



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICO

OBTENCIÓN DE SULFUROS METÁLICOS NO TÓXICOS PARA APLICACIÓN  
EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
EVELYN BETSABE DÍAZ CRUZ

TUTORES PRINCIPALES  
Dra. HAILIN ZHAO HU, IER-UNAM  
Dra. MA. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA, ENES-UNAM

COMITÉ TUTOR  
Dra. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ, CIICAp-UAEM  
Dr. JOSE SANTOS CRUZ, UAQ  
Dr. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTOM, IER-UNAM

TEMIXCO, MORELOS, AGOSTO 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastian  
Secretario: Dra. Arenas Arroccena Ma. Concepción  
Vocal: Dra. Zhao Hu Hailin  
1er. Suplente: Dra. Nicho Díaz María Elena  
2do. Suplente: Dr. Santos Cruz José

Lugar donde se realizó la tesis: IER-UNAM, Temixco, Morelos

TUTOR DE TESIS:

NOMBRE

-----  
FIRMA

"El valor de un ser humano debería verse en lo que da y no en lo que es capaz de recibir".

Albert Einstein

## *Dedicatoria*

*Dedico todo mi esfuerzo y empeño en este trabajo a mi amada hija, Elisa, que ha sido una fuente permanente de motivación e inspiración.*

*A mi Lukirri por ser parte de este camino desde su inicio y cuando tenía un mal día, bastaba con que se sentara en silencio a mi lado a hacerme compañía. Eres mi mejor amigo y compañero 🐾.*

*A mi esposo por su apoyo incondicional. Gracias Uli por tu amor, paciencia, dedicación y creer en mí.*

*A mis padres Verónica y Virgilio, por todo su amor y su infinito apoyo que siempre me han brindado.*

*A mi hermana Elizabeth por darme su incondicional apoyo en todo momento y por tanto amor, a mi hermano Armando, por animarme, por confiar y creer en mí siempre.*

*Y a todas las personas que han estado en mi vida durante este trayecto, en especial a mis abuelos, Serafín y Elvira, Estela y Bernardo.*

*Con amor Evelyn*

# Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a Dios por este gran logro en mi vida, por guiarme y su infinita bondad.

Mi infinito agradecimiento a la Dra. Hailin Zhao Hu por todas sus enseñanzas tanto académicas como de vida que me brindó en este trayecto, por su gran cariño, comprensión e incondicional apoyo que siempre estuvo dispuesta darme. Tenerla como asesora ha sido una experiencia muy gratificante.

Agradezco a la Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena, por su cariño, apoyo y porque gracias a ella llegué al grupo de la Dra. Hailin en el IER.

A los revisores, por su disponibilidad y aportaciones en esta tesis: Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph, Dra. Ma. Elena Nicho Díaz y al Dr. José Santos Cruz.

Un agradecimiento especial a Eulises Regalado Pérez por su apoyo en mediciones de Raman, EQE, C-V y TPV, y por su disponibilidad de tiempo en apoyarme con mi tesis.

Agradezco a los técnicos académicos del IER – UNAM:

M. C. Ma. Luisa Ramon García por el apoyo técnico en las mediciones de Difracción de Rayos-X.

Ing. Rogelio Morán Elvira por el apoyo técnico en las mediciones de SEM.

Ing. Oscar Gómez Daza por el apoyo técnico en las mediciones de reflectancia difusa.

M. C. Gildardo C. Segura por las mediciones J – V.

M. C. José Campos por las mediciones de EDS.

A mis compañeros de laboratorio, gracias por los momentos compartidos y por su participación en mi tesis: a Armando Contreras por su disponibilidad y colaboración en el laboratorio, a Lucía González por su apoyo en la experimentación del segundo artículo, a Omar Castelo por sus aportaciones en mis experimentos, a Alejandro Baray por su apoyo

en diversas caracterizaciones. Y a todos los demás que formaron parte de mi grupo de trabajo, Fabián, Jaquelina, Gaby, Mateus, Carlos, Paola, Asiel y Cynthia, gracias por los momentos compartidos y por el apoyo brindado sobre todo en la elaboración de celdas de PVK.

Y por supuesto a unas grandes amigas que me han brindado un apoyo incondicional en los momentos que más las he necesitado, por ser parte de mi vida y hacerme sentir que en el trabajo también podemos encontrar una familia: Claudia, Dulce y Chely gracias por todo su cariño y apoyo.

Al Instituto de Energías Renovables de la UNAM por permitirme realizar mis estudios de doctorado en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para mis estudios de doctorado.

A los proyectos CONACyT (CB176450), PAPIIT – UNAM (IN102619), CEMIE-Sol P27 (SENER CONACyT), PAPIIT – DGAPA (IN115018), CONACyT-SENER-Sustentabilidad No. 245754 y CONACYT-Fronteras de la Ciencia 2016 No. 2024.

# Resumen

La producción de energías limpias ha tomado gran importancia en las últimas décadas, debido al gran interés en satisfacer la creciente demanda energética mundial y al mismo tiempo disminuir los efectos en el cambio climático. Al día de hoy la opción más prometedora en abastecer la demanda mundial, es mediante el uso de celdas solares, que son dispositivos encargados de convertir la energía solar en electricidad. Las tecnologías fotovoltaicas disponibles en el mercado aún son costosas, lo que las hace de difícil acceso para la gente de menor ingreso. Hoy en día se están sumando esfuerzos en la búsqueda de nuevos materiales y procesos, que abaraten los costos de producción, sustentables y de aplicación para la tecnología fotovoltaica. Por otro lado, los sulfuros metálicos son materiales con alto potencial para esta área, por sus propiedades optoelectrónicas adecuadas para utilizarse como materiales absorbedores, su baja toxicidad y su fácil obtención. Esto hace de ellos unos excelentes candidatos para usarse en lugar de materiales costosos en celdas solares. La facilidad de obtención de los sulfuros metálicos ha desarrollado una extensa gama de métodos de preparación, sin embargo, las celdas solares con mayor eficiencia se han obtenido por evaporación térmica con tratamientos térmicos a temperaturas elevadas. Se está buscando métodos alternativos de menor costo energético y amigables con el ambiente para obtener materiales altamente puros y con propiedades optoelectrónicas adecuadas para su aplicación. El calentamiento asistido por microondas es un buen candidato para utilizarse en la síntesis de materiales, su mecanismo de calentamiento reduce en gran medida los tiempos de reacción para nanopartículas o depósito de películas, y algo sumamente importante es que se pueden producir materiales con alta pureza. Lo anterior hace de este método un excelente candidato para sintetizar sulfuros metálicos para su aplicación en celdas solares.

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de sulfuro de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) y películas de sulfuro de estaño ( $\text{SnS}$ ) por método hidrotermal asistido por microondas para aplicaciones fotovoltaicas. En la síntesis de las nanopartículas de sulfuro de bismuto, se obtuvieron 3



tipos de morfologías, erizos, fibras y varillas con una variedad de tamaños al cambiar el tipo de precursor de bismuto y de solventes, así como la temperatura de reacción. Durante la síntesis de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  solo se utilizaron la fuente de bismuto y la fuente de azufre, sin ningún tipo de aditivos o complejantes para evitar las posibles fuentes de contaminación, por lo que los productos se obtuvieron con alta pureza y con propiedades optoelectrónicas deseables.

Por otro lado, en la obtención de películas delgadas de SnS, modificamos las propiedades optoelectrónicas de las películas de SnS mediante el control de los parámetros cinéticos a través del uso de microondas a bajas temperaturas (50 - 60 °C). La interacción entre la radiación de microondas y la tioacetamida (TAA) altamente polar, mejoran la temperatura local en la solución de reacción y permite una rápida formación de cristalitas de SnS ortorrómbicos en sustratos de vidrio. Se observó una dependencia lineal del espesor de la película, el tamaño de la cristalita y la conductividad eléctrica con la concentración de TAA. Además, la micro deformación, la relación Sn/S y el intervalo de banda de energía prohibida de las películas disminuyen con la concentración de TAA, lo que lleva a los valores óptimos para la estequiometría y las propiedades ópticas de las películas SnS.

Por primera vez, se obtuvo una celda solar con las películas de SnS depositada por microondas como material absorbedor, con la siguiente configuración vidrio/ITO/CdS/SnS/carbón-Ag. Se utilizó el CdS como material ventana (tipo n) y la heterounión CdS/SnS mostró el efecto fotovoltaico con una eficiencia de 0.007 %. Sin embargo, esta eficiencia se mejora cuando la heterounión es sometida a un tratamiento térmico a 350°C en atmósfera de  $\text{N}_2$ , logrando una eficiencia de 0.035%. La mejora es atribuida a un cambio en la cristalinidad y crecimiento preferencial del SnS de los planos (001) a (040), lo cual se asocia con una pérdida de azufre que favorece la conductividad de la película impactando de manera positiva en la densidad de corriente de la celda. También es probado que la eficiencia de la celda con tratamiento térmico mejora debido a una disminución en las pérdidas por recombinación en la celda, dado que el tiempo de vida de los portadores es incrementado con dicho tratamiento.

# Abstract

The production of energy clean has taken more importance in this last decade, due to the great interest in meeting the growing global energy demand and at the same time reducing the effects of climate change. Today the most promising option in supplying global demand is using solar cells, which are devices responsible for converting solar energy into electricity. The photovoltaic technologies available in the market are still expensive, which makes it difficult for people with lower incomes to access. Nowadays, efforts are being made to search for new materials and processes, which reduce production costs, are sustainable and apply to photovoltaic technology. On the other hand, metal sulfides are materials with high potential for this area, due to their optoelectronic properties suitable for use as absorbent materials, their low toxicity and their easy obtaining. This makes them excellent candidates to be used in place of expensive solar cell materials. The ease of obtaining metal sulfides has developed a wide range of preparation methods, however, the solar cells with greater efficiency have been obtained by thermal evaporation plus thermal treatments at very high temperatures, due to the high purity of the material obtained. There have been efforts to find alternative methods of lower energy cost and friendlier to the environment that can achieve highly pure materials and optoelectronic properties suitable for their application. Microwave-assisted heating is a good candidate to be used in the synthesis of metal sulfides, it is heating mechanism greatly reduces the reaction times for nanoparticles or deposits for films, and something extremely important is that materials with high purity can be produced. The above makes this method an excellent candidate to synthesize metal sulfides for application in solar cells.

In this work bismuth sulfide ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) nanoparticles and tin sulfide ( $\text{SnS}$ ), thin films were obtained by microwave hydrothermal for photovoltaic applications. In the synthesis of the bismuth sulfide nanoparticles, 3 types of morphologies, hedgehogs, fibers, and rods were obtained with a variety of sizes by changing the type of bismuth precursor and solvent, as well as the reaction temperature. During the synthesis of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , only the source of bismuth and the sulfur source were used, without any additives or complexes to avoid possible

sources of contamination, so that the products were obtained with high purity and with desirable optoelectronic properties.

On the other hand, in obtaining thin films of SnS, we modify the optoelectronic properties of the SnS films by controlling the kinetic parameters using microwaves at low temperatures (50 - 60°C). The interaction between microwave radiation and highly polar thioacetamide (TAA, sulfur source) improves the local temperature in the reaction solution and allows the rapid formation of orthorhombic SnS crystallites in glass substrates. A linear dependence of the thickness of the film, the crystallite size, and the electrical conductivity with the TAA concentration was observed. Besides, the microstrain, the Sn/S ratio and the optical band gap range of the films decrease with the TAA concentration, which leads to the optimal values for the stoichiometry and the optical properties of the SnS films.

For the first time, a solar cell was obtained with the SnS films deposited by microwave as absorber material, with the following configuration glass/ITO/CdS/SnS/carbon paint-Ag. The CdS was used as window material (type n) and the CdS/SnS heterojunction showed the photovoltaic effect with an efficiency of 0.007%. However, this efficiency is improved when the heterojunction is subjected to a thermal treatment at 350°C in an atmosphere of N<sub>2</sub>, achieving an efficiency of 0.035%. The improvement is attributed to a change in the crystallinity and preferential growth of the SnS of the planes (001) to (040), it is associated with a loss of sulfur that favors the conductivity of the film impacting positively on the current density of the solar cell. It is also proven that the efficiency of the cell with thermal treatment improves due to a decrease in the losses due to recombination in the device, given that the lifespan of the carriers is increased with said treatment.

# Publicaciones

Las partes de esta tesis cubren la investigación reportada en los siguientes artículos:

- [1] E. B. Díaz-Cruz, O. A. Castelo-González, C. Martínez-Alonso, Z. Montiel-González, M. C. Arenas Arrocena, y H. Hu, «Morphology control in microwave synthesized bismuth sulfide by using different bismuth salts», *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 75, pp. 311-318, 2018.
  
- [2] E. B. Díaz-Cruz, L. González-Espinoza, E. Regalado-Pérez, O. A. Castelo-González, M. C. Arenas-Arrocena, y H. Hu, «Tuning optoelectronic properties of SnS thin films by a kinetically controllable low temperature microwave hydrothermal method», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 797, pp. 537-547, 2019.

# Congresos

XXV International Materials Congress con el trabajo en modalidad de poster titulado: Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanocrystals by microwave irradiation with different reaction temperature, pressure and solution pH, Evelyn B. Díaz-Cruz, Claudia Martinez-Alonso, Alejandro Baray-Calderón, M.C. Arenas-Arrocena, Hailin Hu.

2017 MRS Spring Meeting con el trabajo en modalidad de poster titulado: Novel morphologies of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  synthesized by microwave heating without complexing agents, Evelyn B. Díaz-Cruz, Claudia Martinez-Alonso, Omar Castelo, Alejandro Baray-Calderón, M.C. Arenas-Arrocena, Hailin Hu.

# Contenido

<b>Dedicatoria .....</b>	<b>I</b>
<b>Agradecimientos.....</b>	<b>III</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>IV</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>VI</b>
<b>Publicaciones .....</b>	<b>VIII</b>
<b>Congresos .....</b>	<b>VIII</b>
<b>Tabla de contenido.....</b>	<b>IX</b>
<b>Símbolos y acrónimos.....</b>	<b>XII</b>
<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivación .....	1
1.2 Principios de operación de las celdas solares.....	4
1.3 Celdas solares de película delgada .....	6
1.4 Sulfuros metálicos en celdas solares.....	8
1.5 Calentamiento asistido por microondas .....	10
1.6 Alcances del presente trabajo.....	11
<b>Capítulo 2. Sulfuro de bismuto obtenido por método solvotermal con microondas .....</b>	<b>13</b>
2.1 Introducción .....	13
2.2 Experimentación .....	15
2.2.1 Preparación de polvos de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ por microondas.....	16
2.2.2 Caracterización de los polvos de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ obtenidos por microondas.....	17
2.3 Resultados y discusión .....	17
2.3.1 Nano fibras de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ con sal de $\text{BiCl}_3$ .....	17
2.3.2 Erizos con la sal de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .....	22
2.3.3 Diferencias en la cinética de reacción entre las dos sales de bismuto .....	29
2.3.4 Propiedades ópticas de los productos de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .....	32

<b>Capítulo 3. Películas delgadas de SnS por calentamiento asistido por microondas .....</b>	<b>35</b>
3.1    Introducción .....	35
3.2    Experimentación .....	37
3.2.1    Preparación de películas delgadas de SnS por microondas .....	37
3.2.2    Caracterización de películas de SnS obtenidas por microondas .....	39
3.3    Resultados y discusión .....	40
3.3.1    Mecanismo de formación de las películas de SnS por MW .....	40
3.3.2    Razón de crecimiento de las películas .....	41
3.3.3    Morfología superficial de las películas de SnS .....	44
3.3.4    Estructura cristalina .....	46
3.3.5    Composición y pureza de las películas .....	50
3.3.6    Propiedades ópticas .....	56
3.3.7    Propiedades eléctricas .....	59
3.3.8    Efecto del tratamiento térmico .....	61
3.3.9    Efecto de las microondas en el crecimiento de películas delgadas de SnS .....	63
<b>Capítulo 4. Celda solar de heterounión CdS/SnS .....</b>	<b>66</b>
4.1    Introducción .....	66
4.2    Experimentación .....	68
4.2.1    Elaboración del dispositivo .....	68
4.2.2    Caracterización de las celdas solares de CdS/SnS .....	70
4.3    Resultados y discusión .....	77
<b>Capítulo 5. Conclusiones generales y sugerencias para trabajo futuro .....</b>	<b>90</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>94</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>104</b>

# Símbolos y acrónimos

$\alpha$	coeficiente de absorción óptica
$C$	capacitancia
$d$	espesor de la película
$\Delta G^0$	energía libre de Gibbs
$\Delta H^0$	entalpía estándar de formación
$\Delta S^0$	entropía estándar de formación
$\epsilon'$	constante dieléctrica
$\epsilon''$	permitividad imaginaria
$\epsilon_0$	permitividad del vacío
$\epsilon_r$	permitividad relativa
$\epsilon_s$	permitividad del material
$E_g$	banda de energía prohibida
eV	electronvoltio
h $\nu$	energía del fotón
$I_{sc \text{ celda}}$	corriente de corto circuito de la celda solar
$I_{sc \text{ ref}}$	corriente de corto circuito del fotodiodo de referencia
J	Densidad de corriente
$J_0$	Densidad de corriente de saturación
$J_{max}$	Densidad de corriente máxima
$J_{sc}$	Densidad de corriente de corto circuito
$K_B$	constante de Boltzmann
$K_{ps}$	producto de solubilidad
$\lambda$	longitud de onda
M	Molar
$\eta$	eficiencia de conversión de energía
$N_A$	concentración de impurezas aceptoras
$N_D$	concentración de impurezas donadoras
$n_{id}$	factor de idealidad del diodo
P	potencia máxima
pH	Potencial de hidrógeno
$P_i$	Densidad de potencia incidente
q	carga del electrón
$\phi$	densidad de flujo espectral
R	reflectancia difusa
$R_p$	Resistencia en paralelo
$R_s$	Resistencia en serie
S	muestra
$\tau$	constante de decaimiento
T	temperatura

V	voltaje
$V_{bi}$	potencial de contacto
$V_{max}$	voltaje máximo
$V_{oc}$	voltaje de circuito abierto

## Acrónimos

ac	acuoso
AC	corriente alterna
AM	Masa de aire
CBD	deposición de baño químico
CIGS	$Cu(In\ Ga)Se_2$
CTAB	bromuro de cetiltrimetilamonio
cTT	con tratamiento térmico
CVD	deposición química de vapor
CZTS	$Cu_2ZnSnS_4$
DC	corriente directa
DMF	dimetil formamida
EDS	espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X
EDTA	ácido etilendiaminotetraacético
EG	etilenglicol
EQE	eficiencia cuántica externa
FF	Factor de forma
FTO	óxido de flúor – estaño
FWHM	anchura a media altura
HOMO	orbital molecular ocupado de mayor energía
HRTEM	microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
ITO	Oxido de indio – estaño
LUMO	orbital molecular no ocupado de menor energía
NIR	cercano a infrarrojo
pro	producto
PVP	polivinilpirrolidona
rea	reactivo
rpm	revoluciones por minuto
SAED	área seleccionada de la difracción de electrones
SCR	región de carga espacial
SDS	dodecilsulfato sódico
SEM	microscopía electrónica de barrido
SRH	shockley - red – hall
sTT	sin tratamiento térmico



SUDEI	2-undecil-1-ditioureido-etil-imidazolina
TAA	tioacetamida
TCO	oxido conductor transparente
TEA	trietanolamina
TEM	microscopia electrónica de transmisión
TPV	decaimiento de voltaje de circuito abierto
TU	tiourea
Vs	vacancias de azufre
UV	ultravioleta
VIS	visible
XPS	espectroscopia foto electrónica de rayos – X
XRD	difracción de rayos – X
W	ancho de la región de carga espacial

“Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano”.

Isaac Newton

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1 Motivación

Actualmente nuestra civilización se encuentra en un momento crítico en la búsqueda de soluciones para revertir el cambio climático de nuestro planeta; las actuales cifras sobre el calentamiento global han alarmado a las organizaciones mundiales al cuidado del planeta, y en octubre del año 2018 la ONU declaró que tenemos hasta el año 2030 para frenar el calentamiento global, es decir incrementar máximo  $1.5^{\circ}\text{C}$  la temperatura global promedio [3]. Si ello no se logra, es decir, ir más allá del  $1.5^{\circ}\text{C}$  pondría en riesgo la habitabilidad de la tierra, pues no se podrán revertir los daños ocasionados por el “efecto invernadero” y ocurrirá una catástrofe global. El *Intergovernmental Panel on Climate Change* por sus siglas en inglés IPCC, proyectó que un incremento de la temperatura de  $2^{\circ}\text{C}$  extinguiría por completo los arrecifes de coral, el nivel del mar aumentaría 10 centímetros, se producirían cambios en la temperatura y acidez del océano, por mencionar algunas consecuencias devastadoras que pueden ocurrir [4].

Para limitar el aumento de la temperatura y lograr la meta ( $1.5^{\circ}\text{C}$ ), se requiere disminuir las emisiones de  $\text{CO}_2$  en un 45% para el año 2030, y para el año 2050 aquellas deberían haber desaparecido [4]. Se ha estimado que el uso de energías limpias es verdaderamente imprescindible en este momento, puesto que se espera que para el año 2050 el 85% de la electricidad global sea proveniente de energías renovables [5].

En las últimas décadas se han emprendido esfuerzos en la búsqueda de alternativas para el reemplazo de combustibles fósiles por energías renovables. En la actualidad existe una

gama de energías limpias, sin embargo, de todas ellas, la más prometedora es la energía solar debido a que teóricamente posee el potencial para satisfacer la demanda energética mundial; casi cuatro millones de exajulios (EJ,  $1 \text{ EJ} = 10^{18} \text{ J}$ ) de energía solar llegan a la tierra anualmente, de los cuales  $5 \times 10^4$  EJ pueden ser aprovechables [6]. Teniendo en cuenta que en 2005 el consumo energético mundial fue de 500 EJ, significa que la energía que el Sol nos proporciona nos abastecería de sobra. Sin embargo, a pesar del enorme potencial, la contribución de la energía solar al suministro global de energía es aún insignificante [7]. A pesar de los numerosos esfuerzos involucrados en desarrollar tecnologías limpias y eficientes para la conversión de energía solar en electricidad, aún no se han logrado optimizar estas tecnologías y la búsqueda en producir mecanismos más eficientes continúa.

Hablamos de las celdas solares o dispositivos fotovoltaicos, que son los encargados en realizar la conversión de energía solar a energía eléctrica, mediante el efecto fotoeléctrico. En la aplicación se requiere conjuntar varias celdas solares interconectadas para formar un módulo fotovoltaico. A través de la historia las celdas solares se han clasificado en tres generaciones mostradas en la figura 1.1 [8]: la primera generación y que aún domina el mercado terrestre está basada en silicio cristalino (Si), la segunda generación abarca las celdas de película delgada y la tercera generación incluye las celdas emergentes, como son las celdas solares sensibilizadas con tintes, celdas solares orgánicas e híbridas, con un avance exponencial se encuentran las celdas de perovskitas [9]. Sin embargo, a pesar de su alcance en eficiencia de conversión, son inestables al ambiente lo cual las hace aún no viables para la aplicación.

El costo aún elevado de la actual tecnología de módulos fotovoltaicos en el mercado, basados en materiales absorbedores como Si cristalino (~ 26.9%), Si policristalino (~ 8.2%), GaAs (~24.1%), Cobre indio galio di selenio (CIGS ~ 15.7%) y CdTe (~ 15.3%) [10], limita su uso en módulos fotovoltaicos. De aquí parte uno de los principales objetivos para las nuevas tecnologías de dispositivos fotovoltaicos, los cuales requieren materiales con alta pureza y películas delgadas para producirse a gran escala con bajos costos de producción. Las tecnologías de películas delgadas usan menos material y ofrecen un bajo costo de

procesamiento y una rápida producción, lo cual es rentable para una manufactura a gran escala. Aunado a ello, estas celdas son estables al ambiente, otra ventaja para invertir esfuerzos en este tipo de celdas.

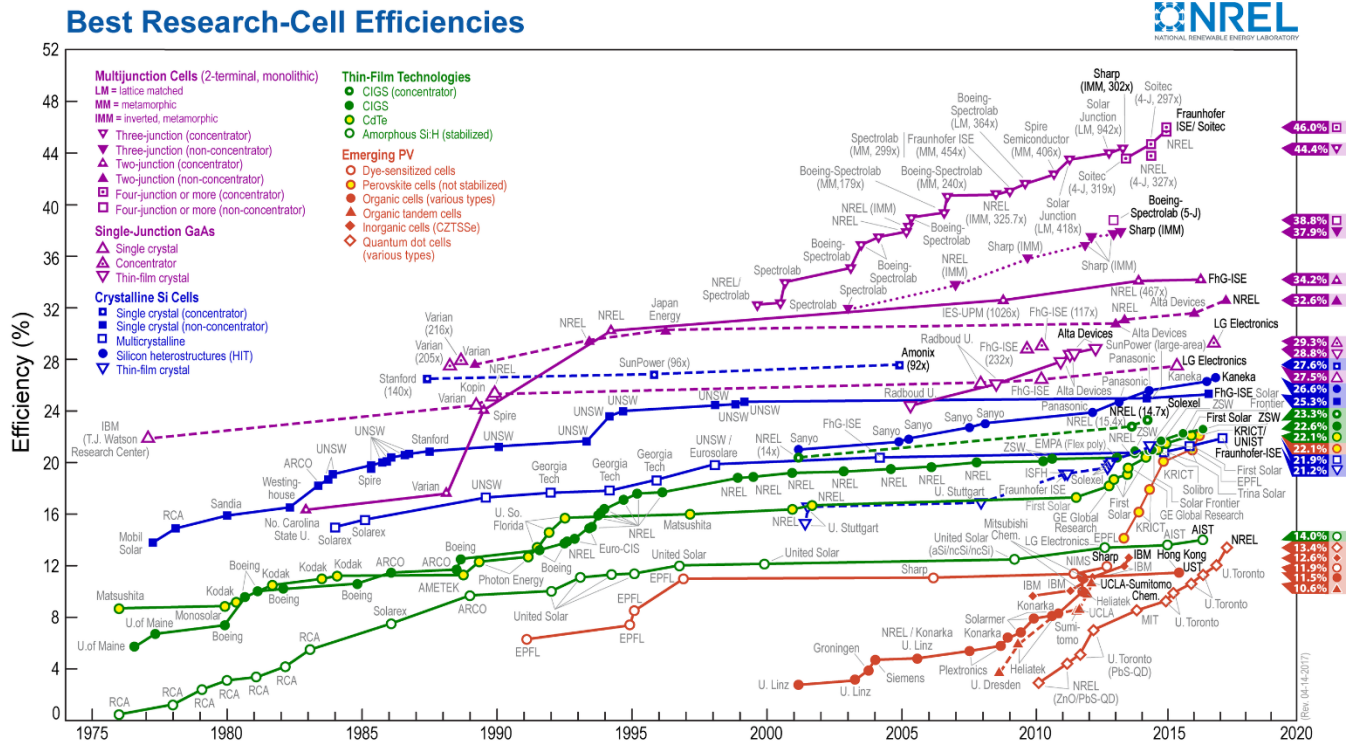


Figura 1.1 Eficiencias más altas de tecnologías fotovoltaicas diversas en las últimas tres décadas [8].

Uno de los principales objetivos actuales a nivel mundial, es el desarrollar avances tecnológicos mediante prácticas sustentables, lo cual incluye métodos amigables con el ambiente para la obtención de materiales y que éstos sean no tóxicos. Debido a lo anterior, los sulfuros metálicos han tomado gran interés en la última década para usarse como materiales absorbedores en celdas solares por sus propiedades optoelectrónicas, su bajo costo de producción, la abundancia en la corteza terrestre y su facilidad de obtención. Todo esto los hace buenos candidatos para desarrollar tecnología fotovoltaica a bajo costo de producción.

## 1.2 Principios de operación de las celdas solares

Las celdas solares o celdas fotovoltaicas son dispositivos que convierten la energía solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. Este ocurre debido a que la celda solar es básicamente un diodo, en el cual existen tres procesos fundamentales para la generación de corriente eléctrica: i) Generación de portadores de carga a través de la absorción de fotones. En este proceso conocido como foto generación, la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) es un parámetro decisivo del semiconductor. En un caso ideal los fotones con energía  $h\nu < E_g$  no contribuyen a la foto generación, mientras que todos los fotones con energía  $h\nu > E_g$  contribuirán para producir pares electrón-hueco. ii) Separación de los portadores de carga (pares electrón-hueco) a través de la unión p-n y iii) Recolección de los portadores de carga a las terminales o contactos metálicos respectivos del dispositivo. La densidad de fotocorriente  $J_{sc}$  generada en una celda solar depende de los tres procesos anteriores y de esa manera se relaciona con el espectro de luz solar incidente en la tierra y la probabilidad que un fotón incidente de longitud de onda  $\lambda$  genere un electrón y lo extraiga al circuito externo. Lo anterior se puede expresar de la siguiente manera:

$$J_{sc} = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda) * EQE(\lambda) d\lambda \quad (1.1)$$

Donde  $q$  es la carga del electrón,  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $\phi(\lambda)$  es la densidad del flujo espectral de fotones y  $EQE(\lambda)$  es la eficiencia cuántica externa de la celda, la cual está dada por la cantidad de cargas colectadas a una longitud de onda/fotones incidentes a la longitud de onda. La figura 1.2 muestra la curva J-V característica de una celda solar en oscuridad e iluminación. La densidad de corriente para una celda ideal se describe por la ecuación de Shockley:

$$J = J_0 \left( e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1 \right) - J_{sc} \quad (1.2)$$

Donde  $J_{sc}$  es la densidad de corriente de corto circuito,  $J_0$  es la corriente de saturación del diodo,  $K_B$  es la constante de Boltzmann,  $n$  es un factor de idealidad del diodo y  $T$  es la

temperatura. El efecto fotovoltaico es operado desde 0 hasta  $V_{oc}$  (voltaje de circuito abierto) en el cual el dispositivo entregará energía a una carga externa. La potencia máxima del dispositivo ( $P = J \cdot V$ ) depende entonces del voltaje de operación y es controlada por la resistencia de carga y alcanza un valor máximo a un voltaje máximo  $V_m$  y densidad de corriente máxima  $J_m$  como se muestra en la Figura 1.2.

La máxima eficiencia de conversión de energía (*Power conversion efficiency, PCE*),  $\eta$ , de una celda solar está dada por:

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_i} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_i} \quad (1.3)$$

Donde  $P_i$  es la densidad de potencia que incide sobre la celda a condiciones estándar y masa de aire 1.5 que vale  $100 \text{ mW/cm}^2$ , FF es el factor de forma el cual es una razón de  $J_{max} V_{max} / J_{sc} V_{oc}$ . El rendimiento de una celda solar es usualmente descrito por los 4 parámetros  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF y  $\eta$ .

