones (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Sulfato de cinc ($ZnSO_4$)	30	0.1	5.2		
EDTA	10	0.1	2.5		
Tiourea	**30**	0.1	2.6	75	180
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	**9 gota**	-	**9. 7**		
Agua	30	-	9.7		

Nota. Se mantiene el precursor de azufre (Tioruea). *Elaboración propia.*

Tabla B11

**Ensayo 11: variación del volumen y concentración (Sulfato de cinc, EDTA, Tiosulfato)*

E11-ZnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentraciones (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (Horas)**
Sulfato de cinc ($ZnSO_4$)	**20**	**0.3**	5.2	75	180
EDTA	**6**	**0.3**	2.3		
Tiosulfato	**20**	**0.3**	2.6		
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	-	-	-		
Agua	54	-	2.6		

Nota. Se vuelve a ensayar con el precursor de azufre (Tiosulfato). *Elaboración propia.*

Tabla B12

Ensayo 12: variación del tiempo de inmersión

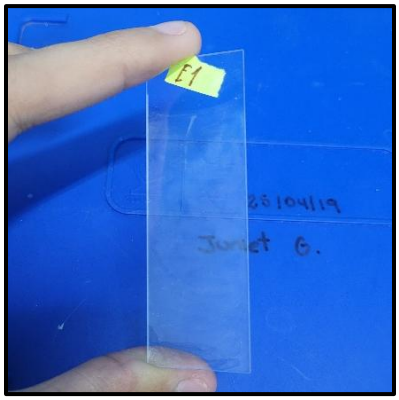
E12-ZnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentraciones (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (m)**
Sulfato de cinc ($ZnSO_4$)	20	0.3	5.2	75	**300**
EDTA	6	0.3	2.3		
Tiosulfato	20	0.3	2.6		
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	-	-	-		
Agua	54	-	2.6		

Nota. Se vuelve a ensayar con el precursor de azufre (Tiosulfato). *Elaboración propia.*

Anexo C. Secuencia fotográfica de los ensayos de sulfuro de cinc (ZnS)