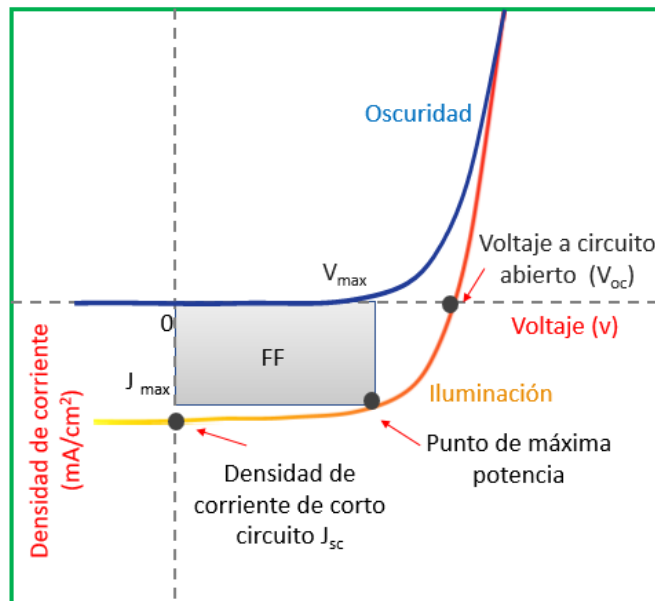


Figura 1.2 Curva J-V característica de una celda solar bajo oscuridad e iluminación.

### 1.3 Celdas solares de película delgada

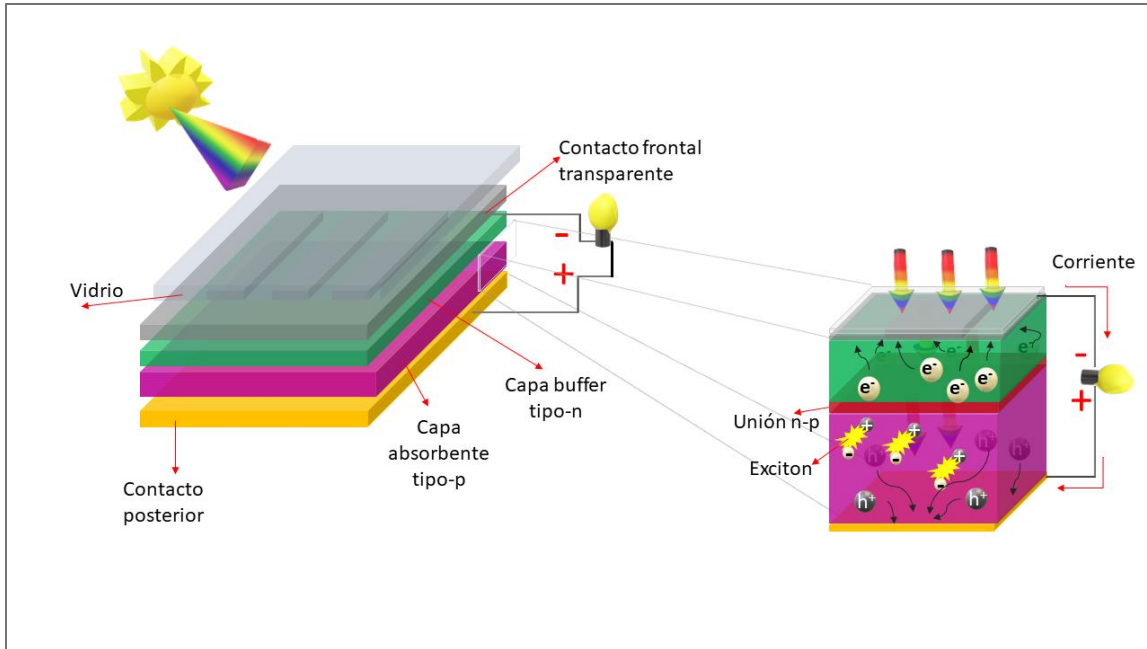


Figura 1.3 Esquema de una celda solar de película delgada.

La celda solar de película delgada está conformada básicamente por 2 materiales semiconductores, los cuales forman la heterounión p-n, uno de ellos además será absorbedor encargado de atrapar los fotones y generar los pares electrón-hueco. Para esta tarea el  $E_g$  toma un papel de suma importancia, puesto que de ello dependerá su espesor. A diferencia del Si cristalino, esta es una de las ventajas de las tecnologías de película delgada que tienen una banda de energía prohibida con transiciones directas ( $E_g$  directo) lo cual provee una absorción mucho mayor, requiriendo películas de ( $\sim 1-2 \mu\text{m}$ ) para completar la absorción solar. En cambio, las de Si-cristalino requieren espesores alrededor de  $200 \mu\text{m}$ . Esto significa que, debido a que el absorbedor tiene mucho menor espesor, se requiere una longitud de difusión de los portadores de carga menor para lograr su recolección, esto a su vez podría generar una mayor tolerancia a defectos e impurezas en el material facilitando su fabricación para poder escalarla a mayores tamaños y volúmenes de producción.

Un esquema de la representación general de una celda de película delgada se muestra en la Figura 1.3. La estructura simple es un contacto posterior (+) /capa absorbente tipo-p/capa ventada o buffer tipo-n/contacto frontal transparente (-) / sustrato (vidrio).

Para que el dispositivo sea lo más eficiente posible los materiales de cada capa necesitan tener propiedades optoelectrónicas adecuadas, una interfaz compatible para que puedan combinarse y funcionar adecuadamente. Por ejemplo, la capa absorbente debe tener una banda prohibida óptima (alrededor de 1.5eV), un alto coeficiente de absorción óptica ( $\alpha \sim 10^4 \text{cm}^{-1}$ ), los portadores de carga deben además tener larga longitud de difusión, entre otras. En este punto la resistencia en serie  $R_s$  y en paralelo  $R_p$  que se presentan en el dispositivo juegan un papel importante en la eficiencia de la celda. Entonces se puede decir que no tenemos una celda ideal, por tanto, la ecuación 1.2 para un diodo debe ser modificada considerando las pérdidas por  $R_s$  y  $R_p$  de la siguiente manera:

$$J = J_0 \left( e^{\frac{q(V-R_s J)}{n k_B T}} - 1 \right) + \frac{V - R_s J}{R_p} - J_{sc} \quad (1.4)$$

La Figura 1.4(a) muestra el circuito equivalente de una celda solar incluyendo  $R_s$  y  $R_p$ . Como se puede observar la  $R_s$  (Fig.1.4(b)) debe ser pequeña y la  $R_p$  (Fig.1.4(c)) debe ser grande para alcanzar la mejor eficiencia de la celda solar. Dentro de algunas consideraciones para reducir la  $R_s$  los materiales utilizados como contactos necesitan ser altamente conductores. Como se requiere que la luz llegue al material absorbente, entonces como contacto frontal se suelen utilizar TCO (óxidos conductores transparentes) los más comúnmente utilizados son ITO (*Indium-tin oxide*) y FTO (*Fluorine-doped tin oxide*). Para seleccionar el TCO deben considerarse la alineación de los niveles energéticos, pues el contacto entre el semiconductor y el metal debe ser óhmico.



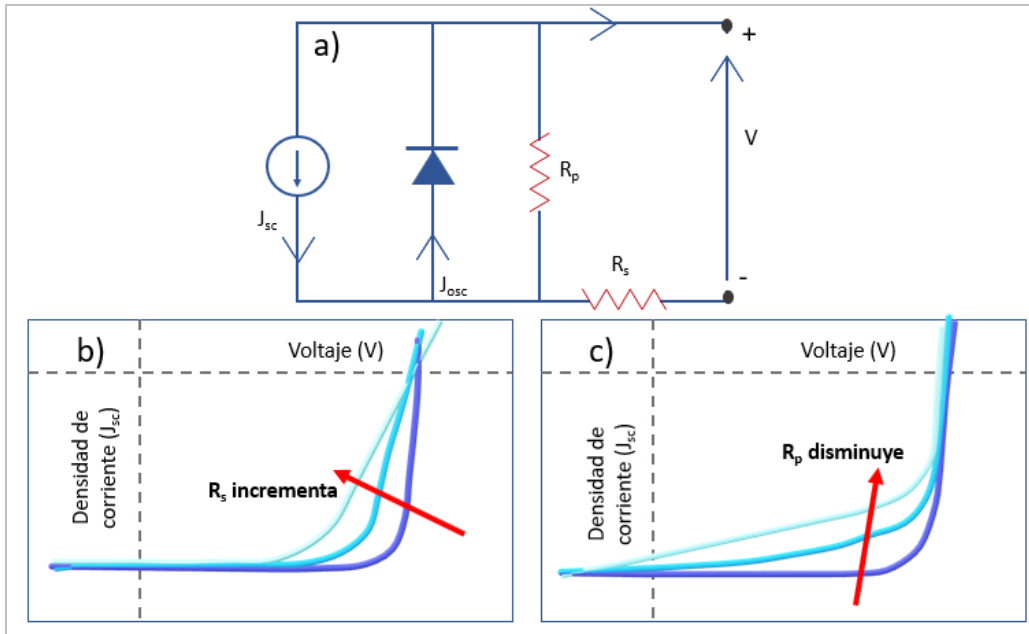


Figura 1.4 a) Circuito equivalente de una celda solar considerando los efectos de resistencia en b) serie y c) paralelo.

## 1.4 Sulfuros metálicos en celdas solares

Hoy en día, muchos de los compuestos de los grupos IV-VI, V-VI han sido de gran interés para su estudio, por el gran número de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y sobre todo en la fabricación de celdas solares [11], [12]. Dentro de estos materiales se encuentran el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y  $\text{SnS}$ , recientemente muchas investigaciones se centran en ellos, puesto que han sido materiales prometedores para ser utilizados como capa absorbente en celdas solares con tecnología de película delgada.

La importancia de estos materiales en el uso de celdas solares es por sus características optoelectrónicas, además de ser abundantes en la tierra lo cual abarata costos de producción y son considerados de baja toxicidad, lo cual ofrece ventajas sobre otras tecnologías de película delgada como son celdas que incluyen el cadmio (Cd). Las celdas solares con estos materiales aún están en fase de desarrollo y no se ha logrado alcanzar a las otras tecnologías, por ello es muy importante el estudio de estos sulfuros. Por ejemplo,

las celdas con SnS apenas han alcanzado eficiencias de 4.32% [13], mientras que teóricamente este material tiene un potencial para alcanzar una eficiencia de 34.5% [13]. Este bajo rendimiento es atribuido a muchas razones, como defectos y/o impurezas en el material como resultado del método de obtención de las películas.

Existen diversos métodos de síntesis de sulfuros metálicos, tanto de nanopartículas como de películas delgadas. Sin embargo, cuando se requieren sintetizar nanopartículas por métodos convencionales como hidrotermal o solvotermal, se requiere la adición de agentes complejantes para inhibir la velocidad de reacción y evitar que las partículas sobrepasen los 100 nm. Sin embargo, el uso de agentes complejantes genera impurezas en el producto final, las cuales han resultado difícil removerlas por completo. El uso de microondas en la síntesis de nanopartículas ha tomado gran interés, puesto que existen reportes en donde debido a la forma de calentamiento con el uso de las microondas es posible obtener nanopartículas de alta pureza sin el uso de complejantes. Por otro lado, la obtención de películas delgadas también ha resultado un amplio campo de estudio. En la actualidad existe una amplia gama de métodos tanto físicos como químicos en el depósito de películas de sulfuros metálicos. Uno de los más comunes es por baño químico, sin embargo, las películas obtenidas por este método tienen generalmente impurezas y aunado a ello el tiempo de depósito es bastante prolongado, llegando a utilizar hasta 48 horas de depósito. Como método físico, uno de los más utilizados es la evaporación térmica, sin embargo, esta técnica requiere un postratamiento térmico para mejorar la cristalinidad de la muestra y además requiere elevadas temperaturas y cantidades bastante grandes de material para obtener los espesores requeridos. Estas particularidades hacen de este método no rentable para producir películas de sulfuros metálicos a gran escala. El uso de alternativas para producir materiales con alta pureza, a bajos costos y con propiedades optoelectrónicas específicas, están tomando gran interés en el campo de los sulfuros semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas.

## 1.5 Calentamiento asistido por microondas

El calentamiento asistido por microondas ha tomado gran interés debido a sus ventajas frente a métodos convencionales. En la década de los años 80s se introdujo por primera vez esta técnica para la síntesis de materiales. Debido a los resultados y catalogarla como una herramienta efectiva en el uso de calentamiento a temperaturas elevadas sin el riesgo de explosión y acortando los tiempos de síntesis de materiales, el uso del calentamiento por microondas comenzó a extenderse con una variedad de materiales, sobre todo con orgánicos. Sin embargo para aplicaciones con materiales inorgánicos el avance ha sido más lento, debido a que la velocidad y forma de calentamiento por microondas puede generar algunas leves variaciones mecánicas en los materiales, inhibiendo el éxito al llevarlos a aplicaciones [13].

La radiación por microondas es una forma de energía electromagnética con una longitud de onda entre 1mm a 1 m, que al incidir sobre un cuerpo la radiación de microondas afecta la vibración de las moléculas sin alterar su estructura molecular. Si llevamos esto al calentamiento de una solución en donde los protagonistas son los iones de sales disueltas en un solvente, entonces la energía de las microondas provocará la rotación de los iones y moléculas en la solución, inyectando energía en forma de calor al sistema, de esta manera se produce un calentamiento local instantáneo.

El hecho anterior es la esencia de la diferencia entre el calentamiento convencional y calentamiento por microondas, y su importancia en la síntesis de nanomateriales. El calentamiento convencional es generado por la transferencia de calor por conducción o convección, calentando la sustancia al pasar primero por las paredes del recipiente, lo cual genera un gradiente de temperatura y por lo tanto esta no es homogénea en el sistema, generando partículas de diferentes tamaños en el producto final. En cambio, el calentamiento por microondas se genera cuando la radiación electromagnética de las microondas es captada por las moléculas de la solución y se produce en cada punto donde inciden las ondas, por lo tanto es un calentamiento localizado y uniforme, lo que mejora la

homogeneidad de la temperatura en el sistema, logrando un control en el tamaño y morfología de las nanopartículas [14] (ver Figura 1.5).

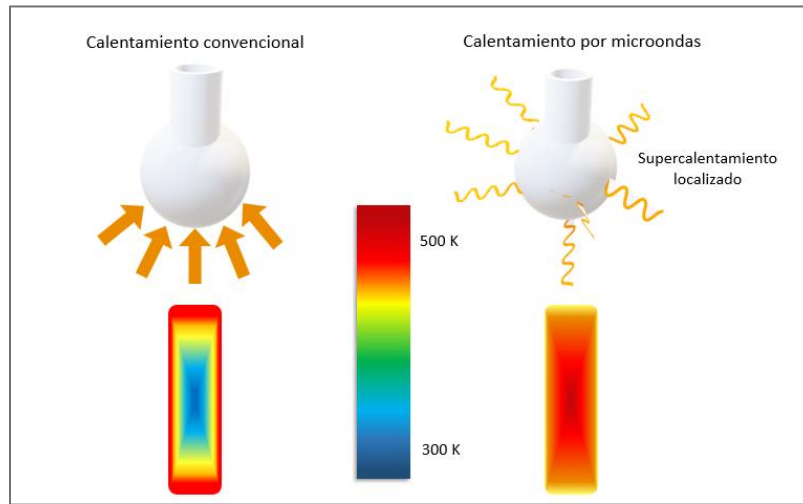


Figura 1.5 Diferencias entre calentamiento convencional y por microondas.

En la actualidad existen pocos avances sobre obtención de películas delgadas de sulfuros metálicos por calentamiento asistido por microondas, por lo que éste campo aún está en inicios de su exploración, lo que abre la pauta para investigación sobre este método de depósito de películas delgadas y aportar a la ciencia en esta área, sobre todo por el hecho que se trata de un método sostenible.

## 1.6 Alcances del presente trabajo

La morfología de las nanopartículas de sulfuros metálicos toman gran importancia de acuerdo a la aplicación, debido a su clase de construcción a nano escala que forman en el material, por ejemplo, nano esferas porosas han sido utilizadas para el almacenamiento de hidrógeno o energía [15], las nano esferas en sensores de gas [16] y nano cables han sido diseñadas para aplicaciones fotovoltaicas, fotodetectores [17]. Cabe mencionar que aparte de la morfología, la pureza y propiedades optoelectrónicas de las nanopartículas son de gran interés para su aplicación.

Por otro lado, películas delgadas de sulfuros metálicos, como el sulfuro de estaño han sido depositadas sobre vidrio Corning, sin embargo no se han logrado depósitos homogéneos y altamente adheribles [18], [19], lo cual dificulta llevarlos a la aplicación en celdas solares, por ejemplo. Este hecho abre la posibilidad para un amplio trabajo de investigación sobre estos materiales, en donde aún queda mucho por hacer, como obtener películas homogéneas, explorar sus propiedades y sobre todo llevarlas a la aplicación.

En base a lo anterior, para el presente trabajo se establece como objetivo general y objetivos específicos lo siguiente:

**Objetivo general:** Obtener sulfuro de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) y sulfuro de estaño ( $\text{SnS}$ ) por método solvotermal e hidrottermal asistido por microondas, para aplicaciones en celdas solares como materiales absorbedores.

**Objetivos específicos:**

- Obtener nanoestructuras en forma de nanoalambres de sulfuro de bismuto, mediante síntesis solvotermal con calentamiento asistido por microondas, con propiedades optoelectrónicas para aplicación en celdas solares.
- Crear películas delgadas de sulfuro de estaño sobre sustratos de Corning, compactas y altamente adheribles, con propiedades optoelectrónicas para aplicaciones fotovoltaicas, por método hidrottermal asistido por microondas.
- Fabricar una celda solar de heterounión  $\text{CdS}/\text{SnS}$  con película de sulfuro de estaño como capa absorbente, crecida por método hidrottermal asistida con microondas.

Los resultados de este trabajo de investigación se presentan a continuación en los tres capítulos siguientes y un último capítulo de conclusiones.

*“Haz las cosas lo más simple que puedas, pero no te limites a lo simple”.*

*Albert Einstein*

## Capítulo 2. Sulfuro de bismuto obtenido por método solvotermal con microondas

### 2.1 Introducción

Los semiconductores del Grupo V-VI se han estudiado exhaustivamente debido a su excelente fotoconductividad, fotosensibilidad y propiedades termoeléctricas, que los hacen candidatos prometedores como materiales activos en sensores, espectroscopía infrarroja y convertidores fotovoltaicos [20]–[23]. Particularmente, el sulfuro de bismuto de pequeña banda prohibida (1.3 eV) [24], [25] ha recibido una atención intensa por su posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos [26], almacenamiento de energía [27] y tecnologías de enfriamiento termoeléctrico [25]. Dependiendo del propósito de la aplicación, la morfología de los materiales semiconductores es un factor importante que se debe considerar en su aplicación. Por ejemplo, las esferas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  tienen grandes superficies específicas que las hacen buenas candidatas para el almacenamiento de hidrógeno [27] o en el análisis de detección de ADN [28]. Por otro lado, los nano cables de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  podrían estar bien interconectados para formar una red  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  que proporciona una alta conductividad eléctrica y un buen rendimiento fotovoltaico en celdas solares híbridas [29].

Actualmente existen reportes de diversos métodos para sintetizar el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoestructurado como descomposición térmica [30], método de evaporación a alta temperatura [31], pirólisis por pulverización [32], calentamiento por microondas [33],

proceso hidrotermal y/o solvotermal [32], deposición química [34], entre otros. Muchos de ellos utilizan surfactantes como PVP [25], EDTA [34], SDS [21], CTAB [21] o SUDEI [28], para controlar la morfología de los productos. Sin embargo, el uso de surfactantes origina impurezas indeseables en los productos finales  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [28]. Entre los métodos de síntesis mencionados anteriormente, la síntesis de microondas es capaz de producir nano cables o esferas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sin el uso de ningún surfactante.

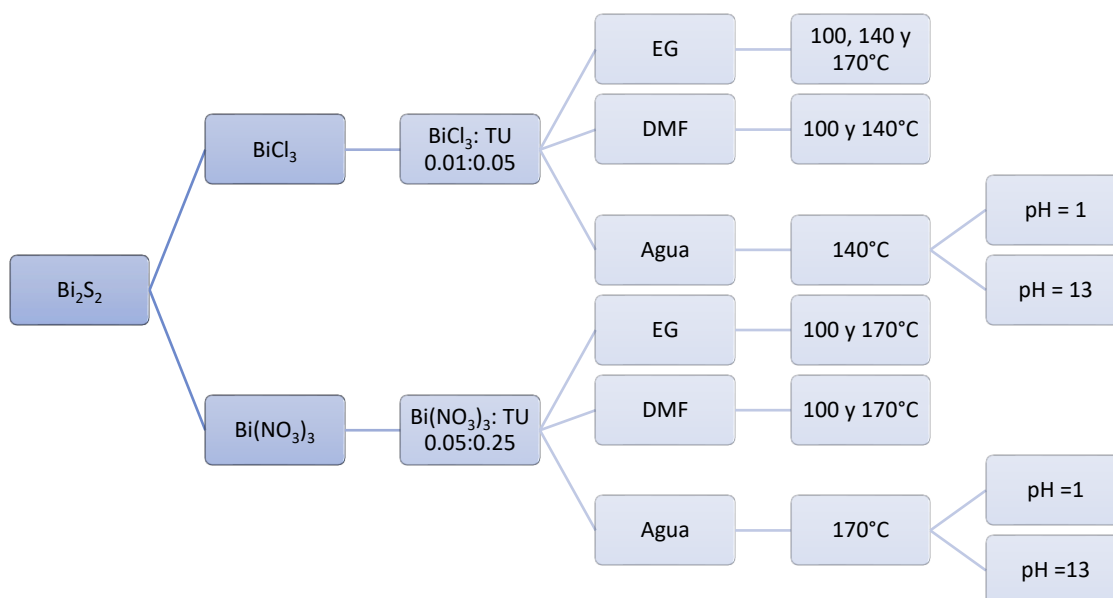
Sin el surfactante, el control de la morfología de los sulfuros metálicos es un tema importante que tratar y en donde aún existen mucho trabajo por realizar. Durante el proceso de crecimiento de cristales, la formación inicial de las semillas cristalinas (nucleación) depende en gran medida de la cinética de reacción del metal y las sales de azufre en diferentes solventes. El posterior crecimiento cristalino de esas semillas determina la morfología final de los productos. En este trabajo, demostramos que la morfología de los productos  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  libres de surfactante sintetizados por microondas se puede controlar mediante el uso de diferentes sales de bismuto, y proponemos posibles mecanismos de formación de nano fibras o "erizos" en estos productos. Otros parámetros, como el solvente, la temperatura de reacción y la concentración de la solución también se consideran factores que influyen en el tamaño de la partícula y rendimiento de la síntesis, pero no en la morfología de los productos. De manera similar, el tiempo de reacción afecta el rendimiento final, pero no la morfología de los productos  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados por calentamiento asistido con microondas [35]. Se obtienen resultados similares en nuestro laboratorio y de forma complementaria, la estequiometría y la pureza de los productos se pueden mejorar con un tiempo de reacción optimizado (20 minutos para todas las muestras).

Es importante mencionar que el tipo de fuentes de azufre es otro parámetro que afecta el proceso de nucleación del crecimiento de cristales. El uso de tioacetamida (TAA) como fuente de azufre produce pequeñas esferas aglomeradas con microestructura no definida en los productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados en microondas. Esto puede atribuirse a la rápida disociación de TAA en comparación con otras fuentes de azufre, como la tiourea (TU). Esta hipótesis concuerda con el estudio sobre el efecto de las fuentes de azufre en la morfología

de CdS [36]. Teniendo en cuenta investigaciones anteriores sobre la síntesis de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con diferentes fuentes de azufre [25], [33], para este trabajo se eligió a la TU como fuente de azufre y se estudió la influencia de las fuentes de bismuto en la morfología y pureza de los productos  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados en microondas.

## 2.2 Experimentación

Para obtener partículas con diferentes morfologías, se variaron algunos parámetros como son: temperatura, concentración de los precursores en la solución, pH, solvente, fuente de bismuto, etc. En el esquema 2.1 se resumen las diferentes síntesis con las 2 sales de bismuto utilizadas y los parámetros variados. A continuación, se describen los procedimientos para la obtención del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .



Esquema 2.1. Variación de parámetros en la síntesis, para obtener nano partículas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con las dos fuentes de bismuto:  $\text{BiCl}_3$  y  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .



### 2.2.1 Preparación de polvos de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ por microondas

Todos los reactivos se usaron sin purificación adicional. Se utilizó nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich) o cloruro de bismuto ( $\text{BiCl}_3$ , Sigma Aldrich) como fuentes de bismuto, y tiourea ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ , Fermont) como fuente de azufre. Como solventes se usaron etilenglicol (EG), agua destilada (AD) o N, N-dimetilformamida (DMF). El volumen de disolvente en todos los casos fue de 50 ml, a menos que se mencione lo contrario. Para la síntesis de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , la concentración de sal de bismuto fue de 0.05 M, y la de tiourea (TU) de 0.25 M. En el caso de la síntesis de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con  $\text{BiCl}_3$ , la concentración de  $\text{BiCl}_3$  fue de 0.01 M, y la correspondiente solución de TU, 0.05 M. Cuando se usó agua como solvente, la solución en conjunto de las sales de bismuto y azufre dio una solución ácida (pH 1) que, al agregar una pequeña cantidad de KOH al 1 M a esa solución, se volvió alcalina con pH 13. Ambas soluciones fueron utilizadas para la síntesis de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Todas las soluciones de reacción fueron disueltas con agitación con ultrasonido a temperatura ambiente durante 10 minutos o hasta que las sales se disolvieron completamente. Posteriormente, las soluciones se colocaron en tubos de teflón (reactor) de 100 ml y se colocaron dentro del horno de microondas (CEM MARS-6) bajo agitación vigorosa.

La temperatura se ajustó entre 100 - 170°C, y la potencia del horno a 600 W. El tiempo de rampa y reacción se mantuvieron constantes: 10 y 20 min, respectivamente. Después de la reacción, los productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (povos negros) se centrifugaron, se lavaron varias veces con etanol. El proceso de lavado incluía agitación con ultrasonido por 4 minutos, posteriormente centrifugar a 4000 rpm por 5 min y finalmente se secaron a temperatura ambiente.

## 2.2.2 Caracterización de los polvos de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ obtenidos por microondas

La fase cristalina de los productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se analizaron utilizando un difractómetro de rayos X (Rigaku DMAX-2200) con radiación de  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) en el rango de  $2\theta$  de 5 a  $70^\circ$ . La ecuación de Scherrer se utilizó para el cálculo del tamaño de cristalita a partir de patrones de difracción de Rayos-X (XRD), eligiendo el ancho completo a la mitad máxima (FWHM) del segundo pico más intenso a  $2\theta \approx 28.6^\circ$ , que corresponde al plano cristalino de (130) y es relativamente aislado de los picos de difracción cercanos. La morfología y el análisis elemental (EDS) de los productos se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi S-5500. También se obtuvieron las mediciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando JEOL JEM-1010 e imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) con un JEOL 2010 FEG operado a 200 kV. El análisis por espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS) se realizó utilizando un Thermo Fisher Scientific 250Xi con radiación de  $\text{Al-K}\alpha$ . Los espectros de reflectancia difusa de las muestras de los polvos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se recolectaron en un espectrómetro UV-VIS-NIR Shimadzu UV-3101PC en el rango de longitud de onda de 250–2500 nm con una velocidad de 20 nm/s.

## 2.3 Resultados y discusión

### 2.3.1 Nano fibras de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ con sal de $\text{BiCl}_3$

Cuando el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se sintetiza con sal de  $\text{BiCl}_3$  en etilenglicol (EG), las imágenes SEM en la Figura 2.1 muestran la formación de nano fibras para todas las temperaturas. El efecto de la temperatura de reacción se observa en el tamaño de las fibras: la muestra sintetizada a  $100^\circ\text{C}$  (Figura 2.1(a)) muestra diámetros entre 46 y 78 nm y longitudes de 1.2 a 2.0  $\mu\text{m}$ , la sintetizada a  $140^\circ\text{C}$  (Figura 2.1(b)) tenía diámetros entre 40 y 105 nm y longitudes de 1.2 a 4.4  $\mu\text{m}$ , y la muestra obtenida a  $170^\circ\text{C}$  (Figura 2.1(c)) exhibía fibras de diámetros entre 30

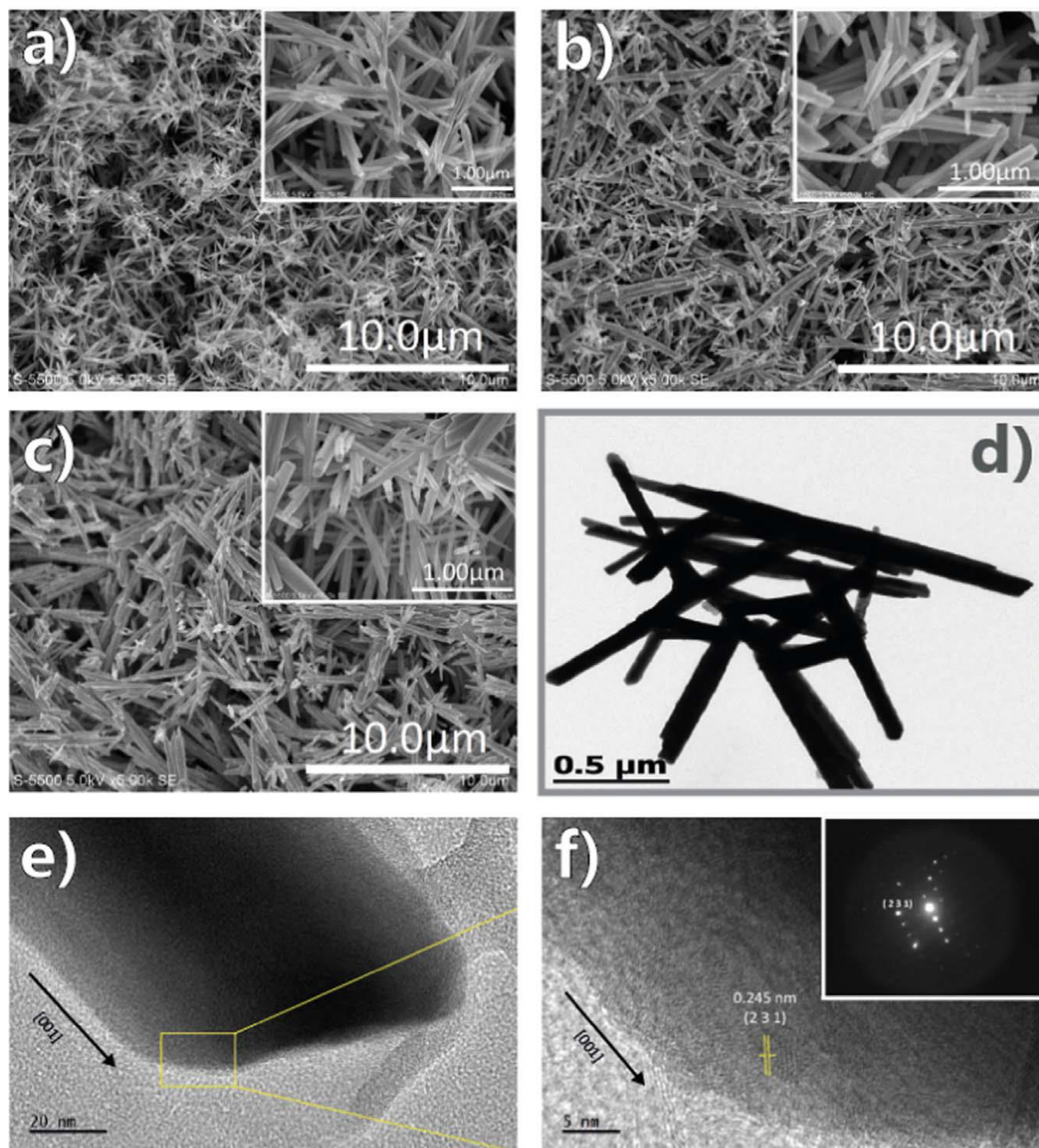


Figura 2.1 Imágenes SEM de nano fibras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizadas con  $\text{BiCl}_3$  en EG a diferentes temperaturas de reacción a)  $100^\circ\text{C}$ , b)  $140^\circ\text{C}$  y c)  $170^\circ\text{C}$ . Imágenes d) TEM y e) y f) HRTEM de la muestra obtenida a  $170^\circ\text{C}$ . La concentración molar de las fuentes de Bi y S son 0.01 y 0.05 M, respectivamente, para todos los casos.

nm y 430 nm y longitudes de 1.4 a 5.9  $\mu\text{m}$ . La imagen TEM de la muestra de 170°C que se muestra en la Figura 2.1(d) confirma la morfología de las nano fibras de estos productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . La figura 2.1(e) muestra una imagen HRTEM del final de una nano fibra de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  individual. Su aumento en la Figura 2.1(f) muestra la distancia de 0.245 nm, que se asigna bien con el espaciado del plano de la red (231) de la fase ortorrómbica  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Los puntos de difracción del patrón SAED (*Selected Area Electron Diffraction*, área seleccionada de la difracción de electrones) correspondiente (recuadro en la Figura 2.1(f)) se puede indexar como el plano de red (231) de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , y el ángulo de 36.7° entre el plano (231) y la dirección [001] coinciden bien con el valor teórico.

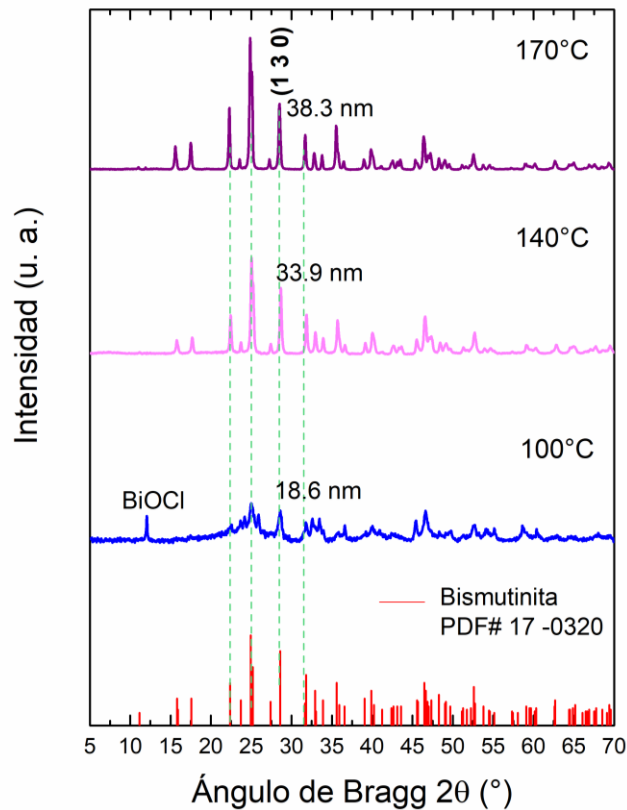


Figura 2.2 Patrones de XRD de polvos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados con la sal de  $\text{BiCl}_3$  en EG a diferentes temperaturas de reacción.

Los patrones de XRD de polvos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados con la sal de  $\text{BiCl}_3$  en EG a diferentes temperaturas de reacción (Figura 2.2) indican que la fase cristalina principal es  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

ortorrómbica (Bismutinita, archivo PDF #17-0320). La muestra preparada a 100°C tiene un tamaño de cristal de 18.6 nm y contiene oxocloruro de bismuto (BiOCl) como impureza adicional. Esto concuerda con lo observado por Quan et. al [37], probablemente debido a que la temperatura baja utilizada en esta reacción generó una reacción incompleta. El análisis EDS de los tres productos Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mostrados en la Tabla 2.1 confirma que efectivamente se encuentran cantidades mayores de oxígeno y cloruro elementales en la muestra sintetizada a 100°C en comparación con las de 140 y 170°C. Además, el tamaño del cristal incrementa con el incremento de la temperatura de reacción (Tabla 2.1): de 33.9 nm a 140°C y 38.3 nm a 170°C. El tamaño del cristal en los dos últimos casos se aproxima al límite inferior de los diámetros de las fibras, lo que indica que algunas partes de las fibras están formadas por cristales simples, como lo sugieren las imágenes HRTEM en la Figura 2.1. Lo mismo se observa para los nano cables de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> obtenidos por métodos hidrotermales [29]. Los resultados de nuestra investigación muestran que las nano fibras de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se pueden lograr con el método de microondas, que es más rápido y eficiente que el método hidrotermal.

Tabla 2.1 Composición y dimensiones de los productos de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sintetizados con BiCl<sub>3</sub> Y TU como fuentes de Bi y S, respectivamente. La concentración molar de BiCl<sub>3</sub>: TU en la solución fue 0.01:0.05. El volumen total de la solución: 50 ml.

Muestra	Solvente	T (°C)	Producto (mg)	SEM			EDS (atómico)			Tamaño de cristalita (nm)
				Morfología	Longitud (µm)	Diámetro (nm)	Bi:S ratio	O (%)	Cl (%)	
<b>1(Fig.2.1a)</b>	EG	100	11.7	Fibras	1.2 – 2.0	46 – 78	1:0.98	13.29	3.80	18.6
<b>2(Fig.2.1a)</b>	EG	140	55.1	Fibras	1.2 – 4.4	40 – 105	1:0.96	6.63	1.16	33.9
<b>3(Fig.2.1c)</b>	EG	170	80.6	Fibras	1.4 – 5.9	30 – 430	1:0.94	9.48	0.56	38.3
<b>4</b>	DMF	100	Amorfo	-	-	-	1:0.09	24.8	19.35	-
<b>5(Fig.2.3)</b>	DMF	140	Muy pequeño	Varillas	0.7 – 2.0	70 – 200	1:0.094	13.42	2.78	-
<b>6</b>	Agua (pH1)	140	108.1	Escamas	-	-	1:0.06	31.12	18.42	-
<b>7</b>	Agua (pH13)	140	97.4	Escamas	-	-	1:0.13	23.24	15.56	-

El solvente es un medio dieléctrico que además de disolver las sales, también tiene la capacidad de absorber la radiación de microondas y por consiguiente generar calor en los reactores. El parámetro que describe la capacidad de calentamiento del solvente en una reacción de microondas es la tangente de pérdida. La tangente de pérdida de un material dieléctrico (agua, EG o DMF) se define como  $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ , donde  $\epsilon''$  es la permitividad imaginaria y  $\epsilon'$ , la permitividad real (constante dieléctrica) del material. De acuerdo con su valor, un material dieléctrico puede clasificarse como material absorbente de microondas alto ( $\tan \delta > 0.5$ ), medio ( $0.1 < \tan \delta < 0.5$ ) o bajo ( $\tan \delta < 0.1$ ) [36] [36], [38], [39]. El EG tiene un alto valor de  $\tan \delta$  (1.350) y DMF, medio (0.161) [36]. Esto significa que, bajo las mismas condiciones de síntesis, la DMF absorbe menos radiación de microondas y genera menos calor (u origina una temperatura local más baja) dentro del reactor que el EG.

Por lo tanto, si cambiamos el tipo de solvente, la morfología del producto final se modifica ligeramente utilizando las mismas fuentes de bismuto y azufre. Se observa que la cinética de reacción de  $\text{BiCl}_3$  en DMF es más lenta que en EG, probablemente debido a una mayor pérdida tangencial de EG (1.35) que la de DMF (0.16) [36]. Cuando DMF es usada como solvente, no se forma ningún precipitado a  $100^\circ\text{C}$ . A medida que la temperatura de reacción incrementa a  $140^\circ\text{C}$ , aparece cantidades muy pequeña de partículas suspendidas en la solución con las cuales solo se alcanzaba a hacer el análisis de SEM (Fig. 2.3). En este caso, se observan barras más gruesas y cortas en comparación con el mismo producto obtenido en EG, entre 70 y 200 nm de diámetro y de 0.7 a 2.0  $\mu\text{m}$  de longitud.

Cuando se utiliza agua como solvente, tanto a pH 1 como a pH 13, no se formó ningún producto a  $100^\circ\text{C}$  utilizando  $\text{BiCl}_3$  como fuente de bismuto. A medida que las temperaturas de síntesis se establecen a  $140^\circ\text{C}$ , el análisis EDS revela una gran cantidad de oxígeno y cloruro y una relación Bi: S extremadamente baja en los productos finales, 1: 0.06 o 1: 0.13 (Tabla 2.1), lo que sugiere que no se forma sulfuro de bismuto en ellos. Aparentemente, los cationes  $\text{Bi}_3^+$  reaccionaron predominantemente con oxígeno (y cloruro) que con los iones sulfuro, impidiendo la formación de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en soluciones acuosas. Además, los productos

preparados a temperaturas más altas muestran la morfología de escamas o amorfos en lugar de fibras o varillas.

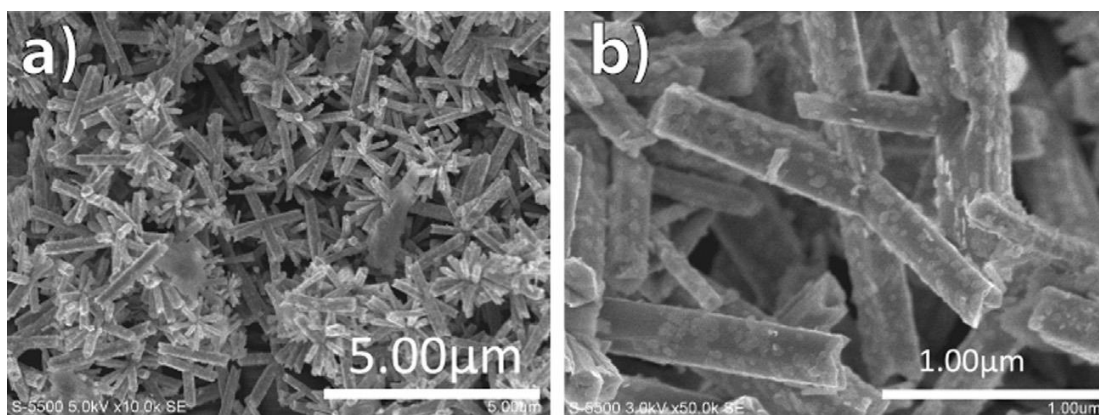


Figura 2.3 Imágenes SEM de nano varillas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados con  $\text{BiCl}_3$  y TU en DMF como solvente a  $140^\circ\text{C}$ .

Comparando los tres solventes, se concluye que el EG es el más adecuado para la síntesis de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  a temperaturas de reacción de  $140\text{--}170^\circ\text{C}$  cuando utiliza  $\text{BiCl}_3$  como fuente de bismuto.

### 2.3.2 Erizos con la sal de Bi ( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>

Cuando se utiliza nitrato de bismuto como fuente de bismuto, se puede obtener  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en cualquiera de los tres solventes. Sin embargo, los productos muestran morfologías diferentes a las sintetizadas con  $\text{BiCl}_3$ .

#### 2.3.2.1 Usando EG y DMF como solventes

La Figura 2.4 muestra imágenes SEM de productos  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados a  $100$  y  $170^\circ\text{C}$ , con una concentración de solución de  $\text{Bi:S} = 0.05:0.25$  M y utilizando EG como solvente. Se observan múltiples estructuras de "erizos" en lugar de fibras separadas. Se observa que a pesar de que los polvos fueron lavados bajo acción ultrasónica, no pudo separar las "espinas" de los

núcleos de crecimientos de los productos. El efecto de la temperatura de reacción se observa nuevamente en el tamaño de los diámetros de las "espinas" que forman los erizos, manteniendo la morfología de los productos. La muestra sintetizada a 100 °C exhibe erizos mono-dispersos de 2.0–3.26 μm de diámetro. Y estos contienen "espinas" muy delgadas con un diámetro en el rango de 26 a 54 nm que las hacen parecer esponjas esféricas. A 170°C, se forman erizos o flores (por las dimensiones de las espinas) con un diámetro de 1.54–3.18 μm, y sus "espinas" gruesas tienen un diámetro de 38–112 nm. De manera similar a los productos de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> obtenidos con BiCl<sub>3</sub>, una temperatura de reacción más alta reduce las impurezas en los productos finales de acuerdo con los resultados de EDS mostrados en la Tabla 2.2, la cual resume la información de tamaño y composición de las muestras de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> obtenidas con Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como fuente de bismuto.

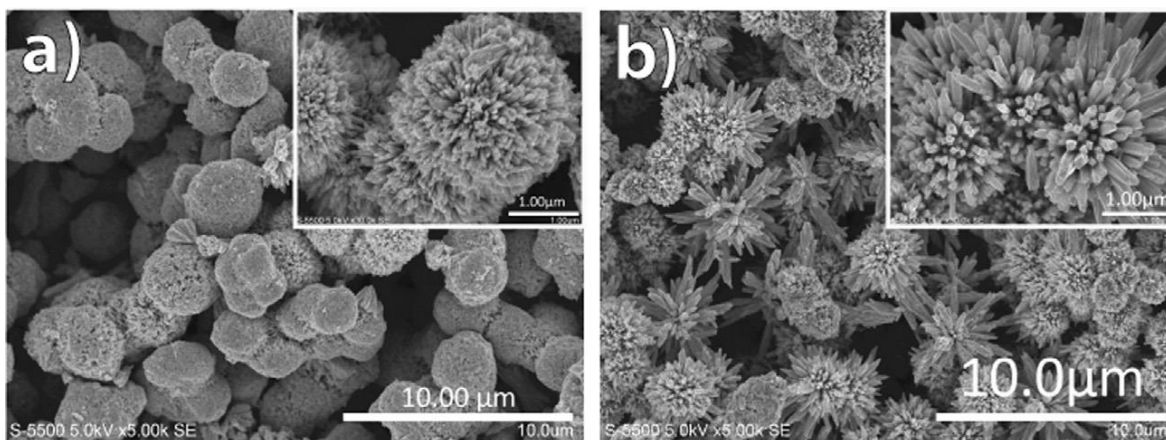


Figura 2.4 Imágenes SEM de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sintetizados con Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> TU en EG como solvente, obtenidas a diferentes temperaturas a) 100 y b) 170°C.

El análisis de XRD de los productos de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> obtenidos con Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en diferentes solventes, EG y DMF, se muestran en la Figura 2.5, los difractogramas indican que las muestras tienen la misma fase cristalina que las muestras sintetizadas con BiCl<sub>3</sub> (Figura 2.2), pero con un tamaño de cristal menor, de 16 nm y 24.7 nm para las muestras sintetizadas a 100°C y 170°C, respectivamente. Sin embargo, si comparamos los pesos del producto final de las muestras



1 y 2 en la Tabla 2.1 con los de las muestras 8 y 9 en la Tabla 2.2, es evidente que la velocidad de reacción es significativamente mayor con nitrato de bismuto que con cloruro de bismuto. Es razonable correlacionar un crecimiento de cristal más rápido a tamaños de cristal menores y una mayor cantidad de precipitados (producto), como en los casos de síntesis de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con nitrato de bismuto.

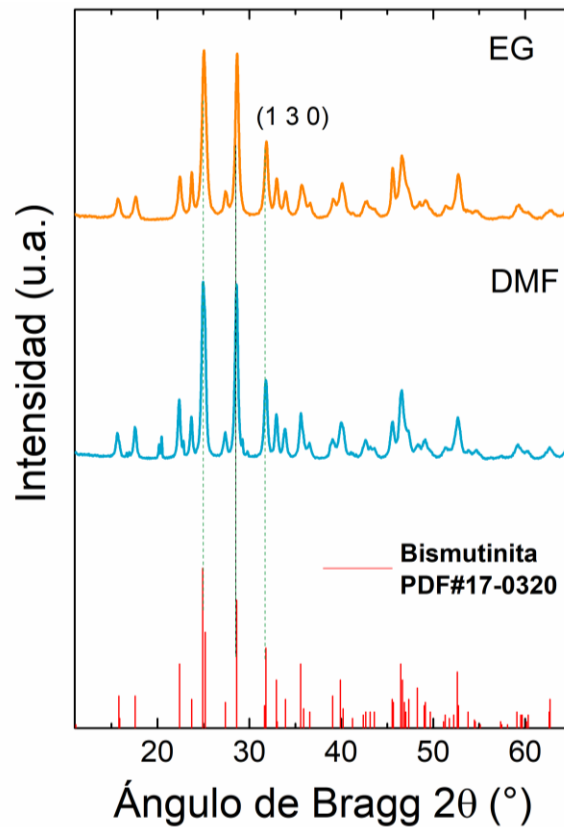


Figura 2.5 Patrones de XRD de polvos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados con la sal de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  en diferentes solventes: EG y DMF.

Por otro lado, se observa la misma morfología en los productos  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados con  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  como fuente de bismuto cuando se utiliza DMF como solvente (Figura 2.6a). A una temperatura de reacción baja ( $100^\circ\text{C}$ ), el efecto del solvente impacta en el tamaño de las flores o erizos, así como en el grosor de las barras o espinas. Dado que la DMF es un solvente que tiene un valor de la tangente de pérdida menor que el EG [36], la DMF produce menos

energía durante el calentamiento por microondas, lo que lleva a una temperatura local más baja en comparación con el EG. Como resultado, se obtuvo menor cantidad de producto para la muestra de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizada con DMF a una temperatura de reacción baja ( $100^\circ\text{C}$ ) (muestra 10 en la Tabla 2.2), además se obtienen espigas muchas más delgadas y largas que la muestra obtenida con EG (Muestra 8 en la Tabla 2.2). Cuando la temperatura de reacción es más alta ( $140^\circ\text{C}$ ), ambos solventes dan una cantidad de producto similar, aunque las diferencias en longitudes y diámetros de las espigas permanecen, como se puede observar en las muestras 9 y 11 en la Tabla 2.2.

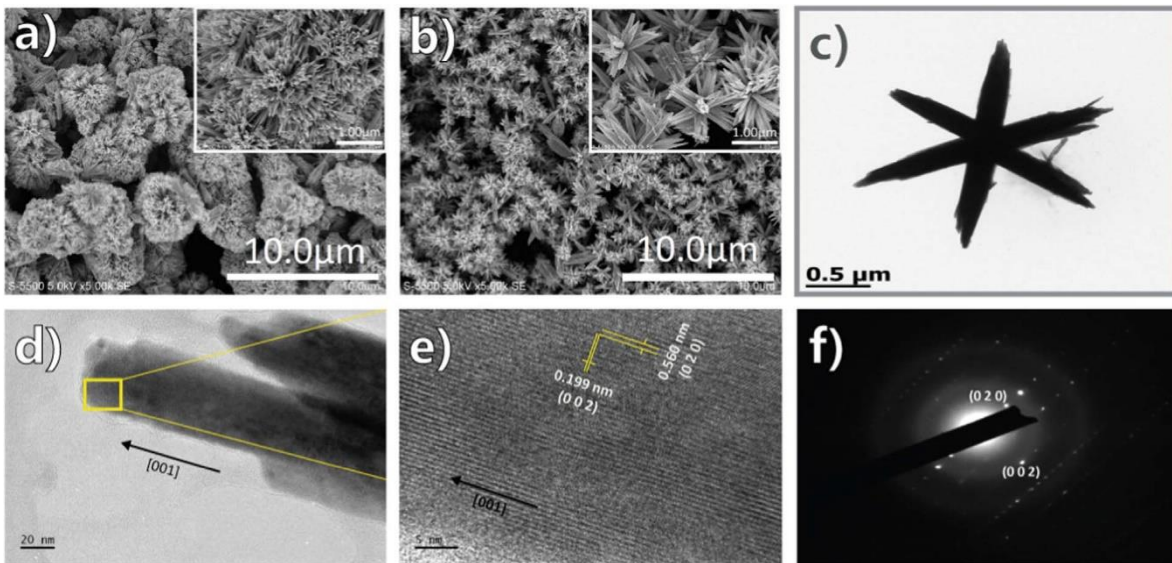


Figura 2.6 Imágenes SEM de nano partículas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  obtenidos con nitrato de bismuto y DMF como solvente a diferentes concentraciones a) 0.05 M y 0.25 M, b) 0.005 M y 0.025 M, respectivamente, ambas a  $100^\circ\text{C}$ . c) Imagen TEM, d) y e) Imágenes HRTEM de la misma muestra.

Tabla 2.2 Composición y dimensiones de los productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados con  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  Y TU como fuentes de Bi y S, respectivamente. La concentración molar de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ :TU en la solución fue 0.05:0.25, a menos que se mencione lo contrario. El volumen total de la solución 50 ml

Muestra	Solvente	T (°C)	Producto (mg)	SEM			EDS (atómico)			Tamaño de cristalita (nm)
				Morfología	Longitud ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro (nm)	Bi:S ratio	O (%)	N (%)	
8 (Fig.2.4a, c)	EG	100	399	Erizos	2.0 – 3.3	26 – 54	1:1.16	8.47	12.08	16.0
9(Fig.2.4b, d)	EG	170	616	Erizos	1.5 – 3.2	38 – 112	1:1.43	1.64	0	24.7
10(Fig.2.6a, c)	DMF	100	178	Erizos	3.6 – 4.8	13 – 40	1:0.94	12.84	10.34	16.4
11	DMF	170	648	Erizos	2.8 – 5.0	21 – 64	1:1.14	11.48	14.11	-
12(Fig.2.6b, d) *	DMF	100	29	Flores	1.4 – 2.5	26 – 54	1:0.91	5.69	6.55	17.6
13(Fig.2.7a)	H <sub>2</sub> O pH1	170	594	Flores	-	97 – 270	1:0.98	20.39	9.41	32.0
14(Fig.2.7b)	H <sub>2</sub> O pH13	170	498	Barras	0.3 – 0.5	35 – 120	1:0.95	9.95	11.65	40.5

\* Concentración molar de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ :TU en solución 0.005:0.025

Otro parámetro que puede influir en el diámetro de las espinas en los erizos es la concentración de la solución. Se preparan soluciones de reacción con diferentes concentraciones de bismuto y azufre: una con más contenido de Bi y S (0.05 M de nitrato de bismuto y 0.25 M de TU) y otra con el 10% de la anterior (0.005 M de nitrato de bismuto y 0.025 M de TU). En ambos casos, la relación molar de Bi:S (1:5) se mantiene, la temperatura de reacción (100°C) y el tipo de disolvente (DMF) no se modifican. La solución con mayor concentración (muestra 10 en la Tabla 2.2) produce esponjas con barras significativamente largas y delgadas: 3.6–4.8  $\mu\text{m}$  de largo y 13–40 nm de diámetros (Figura 2.6(a)). Sin embargo, la muestra preparada a partir de la solución diluida (muestra 12 en la Tabla 2.2) muestra una morfología de flores con espinas cortas y gruesas: 1.4–2.5  $\mu\text{m}$  de longitud y 26–54 nm en diámetros (Figura 2.6(b)). Se observa que una concentración más baja de Bi y S promueve el crecimiento de "espinas" sobre las esponjas originales. Ambas muestras exhiben la fase ortorrómbica  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , y se formó un tamaño de cristal ligeramente más grande (17.6 nm frente a 16.4 nm) en la muestra de concentración más baja. Además, la relación atómica Bi:S es similar en ambos casos, pero hay porcentajes más bajos de N y O, 6.55% y 5.6%, respectivamente, para la solución de menor concentración de los

reactivos. La solución diluida promueve la formación de cristales más grandes y productos más puros. Finalmente, la imagen TEM del producto  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizado a  $140^\circ\text{C}$  (Figura 2.6(c)) muestra una morfología similar del mismo grupo de muestras. La Figura 2.6(d) muestra una imagen HRTEM de la punta de una nano-barra  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  individual de la flor en Figura 2.6(c). El aumento correspondiente en la Figura 2.6(e) muestra franjas de  $0.199\text{ nm}$  y  $0.560\text{ nm}$ , que se asignan bien con el espaciado de (002) y (020) planos reticulares, respectivamente, de la fase ortorrómbica  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Los puntos de difracción del patrón SAED correspondiente (Figura 2.6(f)) se pueden indexar como los planos de red (020) y (002) de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . El ángulo entre los planos (020) y (002) es de aproximadamente  $90^\circ$  que coincide bien con el valor teórico, lo que indica un crecimiento en la dirección del eje  $c$  de las nano-barras. Los resultados de HRTEM y SAED revelan que las arquitecturas esféricas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se construyeron con nano-barras de cristal único que crecen en la dirección [001].

### 2.3.2.2 Usando Agua como solvente

Cuando se usa agua como solvente, partículas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se puede formar con la sal de nitrato de bismuto a temperaturas tan bajas como  $100^\circ\text{C}$ . Sin embargo, las temperaturas bajas (de  $100$  a  $140^\circ\text{C}$ ) inducen una gran cantidad de impurezas en los productos finales, por ello, la temperatura de síntesis se elige a  $170^\circ\text{C}$ . Además, el valor de pH de la solución de reacción juega un papel importante en la reacción porque la hidrólisis de la tiourea es diferente en medios ácidos o básicos [40]. La Figura 2.7 muestra la morfología de dos productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados a dos valores extremos de pH: (a)  $\text{pH} = 1$  (muestra 13 de la Tabla 2.2) y (b)  $\text{pH} = 13$  (muestra 14 en la Tabla 2.2). Como se puede observar, en medio ácido se forman flores con diámetros de espigas de  $97\text{--}270\text{ nm}$ , similares a las muestras de EG (Figura 2.4) y DMF (Figura 2.6). El tamaño promedio de los cristales en este caso es de aproximadamente  $32\text{ nm}$ . Sin embargo, en solución básica, se forman nano varillas con diámetros de  $35\text{--}120\text{ nm}$  y longitudes de  $130\text{--}500\text{ nm}$ . El tamaño promedio de los cristales para este caso es de  $40.5\text{ nm}$ . Los resultados de EDS indican que la proporción de Bi:S es similar en ambos casos, alrededor de 1:1, aunque las muestras obtenidas en medio ácido contienen un porcentaje

mayor de oxígeno en comparación con los productos obtenidos en medio básico. Esto significa que valores más altos de pH producen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  más cristalino y con menor impureza con morfología de nano varillas. En la literatura, la fácil hidrólisis de la tiourea en solución básica favorece la deposición de la película delgada de sulfuros metálicos [41]. Los fenómenos de formación de complejos entre los iones metálicos y los iones  $\text{OH}^-$  se observan en el medio alcalino, y estos complejos liberan de forma controlada los iones metálicos en la etapa inicial de la formación de los sulfuros metálicos [42]. Por lo tanto, los cristales más grandes de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  crecidos en solución básica (muestra 14 en la Tabla 2.2) se pueden explicar en base a una cinética más lenta del crecimiento de cristales.

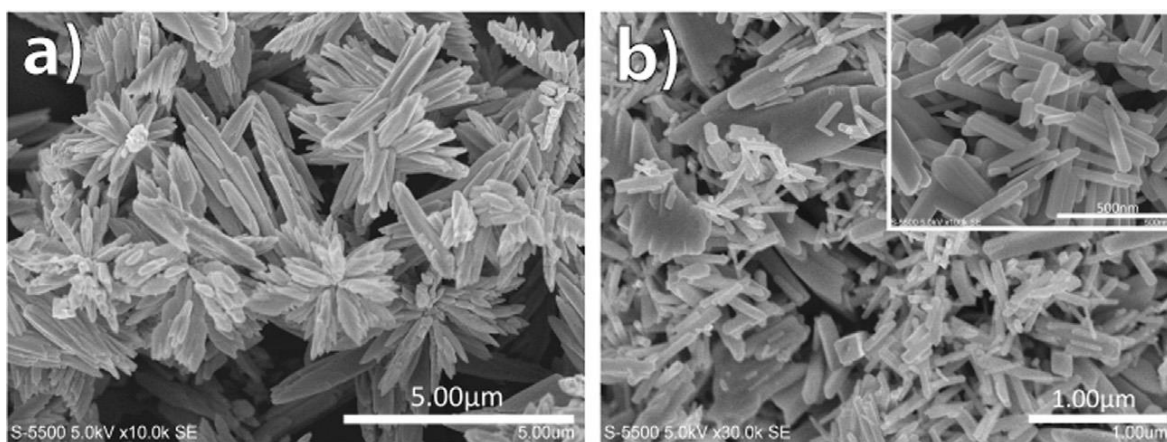


Figura 2.7 Imágenes SEM de partículas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizadas en agua a diferente pH a) 1 y b) 13. La temperatura de reacción es a  $170^\circ\text{C}$  y la concentración molar de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  y TU es de 0.01 y 0.05 M, respectivamente.

Se concluye que todos los productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados con nitrato de bismuto, a excepción de la solución alcalina, exhiben morfología de erizos. El tipo de solventes influye en los diámetros de las espigas: el solvente con una menor tangente de pérdida (DMF) conduce a un proceso de crecimiento de cristales más lento, lo que favorece la formación de espigas más delgadas y largas en los erizos. La Figura 2.8 resume una relación lineal creciente entre la tangente de pérdida del solvente y el diámetro de las espigas de los productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  obtenidos con los diferentes solventes.