Figura C1

Resultado de depósito del ensayo 1



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura C2

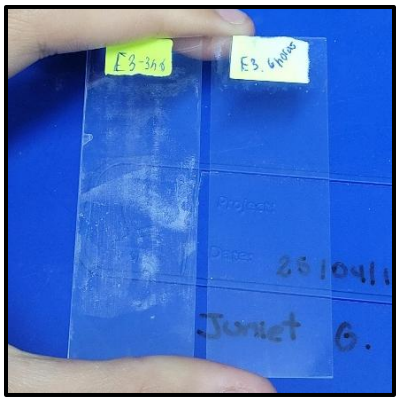
Resultado de depósito del ensayo 2



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura C3

Resultado de depósito del ensayo 3



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura C4

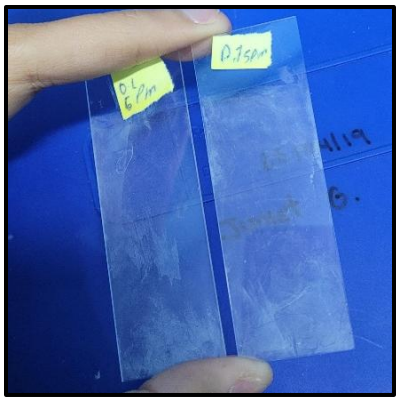
Resultado de depósito del ensayo 4



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura C5

Resultado de depósito del ensayo 5



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura C6

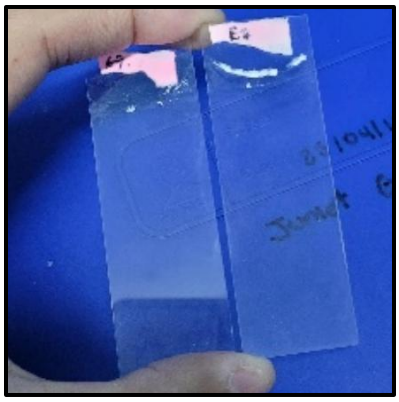
Resultado de depósito del ensayo 6



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura C7

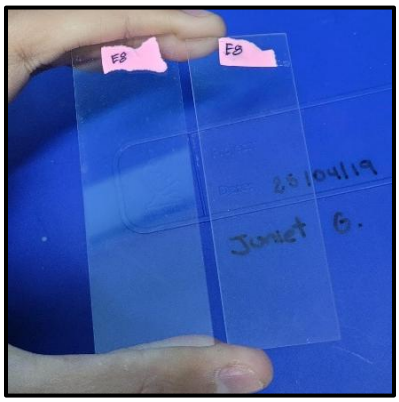
Resultado de depósito del ensayo 7



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura C8

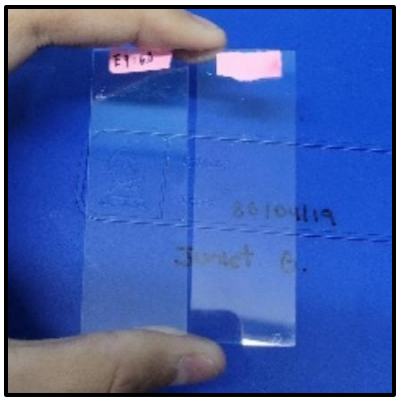
Resultado de depósito del ensayo 8



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura C9

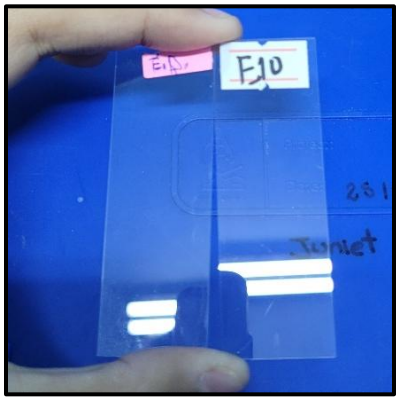
Resultado de depósito del ensayo 9



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura C10

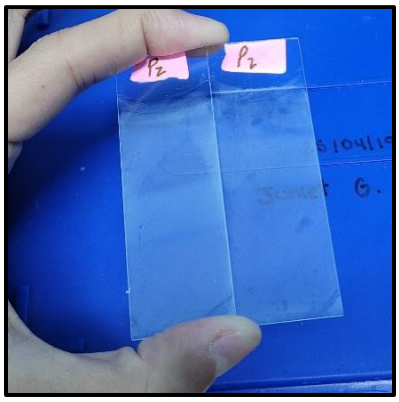
Resultado de depósito del ensayo 10



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura C11

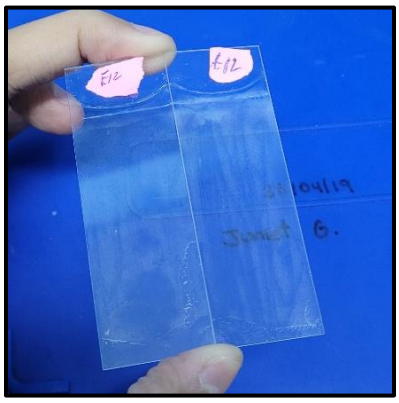
Resultado de depósito del ensayo 11



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura C12

Resultado de depósito del ensayo 12



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Anexo D. Tablas de los ensayos que se realizaron para el depósito de sulfuro de estaño (SnS)

Tabla D1

Prueba 1: Valores iniciales de depósito de sulfuro de estaño (SnS)

P1-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentraciones (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	25	0.3	0.0	50	180
EDTA	10	0.3	0.9		
Tiosulfato	30	0.3	1.6		
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	4	-	6.8		
Agua	31	-	6.8		

Nota. Elaboración propia

Tabla D2

Prueba 2: Variación del volumen del acomplejante

P2-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentraciones (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	25	0.3	0.0	50	180
EDTA	**35**	0.3	0.4		
Tiosulfato	30	0.3	0.8		
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	4	-	7		
Agua	6	-	7		

Nota. Elaboración propia

Tabla D3

Prueba 3: Variación del volumen del acomplejante y concentración del Tiosulfato

P3-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentraciones (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	25	0.1	0.0		
EDTA	**40**	0.3		-	-
Tiosulfato	25	**0.1**			
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	-	-	-		
Agua	-	-			