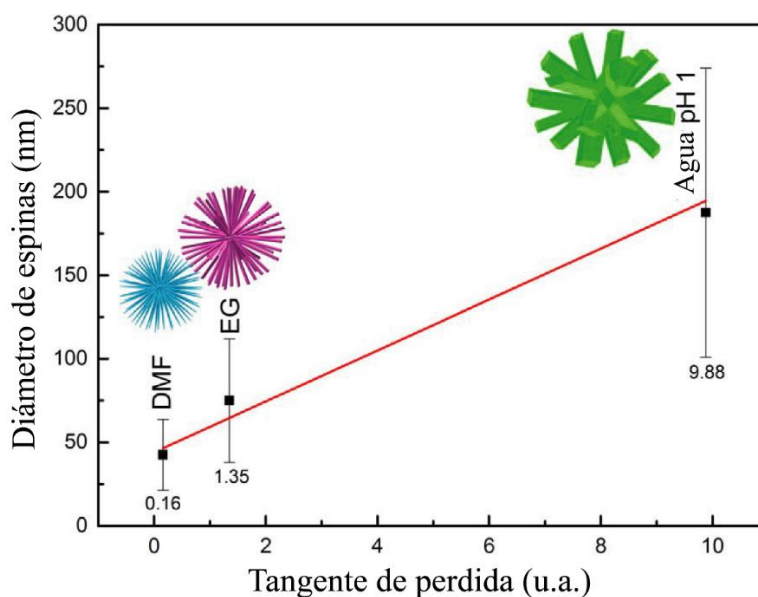


Figura 2.8 Diámetro de las espigas de los erizos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados a  $170^\circ\text{C}$  con nitrato de bismuto en tres diferentes solventes DMF (muestra 11 en tabla 2.2), EG (muestra 9 tabla 2.2) solución acuosa ácida (muestra 13 en tabla 2.2).

### 2.3.3 Diferencias en la cinética de reacción entre las dos sales de bismuto

El análisis XPS se realiza con la finalidad de identificar impurezas en las muestras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  obtenidas con fuentes de Bi diferentes. Los espectros de estudio de todas las muestras analizadas muestran elementos de azufre y bismuto, además de oxígeno y carbono. La presencia de carbono se puede relacionar con el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  absorbidos del ambiente durante el manejo de las muestras [43], y la energía de enlace de carbono (C 1s) se usa como referencia para estandarizar las energías de enlace de otros elementos y minimizar el error por el fenómeno de la carga. La Figura 2.9 muestra los espectros XPS de alta resolución del elemento de bismuto en productos  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados en EG a  $100^\circ\text{C}$  con (a)  $\text{BiCl}_3$  (muestra 1 en la Tabla 2.1) y (b)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (muestra 8 en la Tabla 2.2). Los picos de mayor intensidad en las curvas de la figura 2.9 se encuentran en 158.3 y 163.7 eV, correspondientes al doblete de órbita giratoria de Bi  $4f_{7/2}$  y Bi  $4f_{5/2}$ , respectivamente, de sulfuro de bismuto [43]–[45]. Además, la presencia de hombros a energías superiores del

doblete, 159.5 y 164.8 eV, están asociados a los enlaces Bi-O. Las intensidades de estos hombros son considerablemente más altas para la muestra con  $\text{BiCl}_3$  que con  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , lo que sugiere un mayor contenido de enlace Bi-O en los productos  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  obtenidos de  $\text{BiCl}_3$ . A medida que incrementa la temperatura de reacción, las intensidades de los hombros se reducen para ambos tipos de productos  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Los hombros desaparecen finalmente a temperatura de reacción de  $170^\circ\text{C}$  (no se muestra aquí), de acuerdo con los resultados de XRD (Figura 2.2). De hecho, la formación de Bi-O debería ser una consecuencia de la interacción del  $\text{BiCl}_3$  con el medio ambiente en la superficie de los productos  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [46], ya que las soluciones de reacción no proporcionan una fuente de oxígeno viable. Finalmente, la Figura 2.9 también muestra señales débiles del elemento de azufre, S  $2p_{3/2}$  a 161.1 eV y S  $2p_{1/2}$  a 162.2 eV.

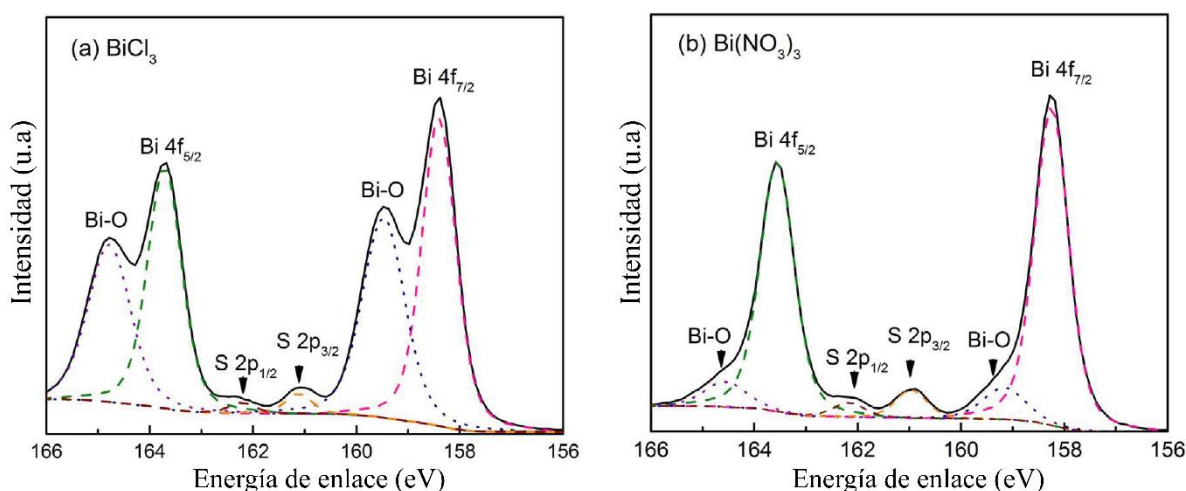


Figura 2.9 Espectros XPS en la zona de bismuto de nanopartículas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados a  $100^\circ\text{C}$  en EG con a)  $\text{BiCl}_3$  (muestra 1 en tabla 2.1) y b)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (muestra 8 en tabla 2.2) como fuentes de bismuto.

Teniendo en cuenta los resultados de SEM, TEM, EDS, DRX y XPS, en esta sección se propone que la disociación del nitrato de bismuto es más rápida que la del cloruro de bismuto debido a que el ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) es más estable que el ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ). Esto se atribuye a la estructura resonante que presenta el  $\text{NO}_3^-$  (Figura 2.10(a)). Es decir, se produce una

deslocalización de los electrones en toda la molécula de  $\text{NO}_3^-$  por la superposición de los orbitales p, que forman un ángulo de  $90^\circ$  con el plano molecular (Figura 2.10(b)). Como resultado, la pérdida de asociación de iones nitrato con cationes de bismuto conduce a una fácil disociación del nitrato de bismuto en solución. En la etapa de reacción temprana (proceso de nucleación), la rápida disociación del  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  produce suficientes iones metálicos en las soluciones disponibles para formar el compuesto  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con el ion azufre. Como resultado, los cristales de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se forman rápidamente a lo largo de la solución de reacción, y sus colisiones aleatorias conducen a la formación de núcleos policristalinos (o semillas) de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . El posterior crecimiento del cristal se lleva a cabo a lo largo de los diferentes planos cristalinos en la superficie exterior de los núcleos para producir "espinas" ortorrómbicas en los núcleos. En la literatura, la cinética rápida de las sales de nitrato también se observa durante la deposición de películas delgadas de sulfuros metálicos [42], [47], [48].

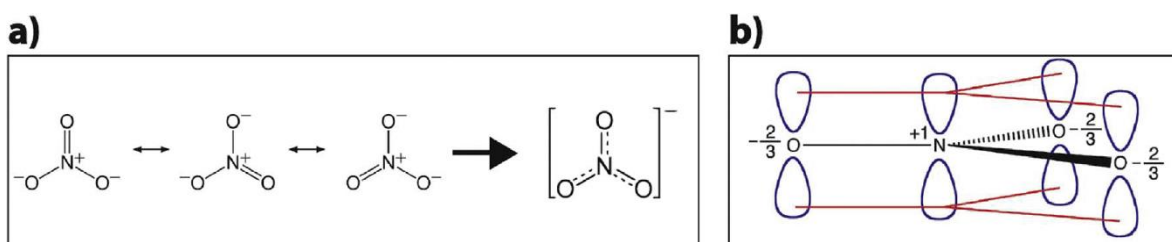


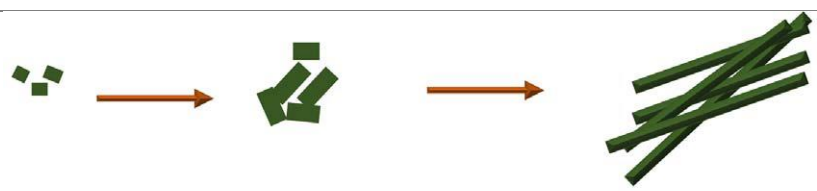

Figura 2.10 a) Esquema de las estructuras resonantes y b) esquema del traslape de orbitales - p en el ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ).

En el caso del  $\text{BiCl}_3$ , la lenta disociación de esta sal proporciona una menor concentración de iones metálicos y, como resultado, una menor cantidad de cristales nanométricos durante el proceso de nucleación. La menor probabilidad de colisiones entre estos cristales les permite crecer lentamente y por separado en fibras ortorrómbicas con diámetros de aproximadamente el tamaño de un solo cristal. Al mismo tiempo, un consumo más lento de iones metálicos también causa una exposición más prolongada de estos y la formación de óxidos en la superficie de los productos  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Como se sugiere en la literatura, se generan



pocos iones  $\text{Bi}_3^+$  a partir de  $\text{BiCl}_3$  debido a la hidrólisis de  $\text{BiCl}_3$  a  $\text{BiOCl}$  en la etapa de reacción inicial en DMF [35]. Los resultados de este trabajo apoyan dicha hipótesis, que es independiente del tipo de solvente. La Tabla 2.3 resume los posibles esquemas de nucleación y crecimiento cristalino de productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con las dos fuentes de bismuto.

Tabla 2.3 Esquema de las posibles rutas para la formación de diferente morfología de productos sintetizados de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con diferentes sales de bismuto.

Fuente de bismuto	Cinética	Crecimiento de cristal y nucleación		
$\text{BiCl}_3$	Lenta			
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	Rápida			

### 2.3.4 Propiedades ópticas de los productos de $\text{Bi}_2\text{S}_3$

Los productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  tienen amplias aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, para los cuales las propiedades ópticas de los compuestos son una de las características más importantes del material a analizar en función del proceso de síntesis. La figura 2.11 muestra las gráficas de  $T_{auc}$  sustituyendo al coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) por la relación de Kubelka-Munk  $F(R) = (1-R)^2 / 2R = k/s$ , donde  $R$  es la reflectancia difusa total de muestras representativas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y  $F(R) = k/s$  es la relación de coeficientes de absorción ( $k$ ) y de dispersión ( $s$ ) de la muestra. Se observa que todos los productos  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizados a partir de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  exhiben un claro borde de absorción, o una banda prohibida  $E_g$  de alrededor de 1.3 eV, el valor reportado para el sulfuro de bismuto cristalino. Los coeficientes de

absorción de los productos en el rango de energía del fotón más alto que el  $E_g$  variaron con las condiciones de síntesis y no se observa ninguna correlación clara; la muestra sintetizada con DMF exhibe el mayor coeficiente de absorción, seguido por la muestra con EG, el agua a pH 13 y el agua a pH 1. Parece que los coeficientes de absorción no se ven afectados por la temperatura o la concentración de la solución.

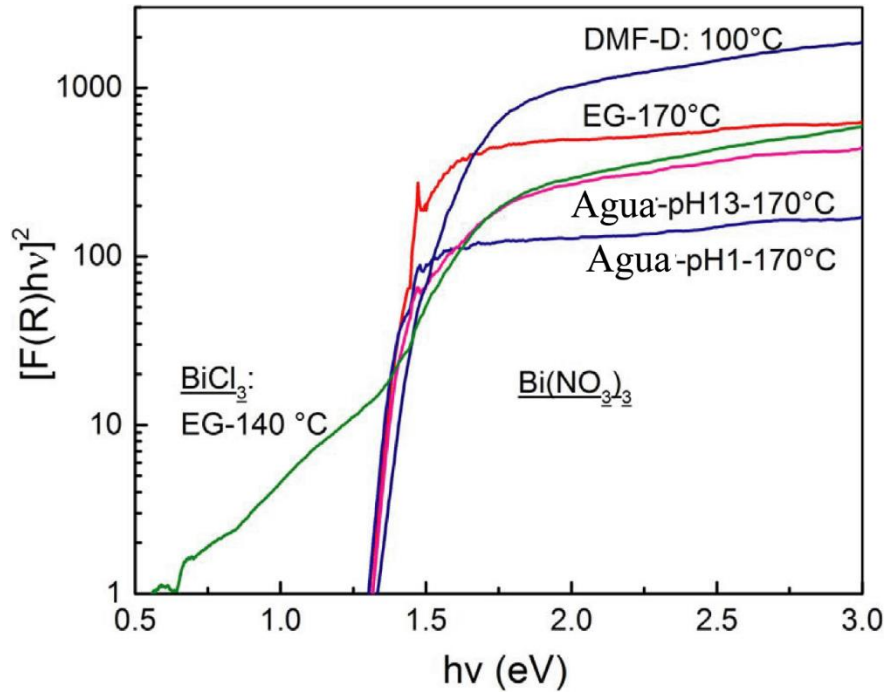


Figura 2.11 Gráficas de Tauc semilogarítmicas usando la relación  $F(R)$  de Kubelka – Munk en lugar del coeficiente de absorción,  $(F(R) hv)^2$  vs Energía del fotón (eV), de muestras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  preparadas bajo diferentes condiciones de síntesis.

Para muestras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sintetizadas a partir de  $\text{BiCl}_3$ , el  $E_g$  también se puede considerar como 1.3 eV, ya que los valores del coeficiente sufren una caída significativa en esa energía fotónica. Sin embargo, las curvas de absorción se extienden dentro del intervalo de banda del compuesto  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , lo que lleva a la sugerencia de que deberían existir estados de impureza profundos en esas muestras. Del análisis EDS y XPS podemos deducir que las especies de óxido de bismuto en la superficie de esos productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  deben ser el origen de esos estados de impureza.

Cabe mencionar que, desde el punto de vista de la aplicación optoelectrónica, otras propiedades o características físicas de los productos  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  también deben analizarse como funciones de las condiciones de síntesis. Por ejemplo, la estabilidad fotoquímica de los productos en dispositivos de heterounión, la movilidad de los portadores de carga en los materiales, las posiciones de los niveles HOMO y LUMO en los productos, etc., son parámetros que influyen en el rendimiento del dispositivo. Estos deben ser temas de investigación adicionales sobre sulfuros metálicos sintetizados en microondas.

*"El Arte es yo; la Ciencia es nosotros".*

*Claude Bernard*

## Capítulo 3. Películas delgadas de SnS por calentamiento asistido por microondas

### 3.1 Introducción

Recientemente, los compuestos de calcogenuros metálicos han atraído una atención intensa debido a sus propiedades interesantes y posibles aplicaciones. Uno de estos calcogenuros es el mono sulfuro de estaño (SnS) que tiene características optoelectrónicas notables para aplicaciones potenciales en dispositivos optoelectrónicos, detector de infrarrojo cercano, aplicaciones biomédicas, diodos emisores de luz, campo, transistores de efectos, condensadores y, especialmente, dispositivos fotovoltaicos [11], [12]. Como material absorbente, el SnS tiene propiedades ópticas adecuadas para aplicaciones en celdas solares [49], como son; alto coeficiente de absorción ( $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [50] y valores de banda de energía prohibida sintonizables en un amplio rango de 1.2 a 2.0 eV [51], dependientes del espesor y métodos de preparación [11], [52]. Este valor de  $E_g$  está cerca del valor teóricamente óptimo (1.5 eV) para las celdas solares [53]. Además, los elementos de estaño y azufre son abundantes y amigables con el medio ambiente [54], lo que proporciona ventajas sobre otros elementos de su toxicidad (Cd) [54] y de recursos escasos (In, Ga, Se y Te) [55]. Sin embargo, las celdas solares basadas en SnS aún muestran una eficiencia de conversión de energía muy baja. Este mal desempeño podría atribuirse a defectos microestructurales, impurezas, compuestos aislados de sulfuro de estaño ( $\text{Sn}_2\text{S}_3$  y

SnS<sub>2</sub>) y óxido de estaño en los productos finales de SnS, que dependen en gran medida de los métodos de síntesis [56].

Las películas de SnS se han fabricado mediante evaporación térmica al vacío [57], pulverización catódica [58], método hidrotérmico [59], deposición de baño químico (CBD) [60], electrodeposición [61], método SILAR [62] y recubrimiento por centrifugación [63]. En general, se requiere una alta temperatura de deposición para prevenir la formación de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnS<sub>2</sub>. Por ejemplo, en la evaporación térmica, la temperatura es superior a 275 °C [64] y en la deposición química de vapor (CVD), superior a 500 °C [65]. La deposición a alta temperatura implica un alto consumo de energía. Por otro lado, los procesos de baja temperatura, como el hidrotérmico y el CBD, son de cinética lenta [66][67] que producen impurezas de oxígeno de SnO<sub>2</sub> o SO<sub>4-2</sub> en las películas finales de SnS [68][69]. La combinación de la irradiación de microondas con métodos de solución a baja temperatura puede acelerar la cinética de la reacción y la cristalización, una de estas combinaciones es hidrotérmico por microondas [43]. En este caso, la radiación de microondas interactúa con el dipolo permanente del líquido (H<sub>2</sub>O) y los reactivos, generando una temperatura local muy alta en la solución y originando una reacción química rápida. Esta técnica podría proporcionar un proceso simple y de eficiencia energética para la deposición de películas delgadas [70][71].

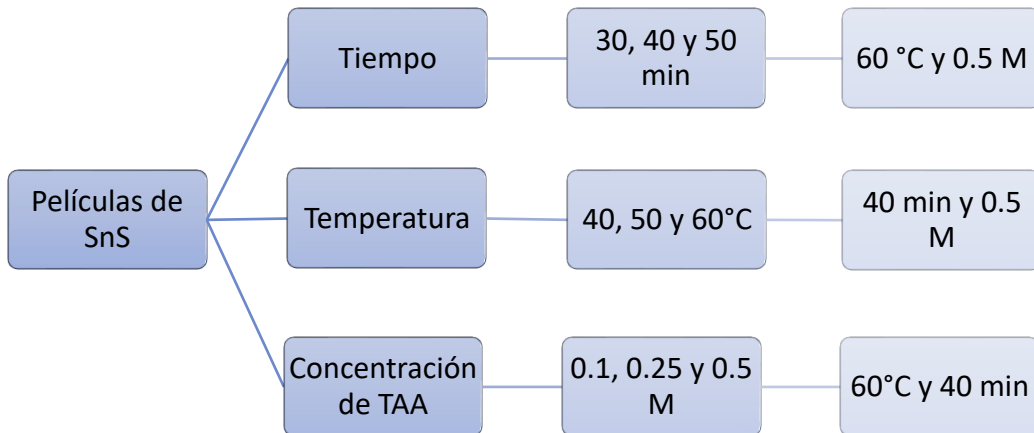
La cinética de reacción rápida, sin embargo, dificulta la deposición de películas delgadas sobre sustratos sólidos en un método hidrotérmico por microondas. Se informa que las películas delgadas de SnS depositadas en el microondas mostraron una pobre adherencia sobre los sustratos sólidos [18][19]. Las estrategias para lograr un depósito exitoso es analizar cuidadosamente los parámetros influyentes en la reacción química, así como los parámetros experimentales tales como; los solventes, la temperatura de reacción, la concentración de reactivos, agentes complejos, entre otros. En este capítulo, informamos acerca del depósito de películas delgadas de SnS cristalinas sobre sustratos de vidrio, utilizando un método hidrotérmico asistido por microondas a baja temperatura (50 a 60°C) para un corto tiempo de deposición (30 a 50 min). Las películas delgadas de SnS cristalinas

con fase cristalina ortorrómbica, sin tratamiento térmico posterior, están bien adheridas sobre sustratos de vidrio con un espesor de película que varía de 132 a 260 nm. La cristalinidad y banda de energía prohibida de las películas dependen de la temperatura y la concentración de TAA, mientras que la conductividad eléctrica de la superficie de la película es el resultado de la combinación de cristalinidad y el grado de compactación de las películas. El tratamiento térmico posterior (horneado) de las películas de SnS depositadas no cambia el tamaño de cristalita, sin embargo, produce una pérdida parcial de azufre y la quimisorción de oxígeno, lo que conduce a un incremento de la conductividad eléctrica y una disminución de la fotosensibilidad de las películas horneadas. Se ha demostrado que el calentamiento por microondas es un método eficiente, a baja temperatura y en un solo paso para obtener películas finas semiconductoras cristalinas sobre sustratos de vidrio.

### 3.2 Experimentación

#### 3.2.1 Preparación de películas delgadas de SnS por microondas

Para preparar un volumen de 50 ml de solución precursora, cloruro de estaño  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich 98% de pureza) se disolvió en etanol, y Tioacetamida (TAA) (J.K. Baker 99.7% de pureza) en agua destilada, ambos con agitación y sonicación. Se utilizó trietanolamina (TEA) (Fermont, 99.8% de pureza) como agente complejante para ralentizar la cinética de la reacción de SnS. Hidróxido de amonio concentrado ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Fermont, 29.2%) se utilizó para controlar el pH en la solución. La solución de reacción consistió en 0.05M de  $\text{SnCl}_2$  disuelto en 5 ml de etanol, 15 ml de solución de TAA en agua a diferentes concentraciones, 7 ml de TEA al 100%, 10 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 4% y 18 ml de agua destilada, en ese orden. La relación molar entre la fuente de estaño y azufre fue variada como sigue  $\text{Sn}:\text{S} = 1:6, 1:15$  Y  $1:30$  cambiando la concentración molar de la TAA de 0.1, 0.25 y 0.5 M respectivamente. En el esquema 3.1 se muestra un resumen de las diferentes síntesis realizadas para obtener las películas de SnS. Como sustrato para el depósito se utilizaron vidrios Corning de 1.1 mm x 25mm x 25 mm, los cuales se lavaron con solución extran, agua destilada, acetona e



Esquema 3.1 Resumen de las síntesis para obtener películas de SnS realizando combinaciones de diferentes variaciones en los parámetros de síntesis.

isopropanol en orden respectivo, posteriormente se colocó de forma vertical en un porta-sustratos de teflón en cada síntesis como se muestra en la figura 3.1 y se colocó dentro del tubo de teflón para microondas. El tubo se colocó dentro del horno de microondas (CEM MARS 6) a 600 W de potencia, con diferentes temperaturas de reacción (50 a 70°C) y variando el tiempo de deposición de la película (30 a 50 min). En la figura 3.1 se muestra un esquema del sistema para la síntesis. Las películas delgadas de SnS obtenidas sobre sustratos de vidrio se lavaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente. Posteriormente se eligieron las muestras más representativas para someterlas a un horneado a 350°C por 30 min en atmósfera controlada de nitrógeno con el propósito de realizar una comparación entre las horneadas y sin hornear.

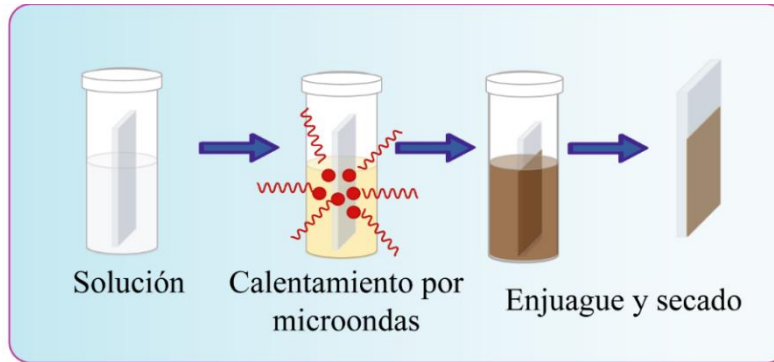


Figura 3.1 Sistema para la deposición de películas delgadas de SnS por método hidrotérmico asistido por microondas.

### 3.2.2 Caracterización de películas de SnS obtenidas por microondas

El espesor de las películas fue determinado con un perfilómetro (Ambios Technology XP-200). La morfología de las muestras fue observada en un microscopio electrónico de barrido (SEM, JEOL modelo JSM-7800F), y también se realizó un análisis de composición elemental usando adjunto una espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS). Los datos de espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS) se registraron con un equipo Perkin-Elmer PHI 5100 XPS equipada con una fuente de rayos X Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) no monocromática y un analizador hemisférico que funcionó a una energía de paso constante de 20 eV. La estructura cristalina de las películas delgadas de SnS se analizó en un difractor de rayos X (DRX, Rigaku DMAX-2200, con Cu-K  $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )) con detección de radiación difractada a un ángulo bajo (0.5 °). Utilizando el software (X'Pert High scorer) suministrado por Phillips X'Pert Pro Co., Ltd., Países Bajos (SI-5a), se calcularon los parámetros de red de la celda unitaria ortorrómbica a partir de los datos de DRX de las muestras de película delgada de SnS. Los refinamientos de Rietveld se realizaron con el software MAUD [72], y los datos de la estructura cristalina inicial para el refinamiento de SnS fue el modelo informado por Wyckoff et al. [73]. Los espectros Raman de las películas delgadas de SnS se midieron a temperatura ambiente utilizando un láser He-Ne de 632,8 nm como fuente de excitación en geometría tipo *back scattering* y con incidencia normal del láser. Dado que se sabe que



el SnS muestra cambios inducidos por la absorción fotoeléctrica de luz [74], todos los espectros de Raman se recolectaron utilizando un láser de baja potencia (10 mW).

Los espectros de transmitancia (T) y reflectancia especular (R) óptica de las muestras de película delgada de SnS se registraron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR (Shimadzu UV-3600) en un rango de longitud de onda de 300-1,000 nm. La conductividad eléctrica de las películas delgadas de SnS se realizó colocando dos electrodos de plata paralelos en la superficie de la muestra. La corriente en oscuridad y bajo iluminación se llevó a cabo con un potencial constante aplicado de 5 V para todas las mediciones. La fuente de luz fue una lámpara de halógeno Philips de 100 W ubicada 17 cm por encima de muestra.

### 3.3 Resultados y discusión

#### 3.3.1 Mecanismo de formación de las películas de SnS por MW

En este trabajo, la deposición de películas delgadas de SnS se llevó a cabo en una solución alcalina acuosa, como cualquier deposición química en baño de calcogenuros metálicos, con la principal diferencia en el método de calentamiento. En este contexto, proponemos que el mecanismo de formación de SnS podría incluir cuatro etapas básicas informadas para la mayoría de los depósitos de calcogenuros metálicos en soluciones alcalinas [18], [75]:

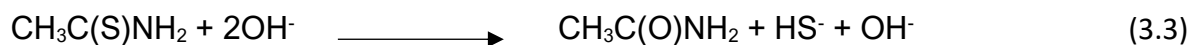
a) Disociación de sal de estaño:



b) Formación del complejo Sn-TEA para lograr una liberación lenta de iones de estaño y evitar la precipitación espontánea de SnS:



c) Liberación de iones ( $\text{S}^{2-}$ ) a través de la hidrólisis de la TA en medio alcalino:



d) Precipitación de SnS después de que el producto de los iones supera el producto de solubilidad ( $K_{ps} = [\text{Sn}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 10^{-26}$ ) [76]:



De estas ecuaciones es evidente que existen muchas variables experimentales que influyen en la formación de compuestos intermedios y afectan a la formación del producto final. Aquí nos centramos solo en algunos parámetros cinéticos: tiempo de reacción, concentración de TAA y temperatura de la solución.

### 3.3.2 Razón de crecimiento de las películas

Durante la obtención de películas delgadas de SnS, se determinaron tres variables durante el proceso de crecimiento de la película tales son: tiempo de depósito, temperatura de reacción y concentración de la TAA. El tiempo de depósito jugó un papel muy importante en el crecimiento de la película, para estudiar su efecto se varió de 10 a 70 min, manteniendo la temperatura de reacción (60°C) y la concentración de la TAA (0.5 M) constantes. Se observó que, para tiempos menores a 30 min la reacción producía películas muy delgadas de menos de 30 nm. Para tiempos mayores a 50 min la película inicia a desprenderse. Cuando el depósito se realiza a más de 60 min las películas obtenidas no son compactas. La Fig.3.2(a) muestra las imágenes de las muestras de películas obtenidas bajo estas condiciones para los tiempos 30 min (S1), 40 min (S2) y 50 min (S3), dando espesores de 215 nm, 260 nm y 245 nm, respectivamente. Se observa que la intensidad del color de las películas no es necesariamente proporcional al espesor de éstas, puesto que la muestra más oscura (S3) depositada a 50 min, la cual inició a desprenderse tiene un espesor (245 nm) menor que la muestra obtenida a 40 min (S2) con un espesor de 260 nm. Es notable que cuando se utilizan mayores tiempos de depósito, se alcanza una buena compactación

del SnS depositado en los sustratos de vidrio, como se refleja en las propiedades ópticas. El límite superior del espesor alcanzado para las películas es dictado por la tensión mecánica de la película depositada sobre un sustrato rígido, tal como ocurre en todas las deposiciones de películas delgadas a través de métodos de solución química.

En segundo lugar, la temperatura de reacción se probó de 20 a 80 °C, dejando el tiempo de depósito y la concentración de la TAA constantes, 40 min y 0.5 M, respectivamente. Cuando la temperatura era inferior a 50 °C, no se obtuvo una película visible. Esto se debe al hecho de que la mayoría de  $\text{Sn}^{2+}$  aún se encontraban como el complejo  $[\text{Sn}(\text{TEA})]^{2+}$ . A medida que aumenta la temperatura, se favorece la disociación de dicho complejo, así como la hidrólisis de TAA [75], [76], que proporciona una concentración suficientemente grande de  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  para favorecer la precipitación heterogénea de SnS. Encontramos que la temperatura mínima para alcanzar la deposición de la película SnS es a 50°C, obteniendo un espesor de 132 nm. (muestra S4 en la Figura 3.2(b)). El espesor de la película casi se duplicó (260 nm) cuando la temperatura de reacción se ajustó a 60 °C (muestra S5, que es la misma que S2). Sin embargo, un aumento adicional de la temperatura condujo al desprendimiento de la película, como se puede ver en el caso de la temperatura de reacción a 70 °C (muestra S6 en la Figura 3.2(b)). Una temperatura más alta de la solución provoca la liberación de una mayor cantidad de iones  $\text{Sn}^{2+}$  + y  $\text{S}^{2-}$ , y como resultado, una mayor cantidad de producto SnS se depositó en el sustrato de vidrio. En un proceso de deposición de baño químico, el espesor de la película alcanza un valor máximo. Después de eso, la película comienza a sentirse mal debido a la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre la película y el sustrato.

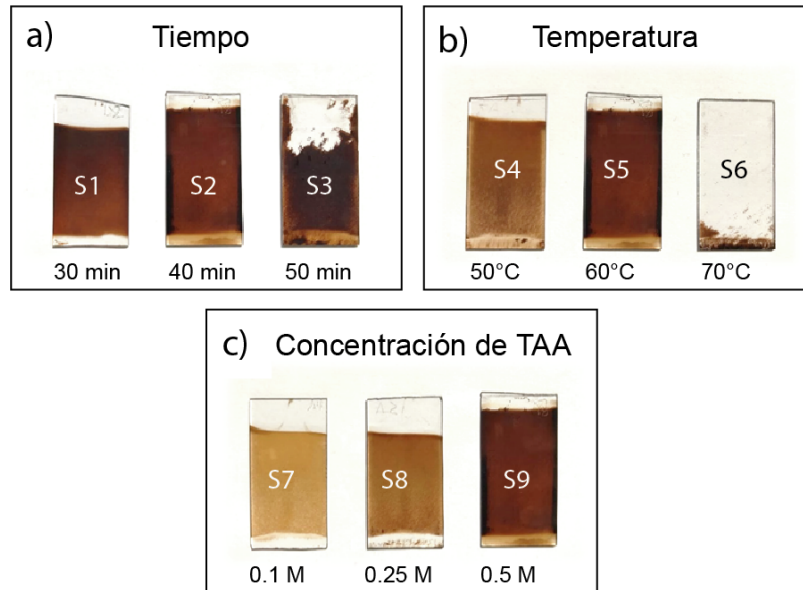


Figura 3.2 Imágenes de películas delgadas de SnS obtenidas bajo diferentes condiciones de síntesis: a) 60 °C y 0.5 M de TAA que varían el tiempo de deposición en 30, 40 y 50 minutos; b) 40 minutos y 0.5 M de TAA variando la temperatura de reacción a 50, 60 y 70°C; c) 60 °C y 40 minutos variando la concentración de TAA de 0.1, 0.25 y 0.5 M.

La concentración de TAA fue el último parámetro que se varió de 0.05 a 0.75 M al ajustar el tiempo de depósito a 40 minutos y la temperatura de reacción a 60°C. En este experimento, ocurrió que con la mínima concentración de TAA (0.05 M) no se obtenía película, sin embargo, las concentraciones de TAA de 0.1 a 0.5 M fueron adecuadas para la deposición de película (Figura 3.2(c)). En esta ruta se pudo determinar que el espesor de las películas obtenidas incrementa con el aumento de la concentración de TAA. Creemos que dicha concentración de TAA permite que la solución de reacción alcance la saturación necesaria para superar la  $K_{ps}$  y la formación del producto SnS. Además, un incremento en la concentración de TAA permite una mayor concentración de compuestos metaestables, responsables de la etapa de nucleación de la película depositada [77]. El espesor de 220, 240 o 260 nm corresponde a una concentración molar de TAA de 0.1, 0.25 y 0.5 M, respectivamente (Tabla 3.1). Con una concentración de TAA superior a 0.75 M, la película depositada se desprendió completamente.

### 3.3.3 Morfología superficial de las películas de SnS

La morfología de la superficie de cada una de las muestras de película de la Figura 3.2 se muestran en la Figura 3.3(a-c) por sus imágenes de SEM. Se nota que el tamaño nanométrico de los granos en forma de hojuela que conforman la película se presenta independientemente de las condiciones de síntesis. Observamos que tanto el grosor como el diámetro de los granos en forma de hojuela aumentan con el tiempo de depósito, la temperatura y la concentración de TAA (Figura 3.3 (d-f)), respectivamente. El grosor de los granos muestra un incremento con el aumento del tiempo de deposición de la siguiente manera; de 11 – 20 nm durante 30 min, 15 – 23 nm durante 40 min, y 18 – 35 nm durante 50 min. El diámetro de los granos también incrementa como sigue; de 86 – 162 nm durante 30 min, de 87 – 196 nm durante 40 min y 190 – 250 nm durante 50 min. En cuanto a la temperatura de reacción, el grosor de los granos incrementa de 6 – 19 nm a 50°C, 15 – 23 nm a 60 ° C, y el diámetro de los granos de 60 – 140 nm a 50 °C y 87 – 196 nm a 60°C. Finalmente, a medida que aumenta la cantidad de TAA, el diámetro de los granos se mantiene casi constante para todas las concentraciones (87 – 196 nm), sin embargo, el grosor de los granos aumenta con la concentración de TAA de la siguiente manera: 7 - 17 nm para 0.1 M, 10 – 20 nm para 0.25 M y 15 – 23 nm para 0.5 M. Este último comportamiento sugiere que el crecimiento de grano es distinto con la concentración de la TAA que, con los otros parámetros, esta diferencia puede generar cambios significativos en la estructura cristalina del material tal como se muestra a continuación.

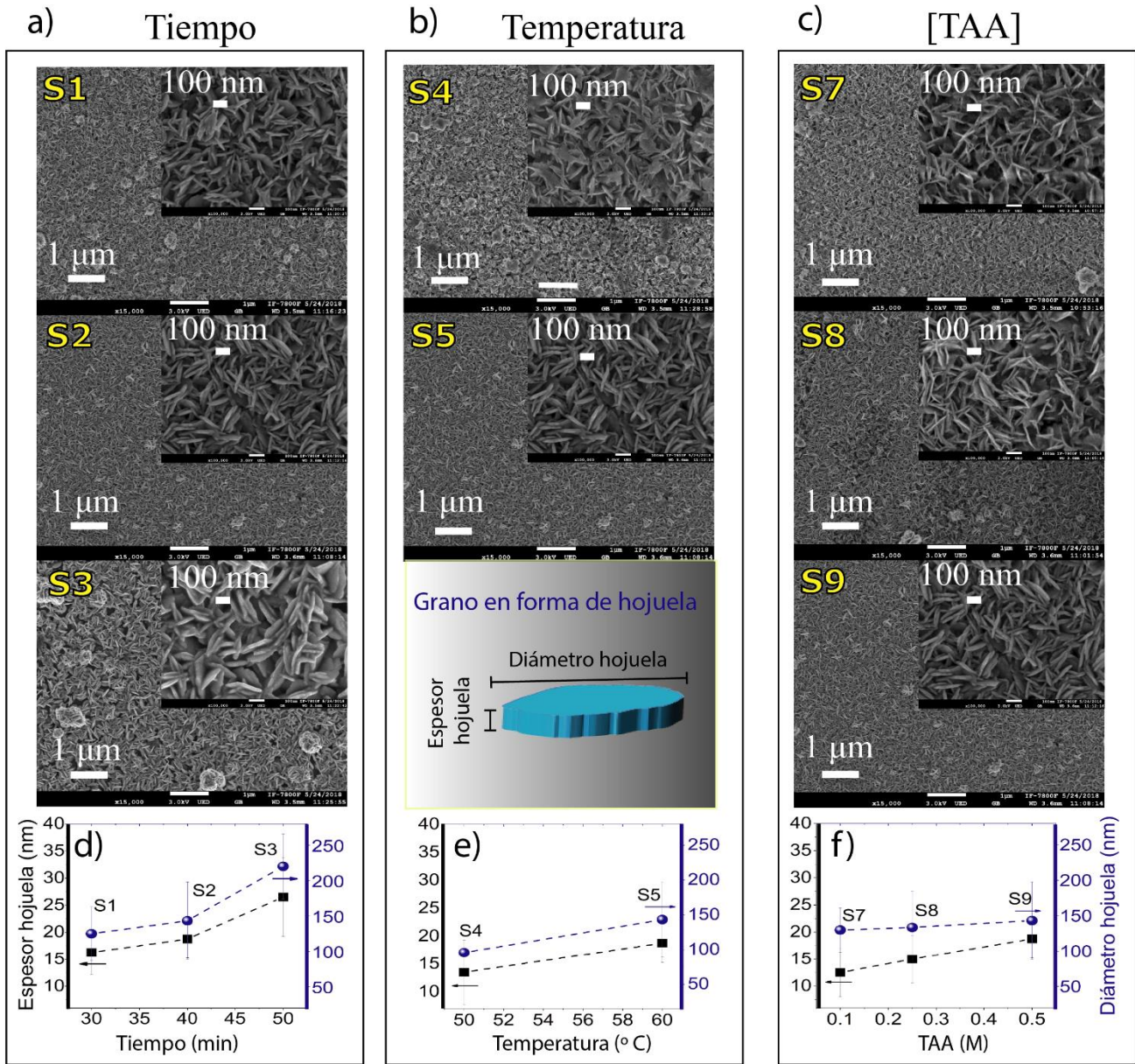


Figura 3.3 Imágenes SEM de películas delgadas de SnS obtenidas por calentamiento de MW variando diferentes condiciones de síntesis: a) Tiempo de deposición, b) Temperatura de reacción y c) Concentración molar de TAA. (d-f): Diámetro y espesor de grano en forma de hojuelas como función de los parámetros de deposición.

### 3.3.4 Estructura cristalina

La formación de la fase cristalina de SnS se confirmó mediante patrones de XRD (Figura 3.4(a-c)) en todas las muestras de película que se muestran en la Figura 3.2, excepto la desprendida (S6). Sólo se encontró la fase SnS ortorrómbica en esas muestras; los picos de difracción observados en  $2\theta$  igual a 22.01, 26.0, 30, 47, 31.53, 31.97 y 39.04 ° corresponden a los planos cristalinos (110), (120), (101), (111), (040) y (131) del SnS ortorrómbico (COD ID 9008785) [78], respectivamente. En general, la intensidad de los picos incrementa conforme aumenta; tiempo de depósito, la temperatura y la concentración de TAA. El notable incremento de la intensidad máxima se puede observar en el plano más intenso, (111) ( $2\theta = 31.53$ ), que es mayor para las muestras depositadas durante el tiempo más largo de deposición (50 min) o a la mayor temperatura de reacción (60 °C), o con mayor concentración molar de TAA (0.5 M). Dado que la intensidad del pico de difracción es proporcional a la cantidad de cristalitas en la película, el incremento de la intensidad del pico sugiere que la cristalinidad de las películas aumenta con dichos parámetros de deposición.

Por otro lado, el tamaño de cristalita del SnS en las películas delgadas depositadas puede estimarse utilizando la fórmula de Scherrer [69]. Se eligió el plano (111) como el representativo de las muestras de película de SnS y los tamaños obtenidos se muestran en la Tabla 3.1. Se observa que el tamaño de cristalita incrementa ligeramente de 18.0 a 18.7 nm con el aumento del tiempo de depósito de 30 a 50 min, mientras que el aumento del tamaño de cristalita es mayor con la temperatura de reacción: 16.2 nm a 50 °C y 18.2 nm a 60°C. Finalmente, el tamaño de cristalita incrementa significativamente con la concentración de TAA: obteniendo cristalitas de 11.2, 13.9 y 18.2 nm para 0.1, 0.25 y 0.5 M de concentración de TAA, respectivamente. Las figuras 3.4(d-f) muestran tanto el tamaño de cristalita como el espesor de las películas de SnS en función de las condiciones de deposición. La concentración de TAA afecta principalmente el tamaño de cristalita, mientras que la temperatura de reacción afecta notablemente el espesor de la película. De estas

figuras también se concluye que no existe una correlación directa entre el tamaño de cristalita y el espesor de la película en las muestras de película delgada de SnS.

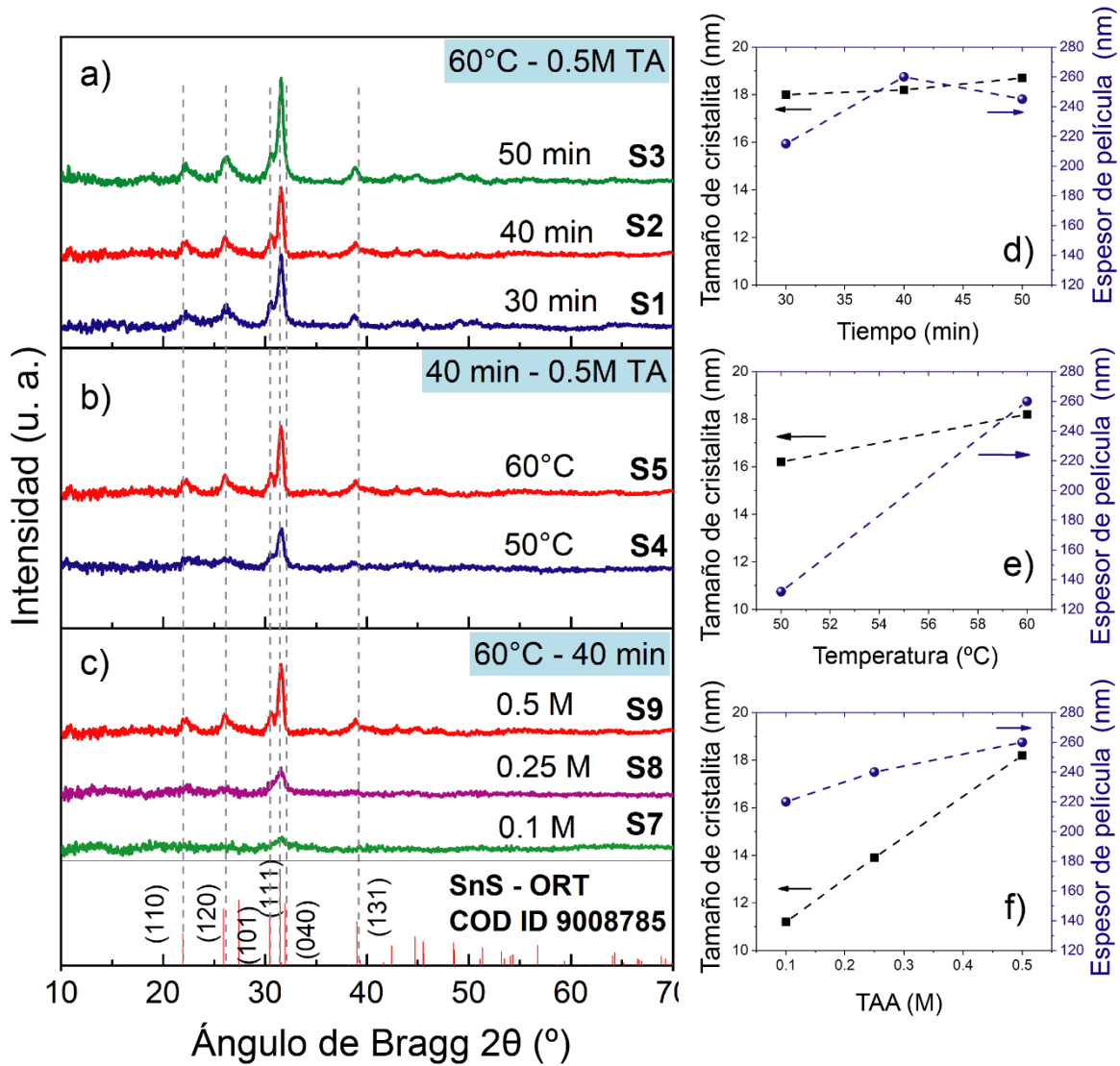


Figura 3.4 Patrones de XRD de las muestras de las películas en la Figura 3.2 con diferentes condiciones de deposición: (a) Tiempo de deposición, (b) Temperatura de reacción y (c) Concentración molar de TAA. Tamaño de cristalita y espesor de las películas de SnS correspondiente como funciones de (d) Tiempo de deposición, (e) Temperatura de reacción y (f) Concentración molar de TAA.



Tabla 3. 1 Condiciones de depósitos de las películas delgadas de SnS con su correspondiente espesor, relación elemental Sn/S y tamaño de cristalita

Variable en la deposición	Muestra	Tiempo (min)	T (°C)	TAA Concentración (M)	Espesor (nm)	Sn/S	Tamaño de cristalita(nm)
	S1	<b>30</b>	60°C	0.5	215	1.36	18.0
<b>Tiempo</b>	S2	<b>40</b>	60°C	0.5	260	1.26	18.2
	S3	<b>50</b>	60°C	0.5	245	1.21	18.7
	S4	40	<b>50°C</b>	0.5	132	1.63	16.2
<b>Temperatura</b>	S5	40	<b>60°C</b>	0.5	260	1.26	18.2
	S6	40	<b>70°C</b>	0.5	-	-	
	S7	40	60°C	<b>0.1</b>	220	2.28	11.2
<b>TAA</b>	S8	40	60°C	<b>0.25</b>	240	1.77	13.9
	S9	40	60°C	<b>0.5</b>	260	1.26	18.2

El método Rietveld se utilizó para refinar los parámetros estructurales de los patrones de XRD de las películas delgadas de SnS. La estructura cristalina ortorrómbica de SnS se confirmó en nuestras películas depositadas, y los parámetros de red correspondientes para cada muestra de película se resume en la Figura 3.5(a). Los valores estándar de  $a$ ,  $b$  y  $c$  de la celda ortorrómbica de SnS (Figura 3.5(b)) son 0.4329 nm, 1.1192 nm, 0.3983 nm, respectivamente. En comparación con estos valores, nuestras muestras de SnS muestran valores más pequeños para  $a$ , y valores más grandes para  $b$  y  $c$ . En todas las muestras de películas, el cambio en el valor de  $c$  es insignificante (alrededor de 0.401 nm), mientras que el valor de  $a$  incrementa ligeramente de 0.415 a 0.425 nm con el tiempo de deposición, la temperatura de reacción y la concentración de TAA. La mayor variación observada en las tres constantes de red es el parámetro  $b$ , de 1.125 a 1.165 nm; se reduce de 1.165 a aproximadamente 1.13 nm a medida que la concentración de TAA aumenta de 0.1 a 0.5 M.

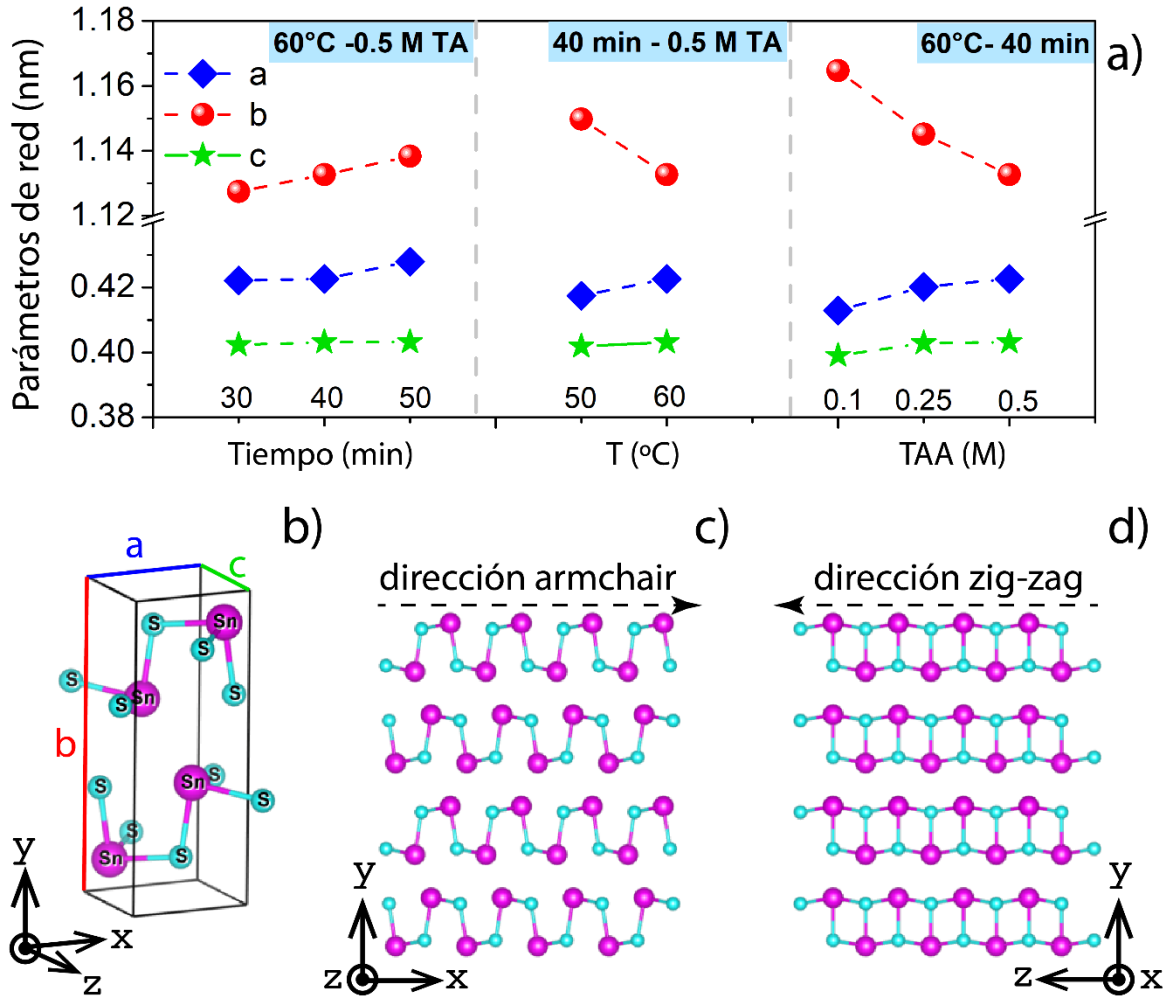


Figura 3.5 (a) Parámetros de red de muestras de películas de SnS en función de los parámetros de deposición. (b) Estructura cristalina de la celda ortorrómbica de SnS y geometría de capas de SnS a lo largo de (c) dirección *armchair* y (d) direcciones en zig-zag desde vistas laterales.

Los parámetros de red más grandes inducen micro-deformación (*microstrain*) más grandes en la red cristalina de las muestras, como se verá más adelante. Las muestras de SnS que se depositaron a menor temperatura o concentración de TAA, contienen celdas unitarias más grandes, y como resultado, sufren una micro-deformación más grande. Es importante mencionar que el SnS tiene una estructura en capas con átomos de Sn y S dispuestos en cadenas tipo *armchair* a lo largo del eje x y zig-zag a lo largo del eje z, como se muestra en

la Figura 3.4(c) y 3.5(d), respectivamente. Las capas de zig-zag se apilan a lo largo del eje y a través de interacciones débiles de Van der-Waal [79][80].

### 3.3.5 Composición y pureza de las películas

#### 3.3.5.1.1 Pureza de fase

Aunque en el análisis XRD no se detectó ninguna otra fase cristalina en todas las muestras de película de SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnS<sub>2</sub> podrían aparecer como fases secundarias en productos de SnS sintetizados [69] con menos del 5% de la composición total, lo que está más allá de la sensibilidad de un difractómetro de rayos-X estándar. Para verificar esa posibilidad, se utilizó el análisis Raman para buscar esos compuestos, que es sensible al pequeño cambio de la longitud de enlace de los átomos participantes. Usando una configuración de *back scattering* para las mediciones Raman, se observaron los modos A<sub>g</sub>, B<sub>2g</sub> y B<sub>3g</sub> para todas las muestras de SnS de la Figura 3.2 (excepto S6), mostrados en la Figura 3.6 (a-c). La Figura 3.6(c) muestra los espectros Raman de las muestras de película de SnS depositadas con diferente concentración de TAA (Muestras S7, S8 y S9 en la Figura 3.2). El pico más agudo e intenso se observa a 93 cm<sup>-1</sup> y está asociado con el modo A<sub>g</sub> "waving". Otros modos de vibración con simetría de A<sub>g</sub> aparecen en 183 y 226 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a "breathing" y "shear" entre capas, respectivamente [79][80]. Además, el pico a 285 cm<sup>-1</sup> es un modo B<sub>2g</sub> atribuido a la compresión de las capas de SnS a lo largo de la dirección de *armchair* (eje x), mientras que el pico de 156 cm<sup>-1</sup> es un modo B<sub>3g</sub> asociado a la vibración a lo largo de la dirección del zig-zag (eje Z). Estas posiciones máximas concuerdan con los resultados publicados en la literatura para películas delgadas de SnS [81][82][83], y la ausencia de cualquier vibración Raman en la región superior a 300 cm<sup>-1</sup> indica que las películas de SnS no tienen fases secundarias.

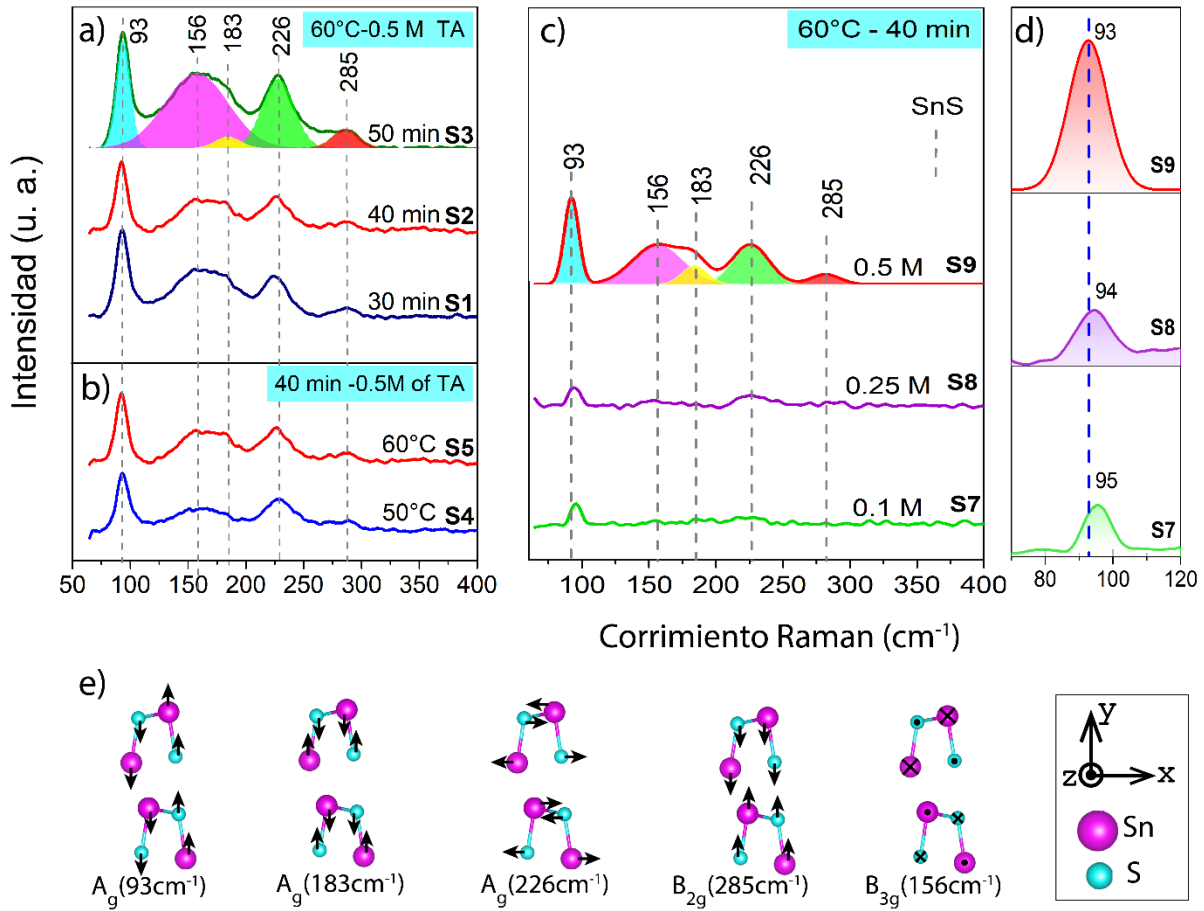


Figura 3.6 (a-c) Espectros Raman de películas delgadas de SnS obtenidas bajo diferentes condiciones de síntesis variando: a) Tiempo de deposición, b) Temperatura de reacción y c) Concentración molar de TAA. d) Acercamientos de los espectros Raman alrededor del modo  $A_g$  "waving", mostrando un desplazamiento hacia el rojo al incrementar la TAA. e) Desplazamientos atómicos correspondientes a los modos activos en el compuesto SnS observados en análisis Raman.

De manera interesante, se encuentra que la intensidad del modo  $A_g$  waving a  $93\text{ cm}^{-1}$  exhibe dependencia de los tres parámetros de síntesis de las películas delgadas de SnS, que aumentan con el grado de cristalinidad de acuerdo con los resultados de XRD. Por otro lado, los espectros Raman que corresponden a la concentración de TAA, revelan un pequeño corrimiento hacia el rojo en el modo waving (de  $95$  a  $93\text{ cm}^{-1}$ ) con la disminución en la concentración de TAA (Figura 3.6(d)). La reducción de la frecuencia de los fonones podría

atribuirse al acortamiento del enlace Sn-S a lo largo del eje  $y$ , lo que conduce a un enlace más fuerte y una menor energía de vibración (Figura 3.6(d)). La contracción de la longitud del enlace Sn-S es soportada en dos argumentos: 1) la reducción del parámetro de red  $b$ , como se observa en los datos de XRD; 2) la ondulación del modo  $A_g$  es una vibración que tiende a reducir la distancia interplanar a lo largo del eje  $-y$ , como se puede inferir de la Figura 3.6(e). El corrimiento hacia el rojo de la posición del pico Raman también se puede relacionar con incremento del tamaño de cristalita [84], lo que podría implicar que el parámetro de red  $b$  se reduce al incrementar el tamaño de cristalita. Esto es consistente con el anterior análisis de XRD.

### 3.3.5.2 Pureza elemental

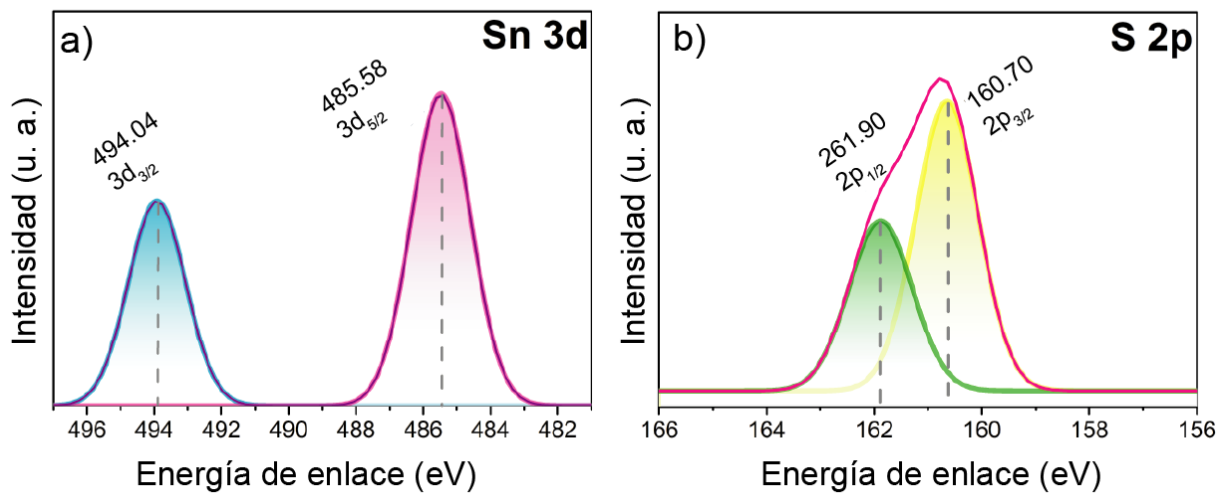


Figura 3.7 Espectros XPS de alta resolución de bandas a) Sn 3d y b) S 2p de una muestra de película delgada (S3) depositadas a 60 °C durante 50 min con una concentración de TAA de 0.5 M.