Nota. Elaboración propia

Tabla D4

Prueba 4: Variación del volumen (EDTA, Tiosulfayo)

P4-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	25	0.1	0.0		
EDTA	**25**	0.3		50	180
Tiosulfato	**10**	0.1			
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	-	-	-		
Agua	-	-			

Nota. Elaboración propia

Tabla D5

Prueba 5: Pruebas de concentraciones para que no hubieran demasiado precipitado en la solución

P5-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	25	0.1	0.0		
EDTA	10	**0.75**		-	-
Tiosulfato	10	0.1			
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	-	-	-		
Agua	-	-			

Nota. No se realizó depósito en los sustratos, debido a que se estaba encontrando una mejor solución

Tabla D6

Prueba 6: Implementación de un nuevo acomplejante

P6-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	25	0.1	0.0		-
Acido tartico	10	0.1			
Tiosulfato					

Nota. Elaboración propia

Tabla D7

Prueba 7: Implementación de un nuevo acomplejante

P7-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	25	0.1			-
Tartrato de sodio	10	0.1			
Tiosulfato					

Nota. Elaboración propia

Tabla D8

Prueba 8: Implementación de un nuevo acomplejante

P8-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	25	0.1			-
Bitartrato de potasio	10	0.1			
Tiosulfato					

Nota. Elaboración propia

Tabla D9

Prueba 9: Implementación del acomplejante adecuado

P9-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	25	0.1	0.0	60	180
Tartrato de sodio	20	0.1			
Tiosulfato	25	0.1			
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	-	-	9		
Agua	-	-			

Nota. Elaboración propia

Tabla D10

Prueba 10: Variación del volumen (Tartrato de sodio, Tiousulfato), ajuste del pH y tiempo de inmersión

P10-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	**3**	1.5	0.0	60	**90**
Tartrato de sodio	**30**	1.0			
Tiosulfato	**6**	0.5			
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	**3**	-	**7.6**		
Agua	39 ml	-			

Nota. Elaboración propia

Tabla D11

Prueba 11: Variación del tiempo de inmersión y el ajuste del pH

P11-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	3	1.5	0.0	60	**180**
Tartrato de sodio	30	1.0			
Tiosulfato	6	0.5			
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	3	-	**5.7**		
Agua	39	-			

Nota. Elaboración propia

Tabla D12

Prueba 12: Variación del ajuste del pH

P12-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	3	1.5	0.0	60	3
Tartrato de sodio	30	1.0			
Tiosulfato	6	0.5			
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	3	-	**6.6**		
Agua	39	-			

Nota. Elaboración propia

Tabla D13

Prueba 13: (Repetición de la primera prueba)

P13-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	25	0.3	0.0	60	**180**
Tartrato de sodio	10	0.3			
Tiosulfato	30	0.3			
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	2	-	5.6		
Agua	33	-			

Nota. Elaboración propia

Tabla D14

Prueba 14: (Repetición de la séptima prueba)

P14-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	3	1.5	0.0	60	**180**
Tartrato de sodio	30	1.0	1.9		
Tiosulfato	6	0.5	1.9		
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	4	-	5.7		
Agua	57	-			

Nota. Elaboración propia

Tabla D15

Prueba 15: (Repetición de la séptima prueba)

P15-SnS					
Soluciones	**Volumen (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	3	1.5	0.0	70	**180**
Tartrato de sodio	30	1.0	1.9		
Tiosulfato	6	0.5	1.9		
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	4	-	5.7		
Agua	39	-			

Nota. Elaboración propia

Tabla D16

Prueba 16: (Repetición de la séptima prueba + deposito con ZnS)

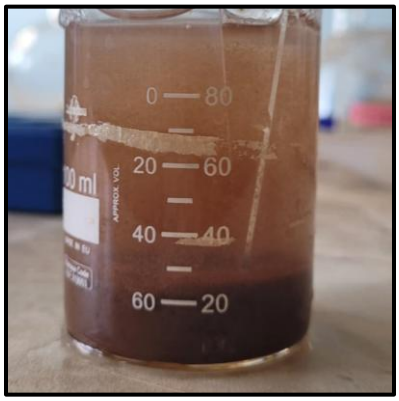
P16-SnS					
Soluciones	**Volúmenes (ml)**	**Concentración (M)**	**pH**	**Temperatura (°C)**	**Tiempo (min)**
Cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$)	3	1.5	0.0	60	**180**
Tartrato de sodio	30	1.0	1.9		
Tiosulfato	6	0.5	1.9		
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	4	-	5.7		
Agua	39	-			