Para identificar los estados de oxidación de Sn y S en el compuesto de SnS, la muestra de película S3 se analizó mediante XPS. Los espectros de alta resolución de los picos de Sn 3d y S 2p se muestran en la Figura 3.7(a y b), respectivamente. Los picos de energía de enlace a 485.5 eV y 494.1 eV (Figura 3.7(a)) corresponden a la división de la órbita de *spin* del Sn 3d en Sn 3d<sub>5/2</sub> y Sn 3d<sub>3/2</sub>, que indican el estado de oxidación de Sn<sup>2+</sup> [85][86]. No se encontró

ningún otro estado de oxidación del elemento de estaño en la muestra. La deconvolución del pico S 2p (Figura 3.7(b)) muestra un doblete de órbita de *spin*: S 2p<sub>3/2</sub> a 160.7 eV y S 2p<sub>1/2</sub> a 161.9 eV, que es indicativo de azufre divalente (S<sup>2-</sup>) en la muestra SnS [85][86]. Se concluye a partir del análisis XPS que solo se forma compuesto SnS en la superficie de la muestra de la película. Sin presencia de otro elemento.

### 3.3.5.3 Estequiometría

La relación elemental Sn/S de cada muestra de película en la Figura 3.2(a-c) fue estimada cualitativamente por EDS (Tabla 3.3). Se observa que el tiempo de depósito no influye significativamente en los valores de Sn/S, como se esperaba. Una temperatura de reacción más alta, por otro lado, promueve la formación de compuestos SnS más estequiométricos, que se reflejan en valores más pequeños de la relación Sn/S (Tabla 3.3). Hablando cinéticamente, una temperatura de solución más alta acelera la disociación del complejo Sn-TEA y la hidrólisis de TAA. Termodinámicamente, una temperatura más alta favorece la energía libre de Gibbs de la formación del producto:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = [\sum \Delta H^0_{pro} - \sum \Delta H^0_{rea}] - T [\sum \Delta S^0_{pro} - \sum \Delta S^0_{rea}] \quad (3.5)$$

En donde  $\Delta G^0$  es la energía libre de Gibbs de la formación del producto,  $\Delta H^0$  es la entalpía estándar de formación,  $\Delta S^0$  es la entropía estándar de formación, y T la temperatura de reacción en Kelvin. El subíndice "pro" significa "producto", y "rea" significa "reactivo". La energía de Gibbs de la formación del producto disminuye a medida que incrementa la temperatura de reacción, lo que explica por qué una temperatura más alta promueve la formación del producto [75], [87]. El valor de  $\Delta G^0$  para SnS en función de la temperatura de reacción se calculó mediante la ecuación 3.5, se enumeró en la Tabla 3.2 y se representó en la Figura 3.8.

Tabla 3.2 Datos termodinámicos para calcular el cambio de la energía libre de Gibbs para la formación de SnS por método hidrotermal con microondas [88], [89].

Especies	$\Delta H_f^0$ (KJ/mol)	$S^0$ (KJ/mol K)
<b>Sn<sup>2+</sup> (ac)</b>	-8.8	-17
<b>S<sup>2-</sup> (ac)</b>	33.1	-14.6
<b>SnS (ortorrómbico)</b>	-107.9	77

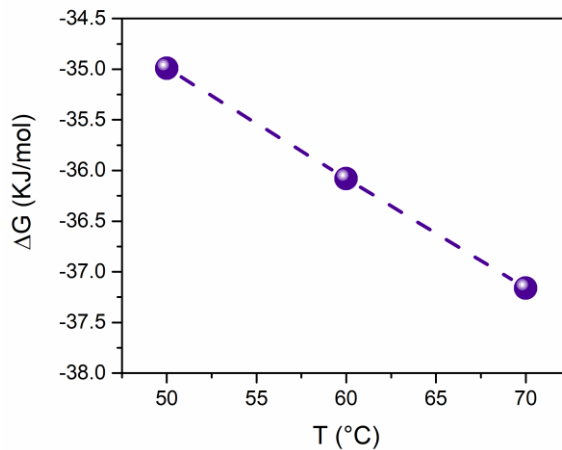


Figura 3.8 Cambios de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de acuerdo con la ecuación 3.5 en el crecimiento de películas delgadas de SnS por método hidrotermal con microondas.

Otro hecho importante es que una mayor concentración de TAA también favorece la estequiometría de la película delgada de SnS (Tabla 3.3). Un incremento en la concentración de la TAA aumenta la frecuencia de colisión entre los reactivos y, como resultado, incrementa la formación de los complejos metaestables en la solución, que son esenciales tanto para la etapa de nucleación como para la hidrólisis de TAA [75], [76], [87]. Además, la TAA es un compuesto polar que es muy bueno para capturar la radiación de microondas. Una mayor concentración de TAA mejoraría la absorción de la radiación de microondas y elevaría la temperatura local dentro de la solución, lo que llevaría a un compuesto SnS bien formado, como se muestra en la Figura 3.9. La concentración de reactivos es uno de los parámetros de deposición que se pueden variar en un rango relativamente grande en los métodos hidrotermales con microondas.

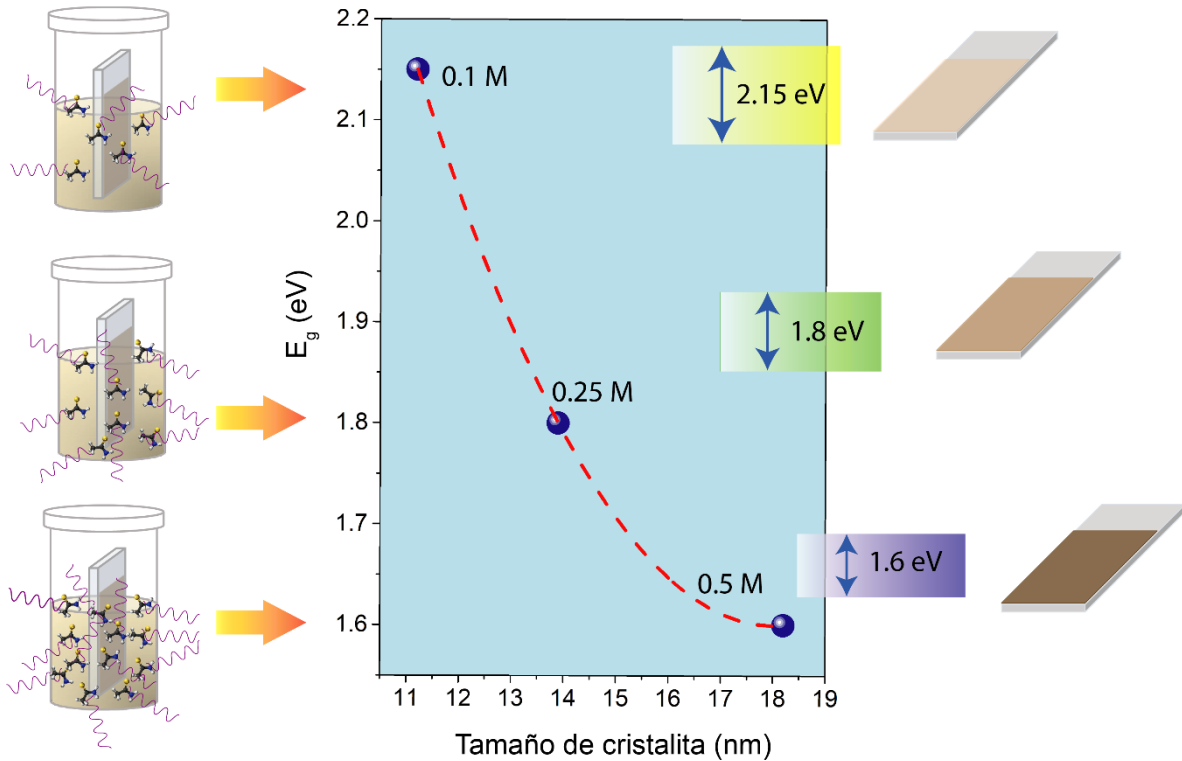


Figura 3.9 Radiación de las microondas en relación con la concentración de TAA y su efecto en la banda de energía prohibida ( $E_g$ ).

Para observar el efecto de los parámetros de red en la deformación mecánica de la estructura cristalina, la micro-deformación de cada muestra estudiada se calculó a partir de los datos de XRD y se muestra en la Figura 3.10. Se puede ver que una mayor temperatura de reacción y concentración de TAA reducen tanto el microstrain de la celda unitaria de SnS y el parámetro de red  $b$  (Figura 3.5). En cuanto al tiempo de deposición, su influencia en los parámetros de red es pequeña, y también lo es en la micro-deformación de las películas. La distorsión de la celda unitaria frecuentemente proviene de las vacancias de azufre o estaño intersticial (mayor valor de Sn/S) en el compuesto depositado, que puede confirmarse comparando la micro-deformación con la relación Sn/S de cada película, como se muestra en la misma Figura 3.10. En efecto, la tendencia de estos dos es la misma con respecto a los



tres parámetros de deposición. La variación más significativa, tanto en la microdeformación como en la relación Sn/S, se observa para la concentración de TAA: la microdeformación disminuye de 0.0195 a 0.0063, casi un 70% menos, y la relación Sn/S, de 2.28 a 1.26, conforme la concentración de TAA incrementa de 0.1 a 0.5 M. Cuanto más estequiométrica es la muestra, menor es la micro-deformación que tiene.

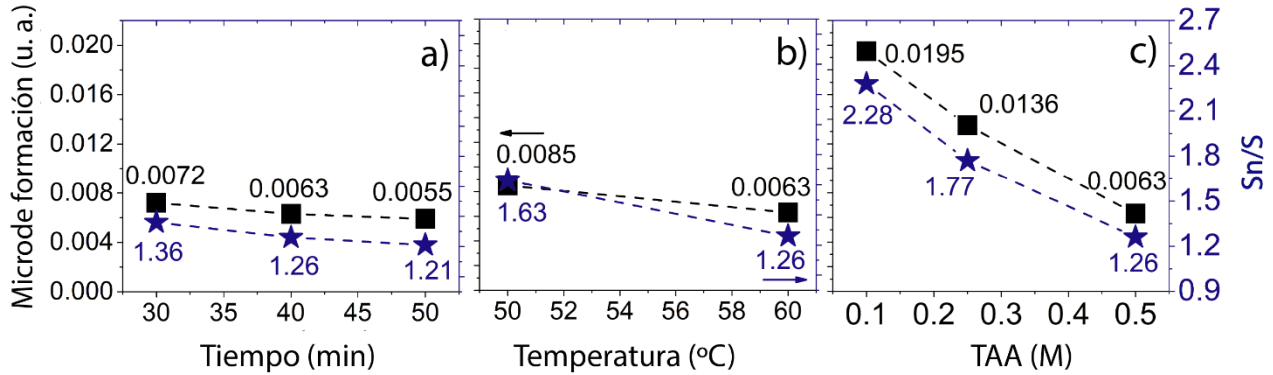


Figura 3.10 Relación Sn/S y microstrain de películas de SnS como función de: a) Tiempo de deposición, b) Temperatura de reacción y c) Concentración molar de TAA.

### 3.3.6 Propiedades ópticas

Los valores del coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) de cada una de las películas de SnS se calcularon con la ec.1 [90], considerando múltiples reflexiones a lo largo del espesor de la película ( $d$ ) en la dirección. Los coeficientes de absorción óptica ( $\alpha$ ) en escala logarítmica se muestran en la Figura 3.11(a-c) como funciones de la energía de fotones ( $h\nu$ ).

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[ \left( \frac{(1-R)^2}{2T} \right)^2 + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad 3.1$$

Se agrupan según los parámetros de deposición: a) tiempo de deposición, b) temperatura de reacción y c) concentración molar de TAA. De acuerdo con la literatura, se reportan bandas de energía prohibida con transiciones directas e indirectas para las películas delgadas de SnS, que varían en el rango de 1.2 -2.0 eV y de 0.8 - 1.2 eV, respectivamente

[51][91][92]. Afortunadamente, las simulaciones teóricas aclaran la observación de la ambivalencia. A partir del cálculo de estructura de bandas, se predice que el cristal único de SnS tiene un  $E_g$  con transición indirecta de 1.07 eV [93]. El mismo trabajo teórico también demuestra que, en el caso de una película delgada de SnS con espesor inferior a 1  $\mu\text{m}$ , se encuentra en un umbral de absorción efectivo de 1.4-1.5 eV que está dominado por transiciones ópticas directas permitidas [93].

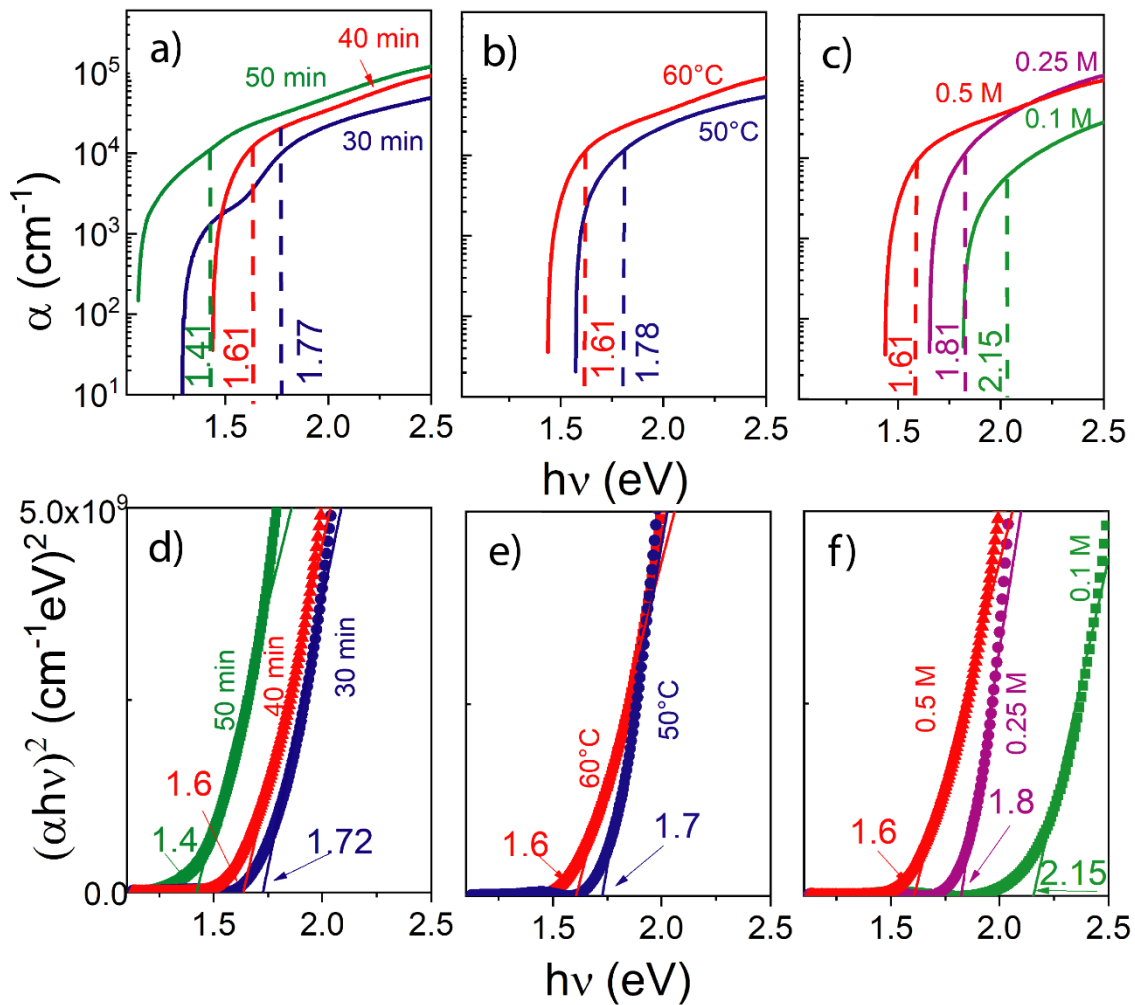


Figura 3.11 Coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) curvas y gráficos de Tauc  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  de películas delgadas de SnS para diferentes condiciones de síntesis: a) y d) Tiempo de deposición, b) y e) Temperatura de reacción, y c) y f) concentración molar de TAA.

Presentamos los gráficos de  $Tauc$  en la Figura 3.11(d-f) a partir de los resultados de la Figura 3.11(a-c) considerando una banda de energía prohibida directa para nuestras muestras de película de SnS y utilizando la ecuación de Bardeen:  $\alpha hv = A (hv - E_g)^n$ , con  $n = 1/2$  para la transición directa [94]. El intervalo de valores de  $E_g$ , por ejemplo, de nuestras muestras se encuentran entre 1.40 y 2.15 eV, dependiendo de las condiciones de síntesis. Si consideramos  $104 \text{ cm}^{-1}$  como un umbral de absorción efectivo y encontramos su valor energético correspondiente en la curva de cada muestra (Figura 3.11(a-c)), encontramos que este valor está muy cerca del valor  $E_g$  obtenido en su gráfica de  $Tauc$  correspondiente (ver en Figura 3.11(d-f)). Esta coincidencia confirma la predicción teórica mencionada anteriormente, lo que lleva a la conclusión, que el intervalo de valores del  $E_g$  obtenido de la gráfica de  $Tauc$  es una descripción de un umbral de absorción óptica efectiva de la película de SnS en lugar de una propiedad intrínseca del compuesto de SnS.

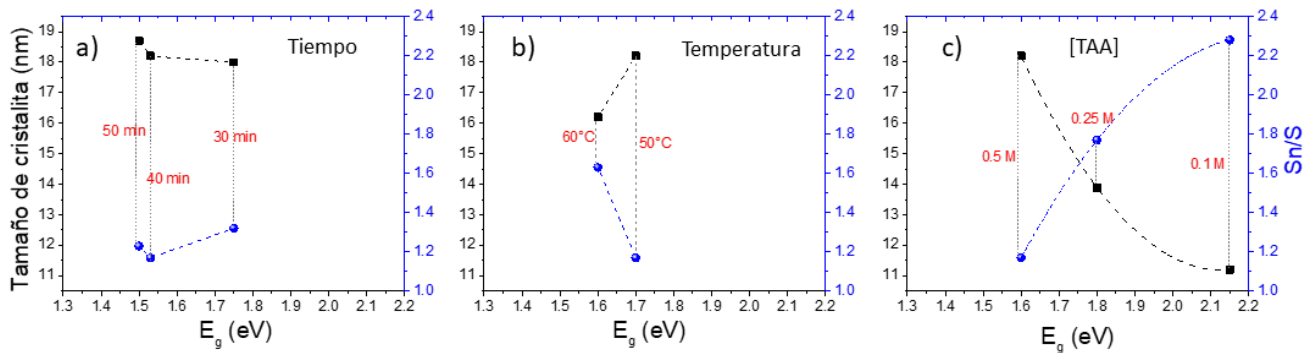


Figura 3.12 Correlaciones entre la relación estequiométrica Sn/S y el tamaño de cristalita con el  $E_g$  de las películas delgadas de SnS para diferentes condiciones de síntesis: a) tiempo de deposición, b) temperatura de reacción, y c) concentración molar de TAA.

Los valores de  $E_g$  de estas películas delgadas de SnS cubren un amplio rango de energía. Como se menciona en la literatura, el intervalo de variación en la banda de energía prohibida depende del grado de cristalinidad, el tamaño de cristalita y la estequiometría de las películas delgadas de SnS, así como la presencia de otras fases de sulfuro de estaño como  $\text{SnS}_2$  (por ejemplo,  $E_g = 2.44 \text{ eV}$ ),  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  ( $E_g = 2.0 \text{ eV}$ ) y  $\text{SnO}_2$  ( $E_g = 2.3 \text{ a } 3.5 \text{ eV}$ ) [84][95]. A partir de valores pequeños de  $E_g$  y relación mayor de Sn/S, así como los resultados de los espectros

XPS y Raman, podemos descartar la presencia de las fases SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub> en las muestras de películas de SnS. Además, la Figura 3.12 muestra la correlación entre el tamaño de cristalita, la relación estequiométrica Sn/S y el E<sub>g</sub>. La tendencia es clara: un tamaño de cristalita más grande y un compuesto más estequiométrico (un valor de Sn/S pequeño) lleva a un valor de E<sub>g</sub> más pequeño. La muestra de SnS depositada a 60 ° C durante 50 minutos con una concentración de TAA de 0.5 M proporciona el tamaño de cristalita más grande (18.7 nm) y la relación Sn/S más pequeña (1.21), como resultado el valor de E<sub>g</sub> es el más pequeño (1.4 eV). Por el contrario, la muestra de SnS depositada a 60°C durante 40 minutos con la concentración de TAA más pequeña (0.1 M) tiene el tamaño de cristalita más pequeño (11.2 nm), la relación Sn/S más grande (2.28) y, en consecuencia, el E<sub>g</sub> más grande (2,15 eV).

### 3.3.7 Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica de las películas delgadas de SnS se midió durante 10s en oscuridad, 10s bajo iluminación y 10s en oscuridad nuevamente, los resultados se muestran en la Figura 3.13 como funciones de los parámetros de deposición: a) tiempo de depósito, b) temperatura de reacción y c) concentración molar de TAA. La fotosensibilidad ( $\gamma$ ) de las muestras se define como sigue:  $\gamma = \frac{\sigma_{ph} - \sigma_d}{\sigma_d}$ , donde  $\sigma_{ph}$  y  $\sigma_d$  son las conductividades bajo iluminación y en oscuridad, respectivamente. De todas las muestras, la muestra S3 (ver Figura 3.2) muestra la conductividad eléctrica más alta en oscuridad ( $10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$ , Tabla 3.2). Esto debería estar relacionado con el tamaño de cristalita más grande y el valor de E<sub>g</sub> más pequeño de la muestra, así como con el mayor tiempo de depósito suficientemente largo para lograr una película muy compacta. Por otro lado, la muestra S4 (ver Figura 3.2) proporciona la conductividad en oscuridad más baja ( $10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$ , Tabla 3.2). El tamaño de cristalita y el E<sub>g</sub> de S4 no muestran valores extremos como la muestra S7, sin embargo, es la muestra depositada a la temperatura más baja utilizada (50 °C) y fue la muestra más delgada de todas. Es posible que la cobertura insuficiente de los granos de SnS sobre el

sustrato de vidrio provoque un rendimiento eléctrico deficiente. Esta reportado que la fotosensibilidad es otro parámetro que está influenciado por el tamaño de cristalita, la quimisorción de oxígeno [96] y la relación Sn/S en las películas [94]. Los análisis realizados a las películas de SnS muestran una tendencia similar (Tabla 3.3). En general, un tamaño de cristalita más grande y una relación Sn/S más baja (compuesto más estequiométrico) mejoran la conductividad eléctrica y la fotosensibilidad, aunque la homogeneidad o los defectos de la película pueden reducir los valores de esos parámetros.

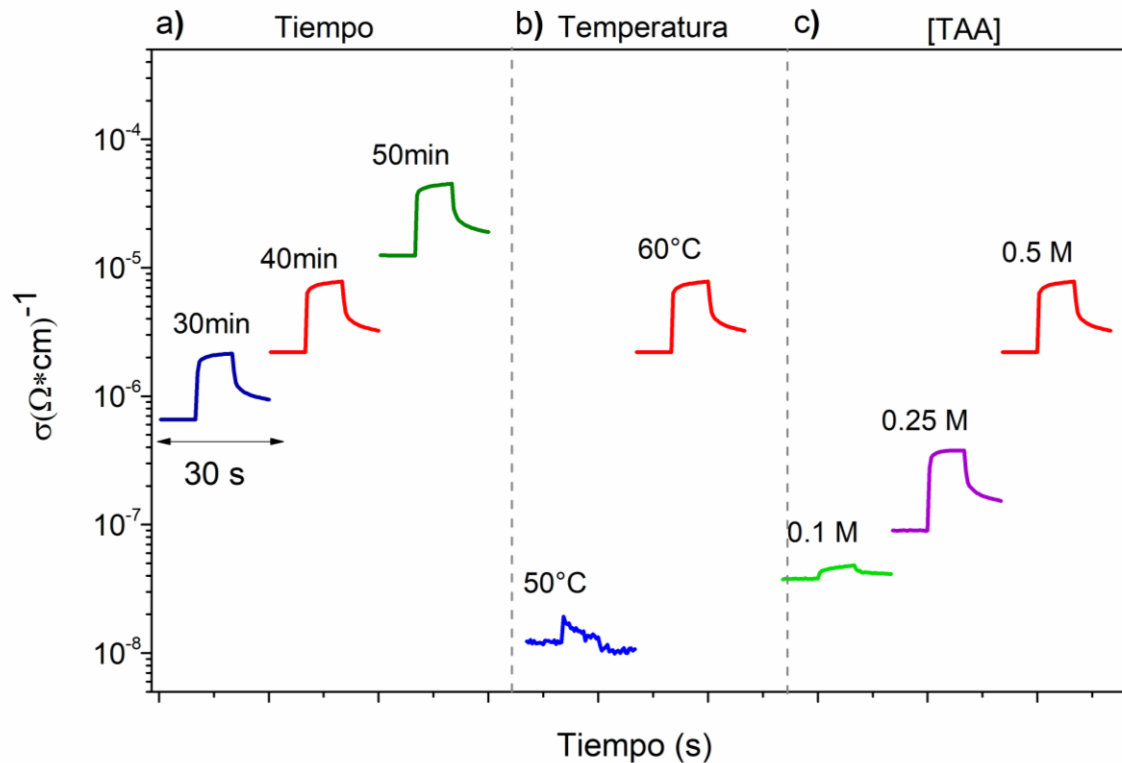


Figura 3.13 Conductividad eléctrica en oscuridad y bajo iluminación de películas delgadas de SnS depositadas en diferentes condiciones, variando a) Tiempo de deposición, b) Temperatura de reacción y c) Concentración molar de TAA.

Tabla 3.3 Propiedades eléctricas de películas delgadas de SnS depositadas bajo diferentes condiciones

Muestra	Variable	Tamaño de cristalita (nm)	Sn/S	$\sigma_d(\Omega^*cm)^{-1}$	$\sigma_{ph}(\Omega^*cm)^{-1}$	$\gamma$
S1	30 min	18.0	1.36	$6.65 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^{-6}$	2.00
S2	40 min	18.2	1.26	$2.20 \times 10^{-6}$	$7.58 \times 10^{-6}$	2.44
S3	50 min	18.7	1.21	$1.24 \times 10^{-5}$	$4.36 \times 10^{-5}$	2.51
S4	50°C	16.2	1.63	$1.20 \times 10^{-8}$	$1.42 \times 10^{-8}$	0.18
S5	60°C	18.2	1.26	$2.20 \times 10^{-6}$	$7.58 \times 10^{-6}$	2.44
S7	0.1 M	11.2	2.28	$3.7 \times 10^{-8}$	$4.69 \times 10^{-8}$	0.26
S8	0.25 M	13.9	1.77	$9.0 \times 10^{-8}$	$3.75 \times 10^{-7}$	3.16
S9	0.5 M	18.2	1.26	$2.20 \times 10^{-6}$	$7.58 \times 10^{-6}$	2.44

### 3.3.8 Efecto del tratamiento térmico

La conductividad eléctrica de las películas de SnS obtenidas por microondas, puede mejorarse mediante un tratamiento térmico. Analizamos este efecto en la muestra S2 a 60°C (ver Figura 3.14(a)) horneada a 350°C durante 30 min en atmósfera de N<sub>2</sub>. A partir de la deconvolución de los patrones de XRD mostrados en la Figura 3.14(b) observamos que el tratamiento térmico cambia el crecimiento preferencial del plano cristalino (111) a (040). Este cambio se ha reportado en películas de SnS obtenidas por evaporación térmica después del horneado a 350°C [97]. Se sugiere que el crecimiento preferencial cristalino en (040) se produce cuando la muestra de SnS es rica en el elemento estaño [98]–[101]. Para este caso la muestra con tratamiento térmico exhibe un mayor valor de Sn/S (Tabla 3.4), que debe provenir de la pérdida de azufre durante el horneado, lo que también induce a un valor mayor de micro-deformación (Tabla 3.4). Además, Reddy et. al. sugiere que el área bajo el espectro Raman y la nitidez de los picos Raman se atribuyen al grado de crecimiento preferencial de las cristalitas en las películas delgadas de SnS [97]. Revisamos el área bajo los espectros Raman antes y después del horneado expuestos en la Figura 3.14d y encontramos que el tratamiento térmico ayuda a incrementar dicha área, confirmando los resultados de XRD. Un indicativo importante que sugieren que la cristalinidad de la película

no incrementó con el tratamiento térmico, es el hecho que el valor del  $E_g$  de la muestra SnS se mantuvo después del horneado, tal como lo muestra la Figura 3.14(c).

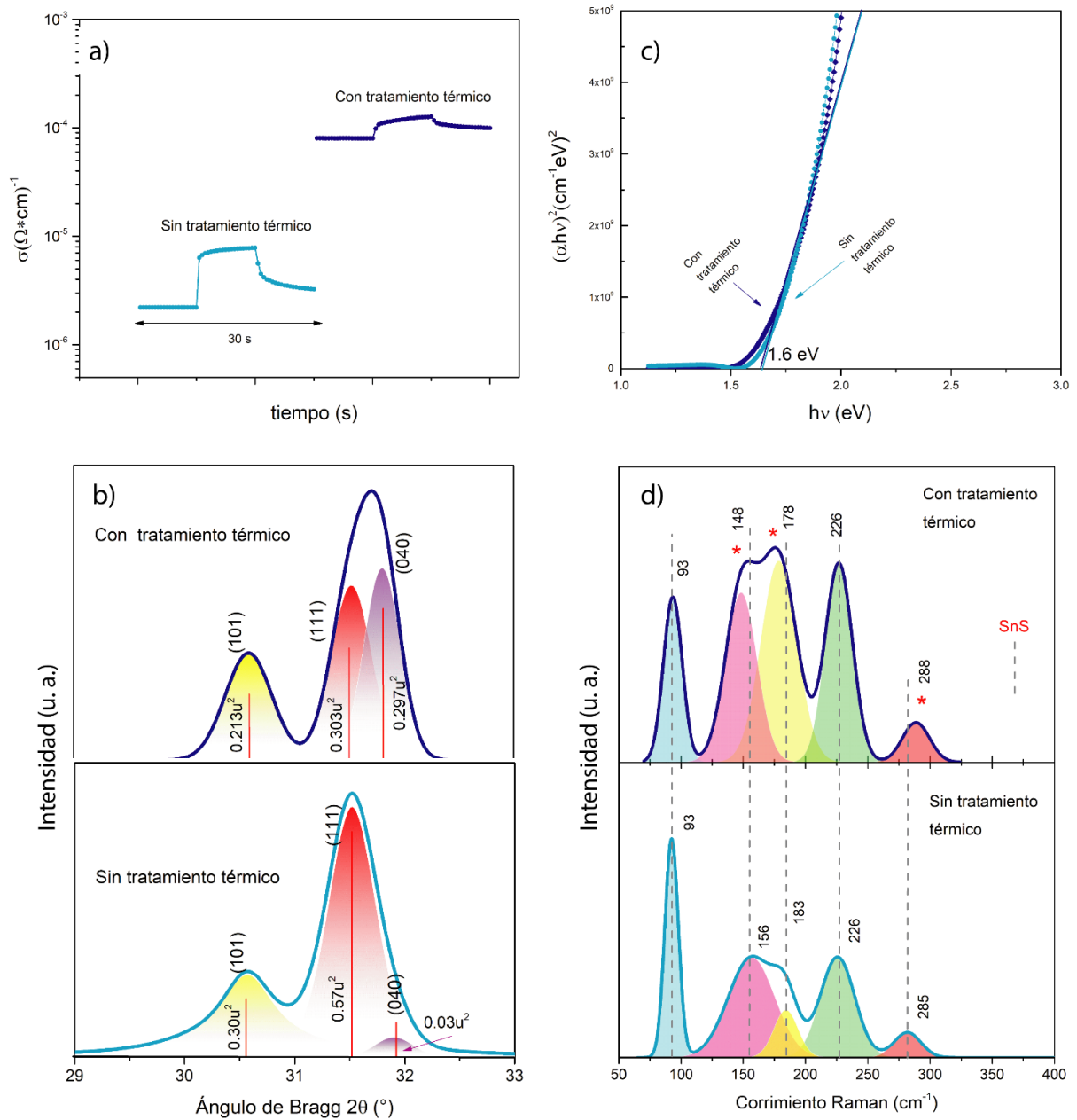


Figura 3.14 Efecto del tratamiento térmico en atmosfera de  $\text{N}_2$  a  $350^\circ\text{C}$  por 30 min, en la muestra S2 (Figura 3.2), en: a) Fotorrespuesta, b) XRD, c) Banda de energía prohibida y d) Corrimiento Raman.

Tabla 3.4 Propiedades estructurales y eléctricas de la muestra S2 con y sin tratamiento térmico.

Tratamiento térmico a 350°C por 30 min	$\sigma_a (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$\gamma$	Sn/S	O/S	Microstrain	Tamaño de cristalita (nm)
Sin	$2.20 \times 10^{-6}$	2.44	1.26	3.18	0.0063	18.2
Con	$7.89 \times 10^{-5}$	0.58	1.30	3.32	0.0083	18.1

La Tabla 3.4 resume la conductividad eléctrica en oscuridad y fotosensibilidad, así como el tamaño de cristalita, la relación Sn/S y la micro-deformación de la muestra S2 antes y después del tratamiento térmico. Observamos que el tamaño de cristalita no cambia significativamente después del horneado. Sin embargo, el valor de Sn/S incrementa después del tratamiento, junto con la conductividad en oscuridad. Como puede verse en la Tabla 3.4, las películas de SnS obtenidas con un menor valor de Sn/S (mejor estequiometría) está relacionado con una mayor conductividad eléctrica. Por lo tanto, no podemos deducir que un incremento de la conductividad eléctrica en la muestra de SnS con tratamiento térmico se deba únicamente al cambio en la relación Sn/S. También notamos que el porcentaje de elemento de oxígeno en la muestra de SnS incrementa después del horneado (Tabla 3.4), lo que sugiere que una posible explicación para el aumento de la conductividad eléctrica podría ser la quimisorción del oxígeno [92] o la sustitución parcial de azufre por oxígeno en la muestra de SnS con tratamiento térmico.

### 3.3.9 Efecto de las microondas en el crecimiento de películas delgadas de SnS

La particularidad del calentamiento por microondas, en comparación con los métodos de solución convencionales, es la fuerte interacción entre la radiación electromagnética y las especies polares en la solución. Esta es la razón por la cual la concentración de la TAA polar en la solución juega un papel importante en la deposición de películas delgada de SnS. Como la TAA tiene un gran momento dipolar ( $D = 4,77$  [102]), incluso más alto que las moléculas de agua ( $D = 2,6$  [103]), una mayor concentración de TAA absorbe una mayor cantidad de



radiación de microondas y conduce a una mayor temperatura local en el interior de la solución por lo tanto propicia una reacción cinética acelerada. Como resultado, el tamaño de cristalita, la estequiometría y el grosor de las películas de SnS depositadas por microondas incrementan con la concentración de TAA, que a su vez impacta positivamente en la banda de energía prohibida y la conductividad eléctrica de las películas. Además, la manera altamente eficiente de calentamiento conduce a un proceso rápido de deposición de película de SnS (menos de 1 h) en comparación con los métodos de solución convencionales para el mismo compuesto. Para fines de comparación, enumeramos en la Tabla 3.5 las tasas de crecimiento y otras características importantes de las películas delgadas SnS, depositadas por diferentes métodos, como la pulverización catódica [71], evaporación térmica [72], la deposición de baño químico [70], electrodeposición [73], espray pirólisis por pulverización [74], y el método hidrotermal asistido con microondas (trabajo actual).

Por otro lado, la rápida cinética de reacción por calentamiento por microondas también requiere una selección cuidadosa del tiempo y la temperatura de deposición para obtener una película de SnS cristalina, compacta y adherida sobre un sustrato sólido. Un tiempo más corto (30 min) proporciona un  $E_g$  óptico aparentemente mayor (1.72 eV) en la muestra S1, y un tiempo más largo (50 min) proporciona el  $E_g$  óptico más adecuado de SnS (1.4 eV) en la muestra S3. Dado que ambas muestras tienen un tamaño de cristalita y espesor de película similares, la única explicación que podemos encontrar, es que cuando el tiempo de depósito es muy corto (30 min) por el método de microondas podría ser insuficiente para que los granos en forma de hojuela de SnS logren cubrir completamente la superficie del sustrato, lo que lleva a un valor efectivo del  $E_g$ , que debería ser un valor promedio de SnS intrínseco y sustrato de vidrio.

Tabla 3.5 Comparación de razones de crecimiento y otras propiedades de películas de SnS depositadas por diferentes métodos

Método de deposición	Razón de crecimiento (nm/ min)	Espesor (nm)	Tamaño de cristalita (nm)	E <sub>g</sub> (eV)	Sn/S ratio	Notes	Referencia
Sputtering	7.6	460	-	1.08	1.10	30 mTorr en Ar	[71]
Evaporación térmica	60	650	30	1.33	2.92	Post annealing 400°C- 4h in Ar	[72]
Baño químico	0.09	324	24	1.5	1.49	60°C y post tratamiento a 300°C	[70]
Electrodeposición	4.4	200	-	1.58	0.83	en ITO	[73]
Espray pirólisis	63.3	950	10	1.33	1.1	375 °C	[74]
Hidrotermal por microondas	6.5	260	18.2	1.6	1.26	60 °C	Presente trabajo

Finalmente, la temperatura de reacción es crítica para las propiedades de la película. Una temperatura más baja (50°C) proporciona una película delgada de SnS con cristalitas más pequeñas, lo que lleva a un mayor E<sub>g</sub> óptico, una conductividad eléctrica y una fotosensibilidad más bajas, mientras que una temperatura más alta (70°C) acelera la reacción en la solución y ninguna película puede resistir sobre sustrato. La capacidad de sintetizar películas delgadas de SnS altamente cristalinas a altas tasas de crecimiento y bajas temperaturas abre posibilidades para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos basados en SnS sobre sustratos plásticos que son livianos, flexibles y de bajo costo.

*“Si decides hacer solo las cosas que sabes que van a funcionar, dejarás un montón de oportunidades encima de la mesa”.*

Jeff Bezos

## Capítulo 4. Celda solar de heterounión CdS/SnS

### 4.1 Introducción

El uso de películas delgadas en celdas solares abre una gama de posibilidades para el uso de diversos semiconductores como materiales absorbedores de luz, como son el CdTe, CIGS, Cu (In, Ga) (S, Se)<sub>2</sub> (CIGS). Sin embargo, muchos de estos materiales son escasos en el planeta, lo cual encarece la tecnología, otros además son tóxicos. Por lo que se ha emprendido una búsqueda de nuevos materiales, los cuales deben ser; abundantes en la corteza terrestre, de baja toxicidad y de fácil obtención [104]. Uno de estos materiales es CZTS (cobre-zinc-estaño-azufre) el cual ha sido incorporado como material absorbedor en una celda solar con una eficiencia de conversión actual de 11% [105], sin embargo, debido a la complejidad de su composición se dificulta la manufactura de esta tecnología. Es aquí donde los sulfuros metálicos entran en acción, pues sus propiedades optoelectrónicas los hace materiales prometedores en tecnología fotovoltaica y por otro lado su simplicidad facilita su obtención. Los principales materiales representativos de este grupo incluyen Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, y SnS, debido a su banda de energía prohibida en el rango de 1.1 – 1.5 eV y su alto coeficiente de absorción. Sin embargo, el SnS tiene ventajas sobre los otros dos sulfuros, debido a que el Sn es altamente abundante en el planeta comparado con el Sb.

El SnS con una banda de energía prohibida de 1.1eV dependiendo del método de obtención, su alto coeficiente de absorción ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), requiere espesores mucho menores que las películas de Si, por lo que abarata los costos de producción. El SnS tiene una composición muy simple, lo cual facilita su forma de obtención y permite utilizar una

variedad de métodos de depósito, sin embargo, es bien conocido que sus propiedades optoelectrónicas y pureza del material dependen en gran medida del método de síntesis [11], por lo que es de gran importancia elegirlo con base a sus propiedades requeridas para la aplicación. Otra de las ventajas de este material es que posee una alta estabilidad en presencia de agua y oxígeno del ambiente, lo cual da mejores perspectivas de estabilidad a largo plazo que las celdas orgánicas o híbridas. Adicional a las características mencionadas los elementos del SnS son considerados no tóxicos. Todo esto nos conduce a pensar en este mono sulfuro como un material prometedor en celdas solares. Aunque teóricamente se calcula una eficiencia máxima de conversión de energía, para una heterounión de SnS cercana al 32% [106], la eficiencia récord hasta hoy es de 4.32% [13] un valor bastante bajo para competir en el mercado con las celdas de Si con más de 20% de eficiencia.

Se han reportado diferentes tipos de heterouniones con SnS como material-p, con diferentes materiales-n tales como: CdS [104],  $Cd_{1-x}Zn_xS$  [107],  $TiO_2$  [108],  $SnS_2$  [109], a-Si [110], ZnO [111], Zn (O, S) [13], [112], de acuerdo a estos datos, la mejor heterounión hasta el momento es con Zn (O, S) con una eficiencia de 4.32%, con un tratamiento térmico al SnS a 550°C [13], sin embargo, esta eficiencia aún sigue siendo muy baja, comparada con la tecnología del Si, por ejemplo. Con el CdS se ha obtenido una eficiencia máxima de 3.05% [113], estas celdas tienen muy baja densidad de corriente, probablemente debido a las recombinaciones en el SnS, por defectos en el material como por ejemplo, fronteras de grano, puntos de defectos intrínsecos como, vacancias de azufre [114], y/o impurezas, las cuales son resultado del método utilizado para fabricar la película. Hasta el momento todos los métodos de obtención de la película de SnS en donde el dispositivo ha tenido eficiencias mayores a 2%, han sido por evaporación térmica o deposición de capa atómica, sin embargo, recordemos que uno de los objetivos de las celdas solares es buscar la producción de energías limpias, lo que implica utilizar métodos de síntesis de los materiales basados en el mismo principio. La búsqueda de nuevas formas de obtención de materiales semiconductores debe ser una prioridad. El uso del método de calentamiento asistido por microondas es una gran alternativa para llevar a cabo este proceso [2].

Uno de los principales retos de esta tesis consistía en obtener películas de SnS por microondas con propiedades optoelectrónicas adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas, en el capítulo 3 tratamos este tema, lo siguiente es, llevar esas películas a la aplicación en una celda solar como capa absorbidora. En este capítulo presentamos la celda solar con la heterounión CdS/SnS, con el SnS obtenido por calentamiento asistido por microondas. La heterounión CdS/SnS muestra efecto fotovoltaico y aunque las eficiencias son muy bajas comparadas con las reportadas actualmente, es la primera celda obtenida con SnS crecido por microondas. Se realizó una comparación morfológica de la diferencia de crecer la película de SnS por microondas sobre Corning o sobre ITO/CdS, además se estudió el efecto del tratamiento térmico de la película de SnS crecida en CdS y se discute su impacto en las diferentes caracterizaciones de la celda solar, en la curva J-V, en la eficiencia cuántica (EQE), en el foto decaimiento con el tiempo, en capacitancia - voltaje. El uso de microondas para obtener películas de SnS abre la posibilidad de una nueva forma de obtener películas delgadas para celdas solares con un método ambientalmente amigable por su eficiencia energética.

## 4.2 Experimentación

### 4.2.1 Elaboración del dispositivo

La estructura del dispositivo vidrio/ITO/CdS/SnS/Cp/Ag, como se muestra en la Figura 4.1 fue utilizada para estudiar la película de SnS como material-p y capa absorbente. La película de CdS fue depositada sobre vidrio/ITO por baño químico de acuerdo a Baray-Calderón et. al. [115], de la siguiente manera. Los sustratos de ITO se lavaron con detergente, se enjuagaron con agua destilada y se sonicaron secuencialmente con acetona, alcohol isopropílico y finalmente se secaron con aire, posteriormente se realizó el depósito, introduciendo los sustratos de forma horizontal con la cara hacia arriba, dentro de un recipiente de vidrio, que contenía la solución preparada, con las siguientes concentraciones y cantidades de las soluciones precursoras incorporadas secuencialmente: 12.5 ml de

nitrate de cadmio a 1 M, 7.5 ml de citrate de sodio a 1 M, 1 ml de hidróxido de amonio al 28 – 30%, 2.5 ml de tiourea a 1 M y por último 26.5 ml de agua destilada. El depósito se realizó a 80°C durante 40 minutos. Después del depósito, los sustratos fueron retirados del recipiente y se sonicaron en agua destilada para retirar el precipitado adherido en la superficie. Posteriormente, se enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire caliente.

Sobre la película de CdS se depositó la película de SnS por solución hidrotermal con calentamiento asistido por microondas, para ello la solución precursora consistió en 0.05 M de SnCl<sub>2</sub> disuelto en 5 ml de etanol, 15 ml de solución de TAA en agua a 0.5 M, 7 ml de TEA al 100%, 10 ml de NH<sub>4</sub>OH al 4% y 18 ml de agua destilada, en ese orden. El sustrato se colocó dentro del tubo de teflón para microondas, el tubo se colocó dentro del equipo (CEM MARS 6) a 600 W de potencia, a 60°C por 40 min. El depósito se realizó dos veces consecutivas, puesto que la adherencia de la película de SnS fue diferente sobre CdS que sobre Corning o FTO. Posteriormente la muestra se seccionó en dos partes con las mismas dimensiones, con la finalidad de realizar a una parte un tratamiento térmico (cTT) y la otra mitad sin tratamiento térmico (sTT).

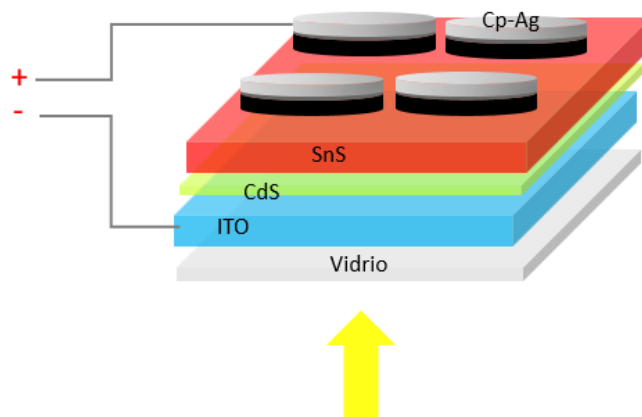


Figura 4.1 Esquema de la celda solar con heterounión CdS/ SnS, conformada por: vidrio/ ITO / CdS depositado por baño químico (40 nm) / SnS depositado por hidrotermal con microondas (260 nm) / pintura de carbón por spray / pintura de Ag.

El tratamiento térmico consistió en un horneado a 350°C por 30 minutos en atmósfera de N<sub>2</sub> a 10 Torr, posteriormente se depositaron contactos de pintura de carbón por spray,

para ello, la pintura se diluyó en una relación 1:3 con isopropanol, los contactos se secaron a temperatura ambiente. Adicionalmente se colocó una capa de pintura de plata sobre la pintura de carbón. El área activa de la celda se delimitó con el tamaño de los contactos de 0.07 cm<sup>2</sup>.

### 4.2.2 Caracterización de las celdas solares de CdS/SnS

El espesor y morfología de las películas de SnS fue determinado con un microscopio electrónico de barrido (SEM, Hitachi S-5500). Los espectros Raman de las películas delgadas de SnS se midieron a temperatura ambiente utilizando un láser de estado sólido de 515 nm como fuente de excitación en geometría tipo *back scattering* y con incidencia normal del láser. Dado que se sabe que el SnS muestra cambios inducidos por la absorción fotoeléctrica de luz [74], los espectros de Raman se recolectaron utilizando un láser de baja potencia (10 mW).

Los espectros de absorbancia óptica de las muestras de película delgada de SnS se registraron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR (Shimadzu UV-3600) en un rango de longitud de onda de 300 - 1,000 nm.

La eficiencia de conversión de las celdas solares, por sus siglas en inglés *power conversion efficiency* (PCE) o  $\eta$  y es definida por la ecuación 1.3,  $\eta = \frac{J_m V_m}{P_i} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_i}$ . Las curvas J-V de las celdas de CdS/SnS fueron medidas en oscuridad y bajo iluminación utilizando un simulador solar (Oriel Sol3A Class AAA, 450W) y un Keithley 2400 10A (Keithley Instruments, Inc. Cleveland, OH). Para la calibración del simulador solar al espectro estándar A M 1.5 se utiliza una celda de referencia de silicio monocristalino certificada por el NIST. Los valores J-V son capturados en una PC a través de una tarjeta de adquisición de datos GPIB y un software (PVIV versión 2.0) que permite controlar el intervalo de voltajes de polarización aplicados en la celda, y registra los valores de corriente generados por el dispositivo. Este software también calcula los parámetros básicos de la celda solar:  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF,  $\eta$ .

La eficiencia cuántica externa (EQE) es un cociente entre el número de portadores de carga colectados y el número de fotones que inciden sobre el área activa del dispositivo, a una longitud de onda dada. De esta forma, una EQE de 100% significa que cada fotón incidente contribuye con un portador de carga a la corriente fotogenerada. El principio de la medición de EQE se basa en iluminar la celda con luz monocromática y medir la corriente eléctrica que genera el dispositivo (número de portadores fotogenerados). Al variar la frecuencia de la luz se obtiene una curva de corriente como función de la longitud de onda. El área bajo esta curva representa el número total de portadores creados por el dispositivo bajo un espectro completo de iluminación (normalmente de 300 – 1100 nm). En otras palabras, la integración de la curva de EQE da una estimación de la densidad de corriente de corto circuito de la celda. El valor esperado de  $J_{sc}$  bajo condiciones estándar (voltaje de polarización cero y espectro solar AM1.5) se obtiene de integrar la  $EQE(\lambda)$  sobre el rango espectral de la respuesta del dispositivo bajo análisis  $J_{sc} = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda) * EQE(\lambda) d\lambda$ , (Ec.1.1) del capítulo 1.

Las mediciones de EQE fueron realizadas con un sistema preconfigurado (Oriol QEPVSI-b). El sistema emplea como fuente de luz una lámpara de Xe de 300W, la cual es colimada y enfocada mediante un sistema de lentes. El haz de salida se propaga horizontalmente y pasa a través de un “*chopper*” que modula la luz a una frecuencia de 30Hz, permitiendo discriminar el ruido ambiental y amplificar la señal con la técnica Lock-In. El amplificador lock-in (SRS810, Stanford Research Systems) se emplea para la detección sensible a la fase. Posteriormente, la luz modulada a 30 Hz ingresa a un monocromador (Oriol Cornerstone 260), el cual selecciona la longitud de onda de salida del haz. La luz monocromática así obtenida llega a una lente condensadora que enfoca el haz sobre la celda solar. Los fotones que inciden en la celda solar y son absorbidos pueden contribuir a la densidad de corriente de corto circuito del dispositivo. Esta corriente fotogenerada se mide a través del amplificador lock-in. El valor medido es capturado como función de la longitud de onda, mediante una PC que automatiza el proceso.



La medición del espectro de fotocorriente ( $I-\lambda$ ) se realiza en pasos de 5 nm, con un tiempo por paso de 10s. Esto permite suponer que el flujo de fotones permanece constante a lo largo de todas las mediciones, dando confiabilidad al sistema frente a fluctuaciones en la línea de tensión que alimenta a la lámpara de Xe. La eficiencia cuántica externa de la celda de CdS/SnS,  $EQE_{celda}(\lambda)$ , se calcula como:

$$EQE_{celda}(\lambda) = \frac{I_{sc, celda}(\lambda)}{I_{sc, ref}(\lambda)} EQE_{ref}(\lambda) \quad (4.1)$$

Donde  $I_{sc, ref}$  e  $I_{sc, celda}$  son las fotocorrientes medidas para el fotodiodo de referencia y para la celda de CdS/SnS, respectivamente.

La técnica de capacitancia-voltaje (C-V) permite obtener varios parámetros de una heterounión semiconductor, tales como el ancho (W) de su región de carga espacial (SCR), el potencial de contacto ( $V_{bi}$ ), la concentración de impurezas ( $N_A$  o  $N_D$ ) en la SCR, y el perfil de dopamiento. En el caso de la celda solar de CdS/SnS, la concentración de electrones libres en la región n-CdS es al menos dos órdenes de magnitud mayor que la concentración de huecos libres en el p-SnS, por lo que la técnica C-V explora esencialmente la región del SnS [116].

Las mediciones C-V se basan en el hecho de que el ancho (W) de la región de carga espacial de una unión semiconductor depende del voltaje aplicado (V), de la siguiente forma [117]:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s(V_{bi} - V)}{q} \left( \frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right)} \quad (4.2)$$

donde  $q$  es la carga elemental,  $\epsilon_s$  es la permitividad del material,  $V_{bi}$  es el potencial de contacto,  $N_A$  es la concentración de aceptores en la SCR contenida en la capa p, y  $N_D$  es la concentración de donadores en la SCR contenida en la capa n. Cuando uno de los lados de la unión semiconductor está substancialmente más dopado que el otro, como es el caso

de la celda solar de CdS/SnS, donde  $N_D \gg N_A$ , entonces la ecuación (4.2) suele ser aproximada como:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s(V_{bi}-V)}{qN_A}} \quad (4.3)$$

Debido a su carácter dipolar, la SCR de la unión n-CdS/p-SnS puede ser vista como un capacitor de placas paralelas, en el cual la capacitancia está dada por:

$$C = \epsilon_s \frac{A}{W} \quad (4.4)$$

Donde A es el área efectiva de la celda y W es el ancho de la región de carga espacial. En la deducción de la ecuación 4.4 se asume que sólo la variación de la carga en la región de agotamiento contribuye a la capacitancia. Esto es una buena aproximación bajo condiciones de voltajes inversos o de voltajes directos pequeños, ya que para voltajes directos grandes puede fluir una corriente mayor debida a un gran número de portadores móviles presentes en la región neutral.

A partir de las ecuaciones 4.3 y 4.4 la capacitancia por unidad de área (C/A) en la unión CdS/SnS puede ser expresada como[117]:

$$\frac{1}{(C/A)^2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{q\epsilon_s N_A} \quad (4.5)$$

Donde  $\epsilon_s = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$ ,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  F/m y  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa del SnS, Shama et. al reporta diferentes valores de  $\epsilon_r$ , para el SnS amorfo (8.84) y SnS tratado térmicamente (9.68) [118] y  $N_A$  es la densidad de aceptores en la región de agotamiento o región de carga espacial (SCR), que por la aproximación considerada en la ecuación 4.3, se encuentra enteramente contenida en la capa de SnS. De acuerdo con la ecuación 4.5, una gráfica  $A^2/C^2$  vs V deberá producir una línea recta, de cuya pendiente se puede determinar la densidad de impurezas aceptoras  $N_A$ , y de su intersección ( $A^2/C^2 = 0$ ) el potencial de contacto  $V_{bi}$ . Cuando la relación  $A^2/C^2$  vs V no es lineal, entonces la concentración o

densidad de portadores en la unión no es uniforme, y por tanto existe un perfil de dopamiento. Una variación mínima en los valores  $A^2/C^2$  en voltajes inversos suele indicar que el dispositivo está completamente agotado, es decir, que su región de carga espacial se extiende en toda la capa del SnS.

A temperatura ambiente todas las impurezas se encuentran ionizadas. Cuando esto sucede, el número de portadores es prácticamente constante e igual al número de impurezas. Por tanto, al conocer el valor de  $N_A$  se tiene en sí la densidad de huecos en el SnS. Las mediciones C-V a temperatura ambiente son realizadas generalmente a una frecuencia alta, lo que minimiza la contribución de las trampas presentes en los dispositivos.

El perfil de dopamiento se obtiene también de las mediciones C-V. La concentración de impurezas en la región de carga espacial puede expresarse como [117]:

$$N_A = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r [d(A^2/C^2)/dV]} \quad (4.6)$$

La pendiente de la gráfica que define esta ecuación es  $[d(A^2/C^2)/dV]$ , a partir de la cual se puede conocer  $N_A$ . Simultáneamente, el ancho  $W$  de la región de carga espacial se puede obtener a partir de la ecuación 4.4. La serie de valores  $N_A - W$  calculados de esta forma constituyen el perfil de dopamiento.

Las mediciones de C-V a temperatura ambiente fueron realizadas usando un sistema con un arreglo experimental que consiste de un analizador Keithley CV590 de alta frecuencia (100kHz y 1MHz), que utiliza un voltaje AC de modulación de 10 mV, y permite aplicar voltajes DC de -20 V a 20 V, midiendo capacitancias del orden de 10 fF a 2 nF. La celda solar es colocada dentro de una caja metálica aterrizada que aísla a la muestra de ruido electrónico, así como de la luz ambiental. El analizador CV590 se encuentra enlazado con una PC mediante una tarjeta de adquisición de datos GPIB. Las mediciones C-V se llevaron a cabo bajo obscuridad, utilizando una frecuencia de 100kHz, y aplicando un voltaje DC de barrido de -2 V a 1 V.

La medición de decaimiento de voltaje de circuito abierto (TPV, por sus siglas en inglés) permite investigar el tiempo de recombinación de los portadores en las celdas solares. Las mediciones de TPV en nuestras celdas solares fueron realizadas utilizando un osciloscopio Tektronix TDS-430A con una impedancia de entrada de 1 MΩ, para poder operar el dispositivo fotovoltaico en condiciones de circuito abierto. Durante la medición (Figura 4.2), la celda solar se mantiene bajo iluminación con luz blanca de intensidad equivalente a 1 Sol (1000 W/m<sup>2</sup>). Esta luz blanca es calibrada con una celda de referencia de silicio cristalino (91150V, Newport), y es enfocada sobre el dispositivo utilizando un sistema de lentes. El dispositivo se expone además a la excitación de un láser pulsado de 532 nm (Navigator 532-4Y, Spectra-Physics), con un ancho de pulso de 70ns, una tasa de repetición de 1kHz y una energía de pulso de 3mJ.

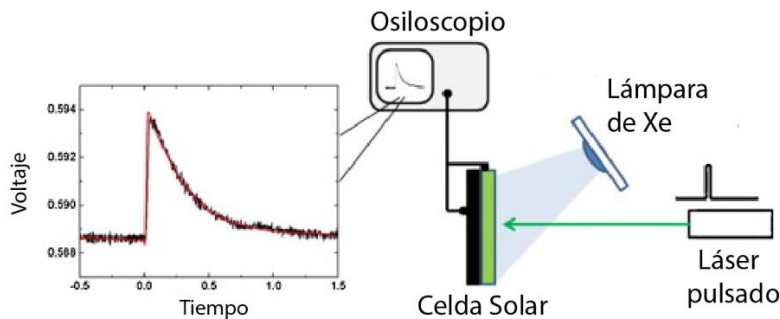


Figura 4.2 Sistema de medición del decaimiento del voltaje de circuito abierto (TPV).

Si el fotovoltaje adicional ( $\Delta V$ ) debido a los portadores creados por el láser pulsado es suficientemente pequeño comparado al voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) generado por la iluminación con luz blanca, entonces el cambio en la densidad de portadores fotogenerados es proporcional al incremento del fotovoltaje ( $\Delta n \sim \Delta V$ ). En este caso, el decaimiento de la perturbación de voltaje puede ser descrito por [119].

$$V(t) = V_{oc} + \Delta V e^{(-t/\tau)} \quad (4.7)$$

Donde  $t$ , y  $\tau$  son el tiempo y la constante de decaimiento, respectivamente. Debido a la alta impedancia de entrada del osciloscopio, las cargas generadas tanto por la luz blanca como

por el láser pulsado no pueden ser extraídas a través de los contactos. La luz blanca genera portadores que producen un voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), que corresponde a la línea base en la Figura 4.6. Este  $V_{oc}$  se incrementa por una cantidad  $\Delta V_{oc}$  debido a la perturbación láser que genera portadores de carga adicionales. Aunque estas cargas no pueden salir a través de los contactos, sí pueden recombinarse. Esto resulta en un decaimiento exponencial del  $\Delta V_{oc}$  entre pulsos láser (Figura 4.3). Al ajustar el decaimiento del fotovoltaje se puede obtener el tiempo de decaimiento  $\tau$ .

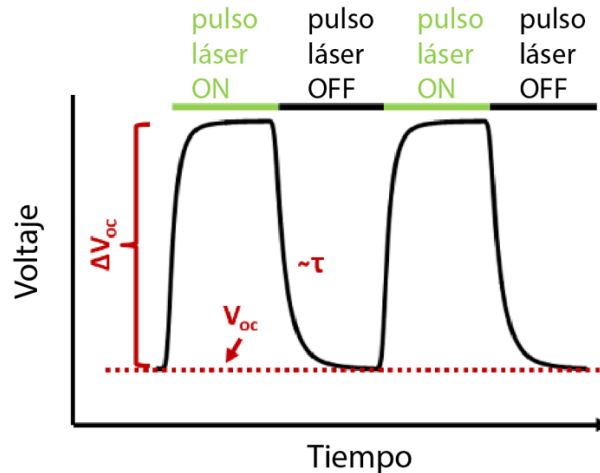


Figura 4.3 Representación esquemática de una medición TPV, mostrando la línea base del  $V_{oc}$  generado por la luz blanca, el voltaje adicional  $\Delta V_{oc}$  generado por el láser pulsado, y el decaimiento de voltaje en cada pulso.