Nota. Elaboración propia

Anexo E. Secuencia fotográfica de los ensayos de sulfuro de estaño (SnS)

Figura E1

Resultado de depósito de la prueba 1



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E2

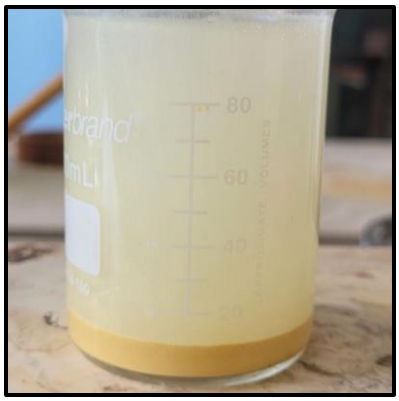
Resultado de depósito de la prueba 2



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E3

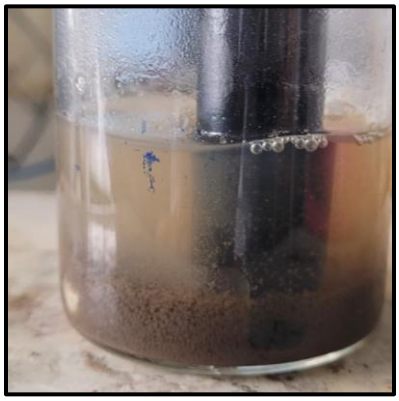
Resultado de depósito de la prueba 3



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E4

Resultado de depósito de la prueba 4



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E5

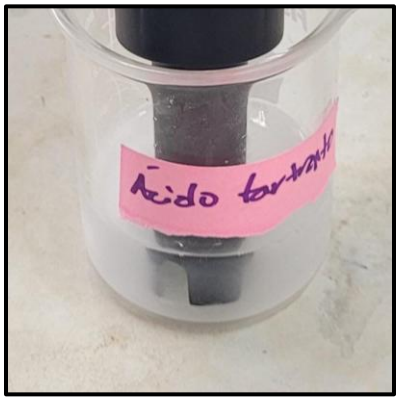
Resultado de depósito de la prueba 5



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E6

Resultado de depósito de la prueba 6



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E7

Resultado de depósito de la prueba 1



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E8

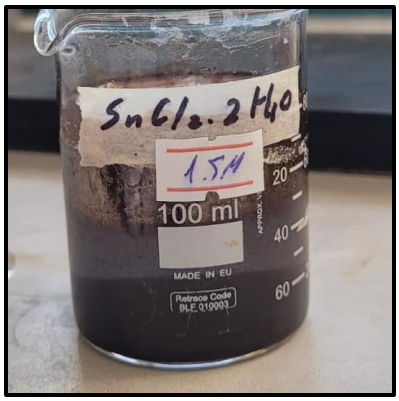
Resultado de depósito de la prueba 8



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E9

Resultado de depósito de la prueba 9



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E10

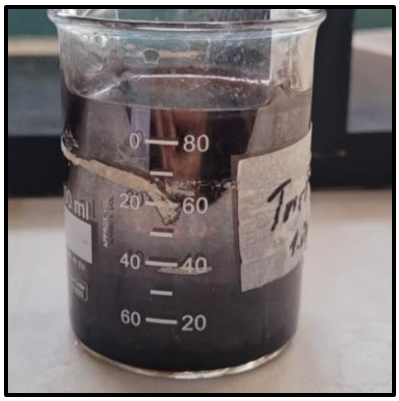
Resultado de depósito de la prueba 10



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E11

Resultado de depósito de la prueba 11



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E12

Resultado de depósito de la prueba 12



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E13

Resultado de depósito de la prueba 13



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E14

Resultado de depósito de la prueba 14



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E15

Resultado de depósito de la prueba 15



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

Figura E16

Resultado de depósito de la prueba 16



Nota. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.