El decaimiento del voltaje de circuito abierto puede ajustarse con una función exponencial simple o una doble. Se considera adecuado utilizar una doble exponencial si los parámetros de ajuste cumplen los siguientes requisitos: la amplitud del segundo exponencial es mayor a 1/10 de la amplitud del primer exponencial, y los tiempos de decaimiento son diferentes entre sí en al menos un factor de 2. En caso contrario se utiliza una exponencial simple como ecuación de ajuste.

### 4.3 Resultados y discusión

En el capítulo 3 se estudiaron las propiedades estructurales y optoelectrónicas de las películas de SnS crecidas sobre vidrio Corning con método hidrotermal asistido por microondas. Se eligieron las condiciones para obtener una película con la menor banda de energía prohibida (1.4 eV) para utilizarla como material absorbedor en una celda solar con heterounión CdS/SnS. De este modo la película de SnS fue crecida sobre la película de CdS, como sigue: vidrio/ITO/CdS/SnS. Los resultados SEM muestran morfologías muy diferentes del SnS crecido sobre Corning (ver Figura 4.4(a)) y sobre CdS (ver en Figura 4.4(b)). En ambos casos se observan hojuelas, la diferencia consiste en la forma de crecimiento de estas. Sobre Corning las hojuelas crecen perpendiculares a la superficie, mientras que las hojuelas de SnS sobre CdS crecen paralelas a la superficie. Como esta, otras propiedades de la película de SnS pueden verse afectadas al variar la superficie sobre la cual se realiza la deposición de la película.

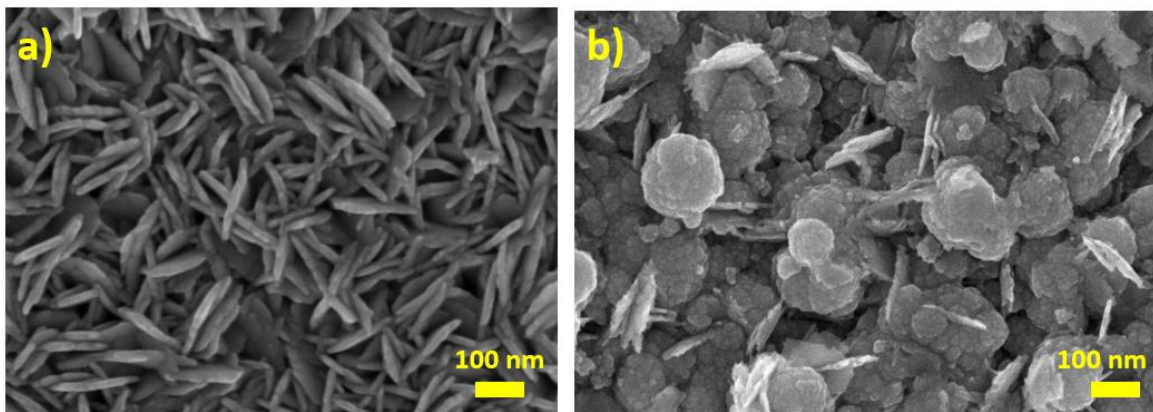


Figura 4.4 Imágenes SEM de película delgada de SnS obtenida por microondas, crecida en diferentes superficies a) Corning y b) Vidrio/ITO/CdS.

Para incrementar la eficiencia de las celdas solares de película delgada, usualmente se realizan tratamientos térmicos que pueden mejorar las propiedades del material absorbedor. Por ejemplo, el horneado puede ayudar a reducir los efectos de recombinación

debido a la reducción de las fronteras de grano, que a su vez se logra con el incremento del tamaño de este [13]. La Figura 4.5 muestra las imágenes SEM de la superficie de las películas delgadas de SnS sin tratamiento térmico (sTT) en la Figura 4.5(a) y con tratamiento térmico (cTT) en la Figura 4.5(b). En la película sTT se observan hojuelas individuales de 80 – 120 nm de diámetro y también se observan algunos grupos de hojuelas que se empiezan a convertir en una hojuela de hasta 350 nm de diámetro, mientras que en la película cTT no se logran observar las hojuelas individuales, más bien se puede ver que el TT ocasionó una fundición entre las hojuelas formando una película más compacta, con menos huecos y posiblemente presente una mayor rugosidad. Aunque con el TT no se observó un crecimiento del tamaño de grano (en forma de hojuela), el fenómeno de coalescencia se ve manifestado homogeneizando la superficie de la película, lo cual puede ser benéfico para la celda, pues de esta manera se disminuyen las fronteras de grano y huecos en la película.

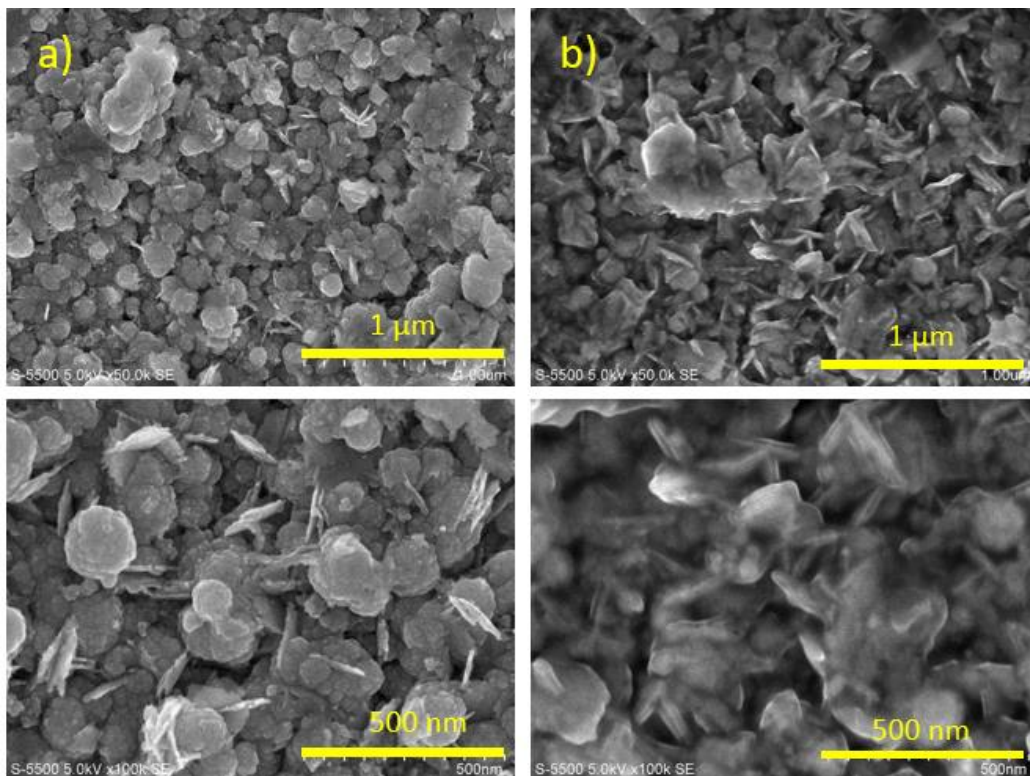


Figura 4.5 Imágenes SEM de películas de SnS depositadas sobre CdS a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico.

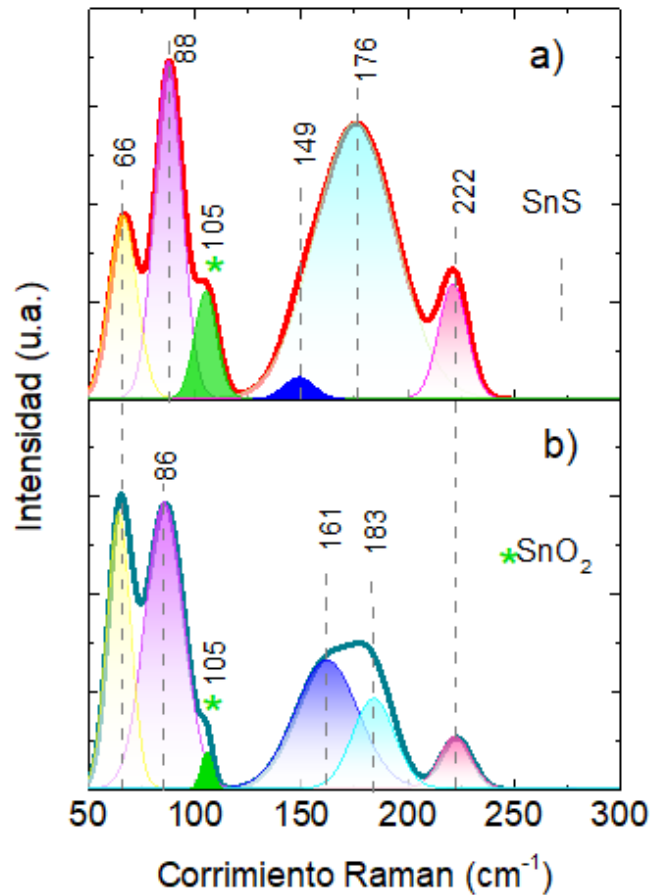


Figura 4.6 Espectros Raman de películas de SnS a) con tratamiento térmico y b) sin tratamiento térmico depositas sobre CdS por microondas.

El tratamiento térmico puede también reducir el número de defectos en la interfase e incrementar vacancias. Para el SnS se han reportado pérdidas de azufre con tratamiento térmicos en atmósfera inerte, esto debido a la alta volatilidad del azufre [13]. Esta pérdida de azufre normalmente se relaciona con el crecimiento preferencial de las cristalitas en el plano (040) como se mencionó en el capítulo 3. Reddy et. al. sugiere que el área bajo el espectro Raman y la nitidez de los picos Raman se atribuyen al grado de crecimiento preferencial de las cristalitas en las películas delgadas de SnS el cual se puede ver reflejado en una mayor agudeza de los picos en el análisis de Raman shift [97], tal como observa en la Figura 4.6(a) para las muestras sTT y cTT en Figura 4.6(b). Este cambio se ha reportado en películas de SnS obtenidas por evaporación térmica después del horneado a 350°C [97].



Se sugiere que el crecimiento preferencial cristalino en (040) se produce cuando la muestra de SnS es rica en el elemento estaño [98]–[101]. Revisamos el área bajo los espectros Raman antes y después del horneado expuestos en la Figura 4.6 y encontramos que el tratamiento térmico incrementa dicha área, confirmando la pérdida de azufre. La posición de los picos Raman a 167 y 183  $\text{cm}^{-1}$  tienen una fuerte dependencia con la rugosidad de la película [97], esto significa que el tratamiento térmico incrementa la rugosidad de la película de SnS, puesto que la muestra cTT presenta un corrimiento del pico 183  $\text{cm}^{-1}$ , dado que para la películas sTT estaba en 176  $\text{cm}^{-1}$ . El pico a 86  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra sTT es atribuido al parámetro  $b$  de la celda unitaria, en este caso, el corrimiento hacia el rojo nos indica un incremento de dicho parámetro, este incremento se da debido a vacancias de azufre [2], tal como ocurre en la muestra tratada térmicamente (cTT), donde la posición del pico es 88  $\text{cm}^{-1}$ .

Con excepción de la banda a 105  $\text{cm}^{-1}$  todas las demás corresponden al SnS. Esta banda corresponde al compuesto  $\text{SnO}_2$  [120]. De acuerdo la Figura 4.6 la película cTT presenta mayor cantidad de  $\text{SnO}_2$  que la muestra sTT. Esto es de esperarse porque las películas de SnS son susceptibles a reaccionar con el ambiente, generando una capa superficial muy delgada de  $\text{SnO}_2$  menor a 5 nm, cuando las películas son sometidas a tratamiento térmico es mucho más fácil que la oxidación de la película ocurra [13], debido la pérdida de azufre que esto genera.

La Figura 4.7 muestra las curvas características: densidad de corriente - voltaje (J-V) de las celdas solares con heterounión CdS/SnS, donde el área activa de la celda es 0.07  $\text{cm}^2$ . Los datos de las mediciones del dispositivo con la película de SnS tratada térmicamente (cTT) y sin tratamiento térmico (sTT) se representan con línea punteada en oscuridad y esferas en iluminación. Las mediciones se realizaron a condiciones estándar, espectro solar AM 1.5, 1000  $\text{W}/\text{m}^2$  y 25°C. De acuerdo a estas curvas y a los parámetros de la tabla en la Figura 4.7, la celda con mejor efecto fotovoltaico es la que tiene la película de SnS cTT, con una eficiencia (PCE) de 0.035%, una densidad de corriente ( $J_{sc}$ ) de 0.65  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , un voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de 0.145 V y un factor de llenado (FF) de 36.47, en comparación con la celda con película de SnS sTT, presenta una eficiencia de 0.0072%, una densidad de

corriente de  $0.14 \text{ mA/cm}^2$ , un voltaje a circuito abierto de  $0.2 \text{ V}$  y un factor de llenado de  $26.93$ . El tratamiento térmico de la película de SnS ofrece mejoras en el material que impactan directamente en la eficiencia de la celda y se ven reflejados en todos los parámetros de la celda solar bajo iluminación, excepto para el  $V_{oc}$ .

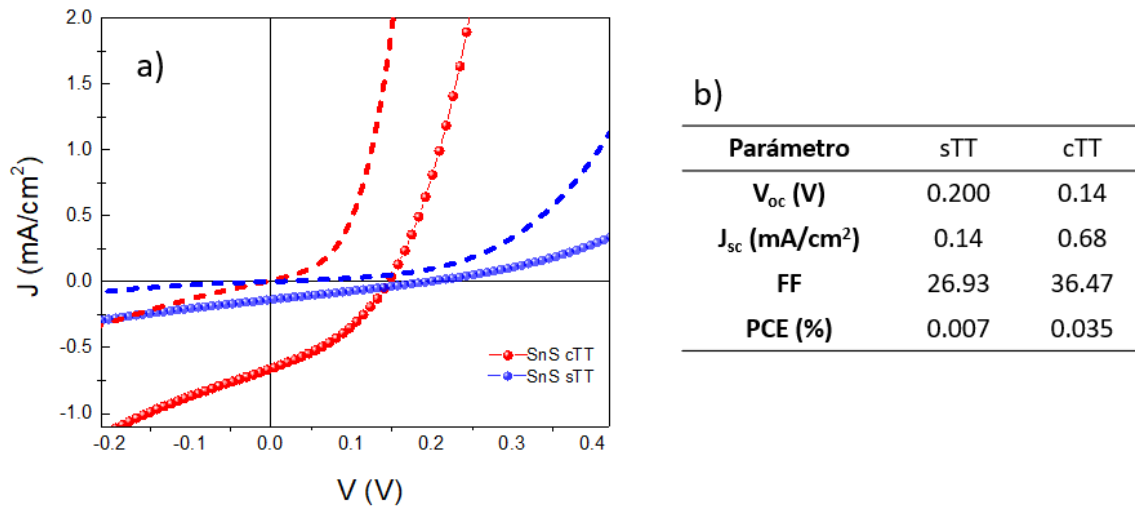
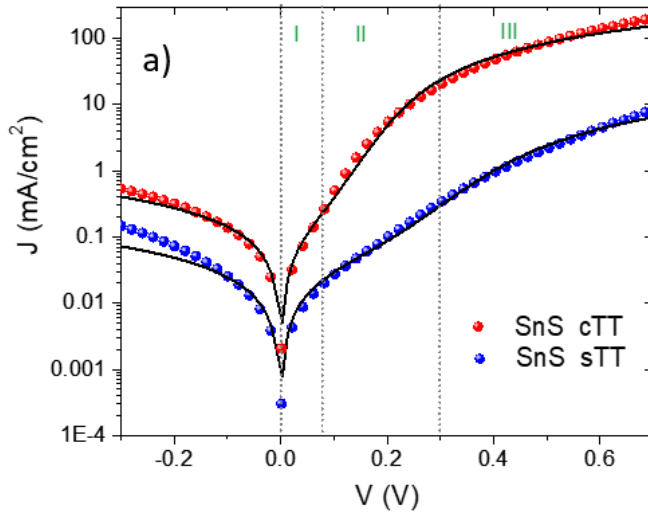


Figura 4.7 a) Curvas J-V bajo iluminación de las celdas solares basadas en SnS como absorbedor, conformada como sigue: vidrio/ITO/CdS depositado por baño químico (40 nm) / SnS depositado por hidrotermal con microondas (260 nm) cTT y sTT/ pintura de carbón por spray / pintura de Ag y b) Tabla comparativa de parámetros característicos de las celdas solares en iluminación.

De acuerdo al análisis Raman la muestra cTT presenta vacancias de azufre ( $V_s$ ) ocasionadas por la alta temperatura a la que fue sometida la muestra. Estas vacancias puede tener dos efectos en la celda, por un lado esta reportado que las  $V_s$  incrementan la conductividad del material [2], y esto produce un incremento en la densidad de corriente, sin embargo, para el caso del SnS, cálculos teóricos han mostrado que las  $V_s$  tienen estados cercanos a la mitad de la banda de energía prohibida, los cuales podrían crear trampas para electrones y huecos, acelerando la recombinación [13], en este caso, dicho fenómeno se presenta en el dispositivo cTT al mostrar una disminución en el  $V_{oc}$  de  $0.20$  a  $0.145 \text{ V}$ , como resultado de un incremento en la recombinación ocasionado por las vacancias de azufre.



b)

Parámetro	sTT	cTT
$J_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	1.07E-6	1.19E-5
$n_{id}$	2.1	1.23
$R_p$	4187.5	761.29
$R_s$	35.93	2.58

Figura 4.8 Curvas J-V en oscuridad de las celdas solares basadas en SnS como absorbedor, conformadas como sigue: vidrio/ ITO / CdS depositado por baño químico (40 nm) / SnS depositado por hidrotermal con microondas (260 nm) cTT y sTT / pintura de carbón por spray / pintura de Ag y b) Tabla comparativa de parámetros característicos de las celdas solares en iluminación.

El análisis de las curvas J-V en oscuridad se muestra en la Figura 4.8, se realizó un ajuste no lineal de las curvas utilizando la ecuación del diodo (Ecuación 1.4) incluyendo  $R_s$  y  $R_p$  mencionada en el capítulo 1. Los datos de las curvas medidas se representan con esferas rojas (cTT) y azules (sTT) y las curvas ajustadas con el modelo del diodo se representan con una línea negra.

$$J = J_0 \left( e^{\frac{q(V-R_s J)}{n k_B T}} - 1 \right) + \frac{V - R_s J}{R_p} - J_{sc} \quad (1.4)$$

El ajuste no lineal de la Ecuación 1.4 se realizó utilizando código MATLAB basado en la optimización de Levenberg-Marquardt (LM) y desarrollado por Suckow. Se observan 3 regiones en la curva J-V en oscuridad (I-III). A bajos voltajes, menores a 0.1 (región I en Figura 4.8), las características de la curva J-V son mayormente afectadas por la resistencia en paralelo ( $R_p$ ). A voltajes intermedios, de 0.1 a 0.3 V (región II en Figura 4.8) en la curva J-V predominan la corriente de recombinación. A voltajes altos, mayores de 0.3 V (región III en Figura 4.8) la resistencia en serie ( $R_s$ ) domina el comportamiento de la curva J-V. Como

se observa en la Figura 4.8 la  $R_p$  es mayor para celda sTT, sin embargo, la  $R_s$  disminuyó cuando el dispositivo es tratado térmicamente.

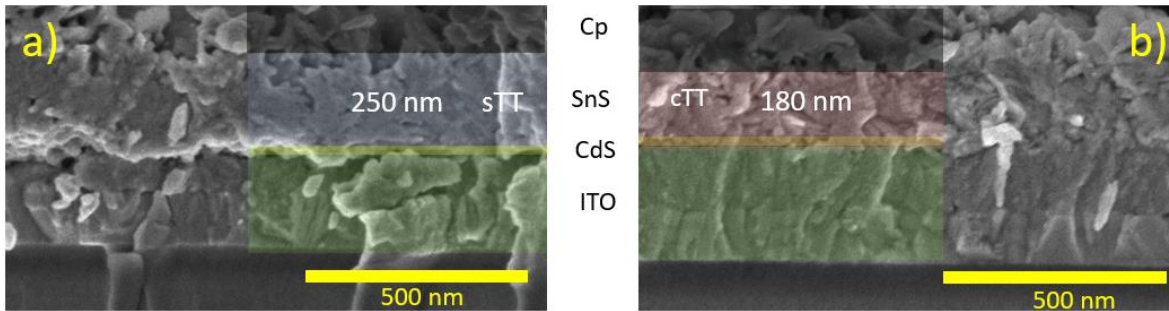


Figura 4.9 Imágenes SEM de la sección transversal de las celdas solares con heterounión CdS/SnS a) sin tratamiento térmico (sTT) y b) con tratamiento térmico (cTT).

El análisis SEM de la sección trasversal de las celdas sTT y cTT mostradas en la Figura 4.9(a y b), señala que la película de SnS cTT (Figura 4.9(b)) muestra un mejor acople con el CdS que la película sTT (Figura 4.9(a)), el tratamiento térmico entonces mejoró la interfaz de la heterounión, este efecto impacta en la disminución de la  $R_s$ , lo cual afectó significativamente en la eficiencia del dispositivo. El tratamiento térmico también adelgazo la película de SnS disminuyendo el espesor de 250 a 180 nm. La curva J-V en oscuridad de ambos dispositivos muestran una diferencia significativa en la pendiente de la región II, la celda cTT presenta una pendiente mayor, lo cual significa que el factor de idealidad del diodo ( $n_{id}$ ) es menor que el  $n_{id}$  de la celda sTT. Como se mencionó anteriormente en la región II predomina la corriente de recombinación, entonces, el factor de idealidad del diodo que se calcula en esta región se puede relacionar con la recombinación de los portadores de carga. Así, para una heterounión n-p,  $n_{id} = 1$ , es asociado para recombinaciones que predominan en la región llamada quasi neutral, mientras que  $n_{id} = 2$ , para recombinaciones predominantes en la región de agotamiento [121]. Por tanto, un factor de idealidad bajo no es necesariamente benéfico para una celda solar, pero si nos da información sobre el tipo de recombinación que en ella predomina. Entonces para la celda sTT donde  $n_{id} = 2.1$ , el tipo de recombinación que domina el transporte de cargas, podría asociarse con la recombinación Shockley - Red - Hall (SRH) [121], esta es una recombinación

no radiactiva, por lo tanto, se debe principalmente a defectos en el material, por ejemplo, fronteras de grano, entre mayor número de granos, mayor fronteras de grano posee un material, en la Figura 4.6 se puede observar claramente que la película sTT tiene una mayor cantidad de hojuelas en forma de granos, que la película cTT. La celda cTT tiene un  $n_{id} = 1.2$ , entonces en esta celda, el tipo de recombinación que predomina en el transporte de carga, es asociada a una recombinación banda – banda [121], esta es una recombinación radiativa y es influenciada por el tipo de banda de energía prohibida que posee el material. Se presenta con mayor probabilidad en los materiales con transición directa. En este caso, debido a que ambas películas de SnS (sTT y cTT) se obtienen bajo las mismas condiciones de síntesis, se asume que las dos poseen un  $E_g$  directo, sin embargo, en los dispositivos el tipo de recombinación dominante es diferente, esto se atribuye a los defectos dentro del material, los cuales son distintos puesto que una es tratada térmicamente y la otra no, en este caso el tratamiento térmico genera una mejora significativa en la película de SnS, disminuyendo los defectos en ella, de tal manera que las recombinaciones SRH son menores y ahora las que predominan en el dispositivo son asociadas a las recombinaciones banda – banda, este hecho genera una mejora en la eficiencia de la celda solar.

La eficiencia cuántica externa (EQE) de los dispositivos con la heterounión CdS/SnS cTT y sTT es mostrada en la Figura 4.10, de acuerdo a las gráficas la celda cTT presenta menor EQE y por lo tanto una menor densidad de corriente, que la celda sTT, contrario a los resultados previos de las curvas J-V. La ganancia en la EQE para la celda sTT es observada para longitudes de onda por debajo de los 500 nm, este rango de absorción corresponde al CdS con un  $E_g$  de 2.6 eV como se muestra en el diagrama de bandas de la Figura 4.11. Entonces el incremento de la EQE a longitudes de onda pequeñas puede deberse a un *photo-doping* (foto-dopamiento) en la capa *buffer* de la celda solar (CdS) [122].

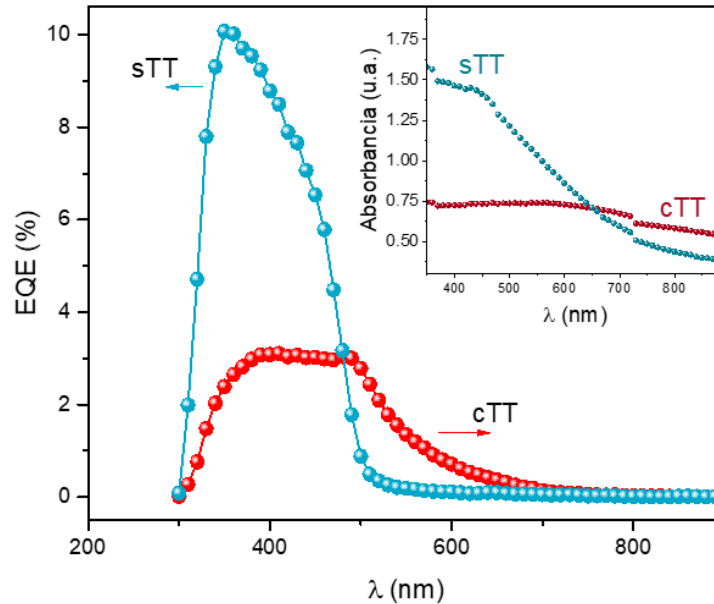


Figura 4.10 EQE de celdas solares con heterounión CdS/SnS sin tratamiento térmico (sTT) y con tratamiento térmico (cTT).

Sin embargo, esto también puede levantar una barrera que impedirá el transporte de electrones y probablemente produzca una distorsión en la curva J-V, debido a que para la curva J-V la radiación emitida es a potencias mucho mayores que la EQE (Figura 4.10). Se ha visto que el tratamiento térmico en la celda ha modificado al SnS e impacta de manera positiva en la eficiencia del dispositivo, sin embargo, de acuerdo a los resultados de EQE, es probable que el tratamiento térmico también afecte al CdS o bien, afecta la heterounión, lo que inhibe los efectos de foto-dopamiento y por ello la ganancia en el azul en EQE para la celda sTT no se presentan para la celda cTT. El inset de la Figura 4.10 muestran las curvas de absorbancia de la celda, en donde la celda cTT posee una absorbancia menor a la celda sTT, esto puede deberse a la reducción de la película de SnS cTT, confirmada por SEM y el perfil de dopamiento mostrado en la Figura 4.12(c y f) obtenido de las mediciones C-V.

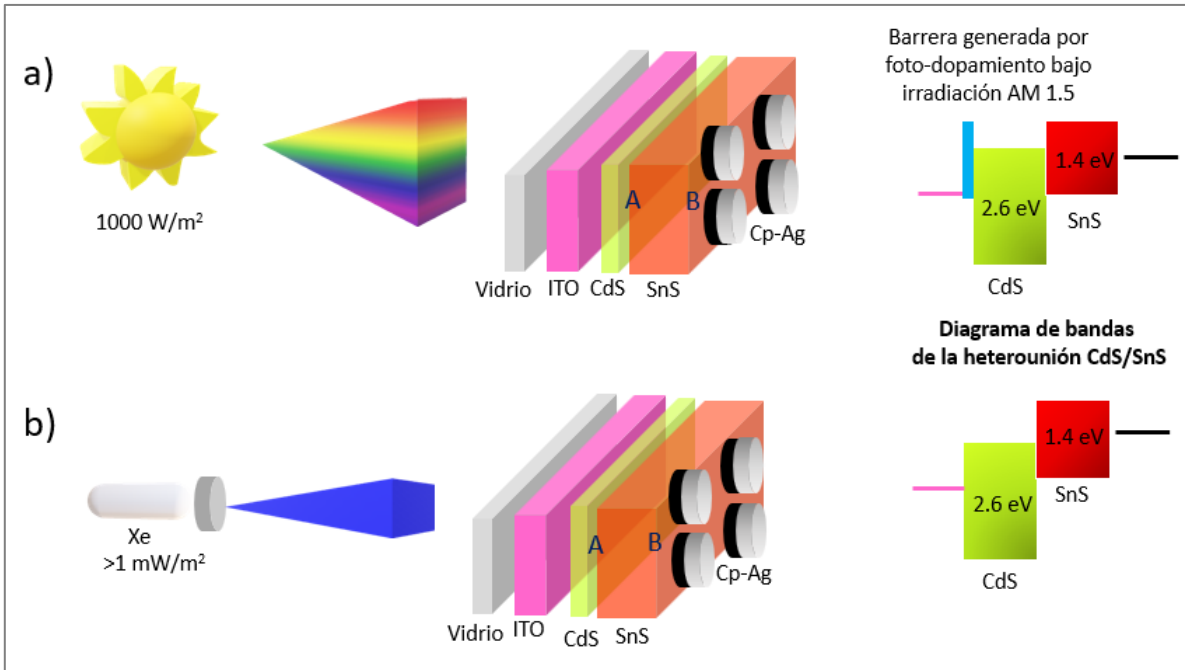


Figura 4.11 a) Incidencia de radiación en medición J-V b) Incidencia de radiación en EQE.

La Figura 4.12(a y d), muestran los datos de C-V obtenidos a temperatura ambiente bajo oscuridad, para las celdas (a) sTT y (d) cTT. Las gráficas de la Figura 4.12 (b) sTT y (e) cTT  $((A/C)^2$  vs  $V$ ) tienen comportamientos diferentes, lo cual significa que las uniones n-CdS/SnS-p en cada celda son diferentes. Por un lado, para la celda sTT (Figura 4.12(b)) se observa un cambio en polarización inversa (voltajes negativos), donde no tiene un comportamiento lineal, es decir que el cambio en la región de agotamiento es muy pequeño, este comportamiento sugiere que la región de agotamiento bajo polarización inversa se extiende a lo largo de toda la capa de SnS. En polarización directa (voltajes positivos), la región de agotamiento se reduce considerablemente. Por lo tanto, la relación  $((A/C)^2$  vs  $V$ ) es no lineal, entonces la densidad de portadores de carga en la unión de esta celda no es uniforme y por lo tanto existe un perfil de dopamiento. Por otro lado, en la celda cTT (Figura 4.12(e)) la relación  $((A/C)^2$  vs  $V$ ) exhibe un comportamiento lineal, esto sugiere que la densidad de portadores de carga en la unión de esta celda es uniforme a través de toda la película del absorbedor.

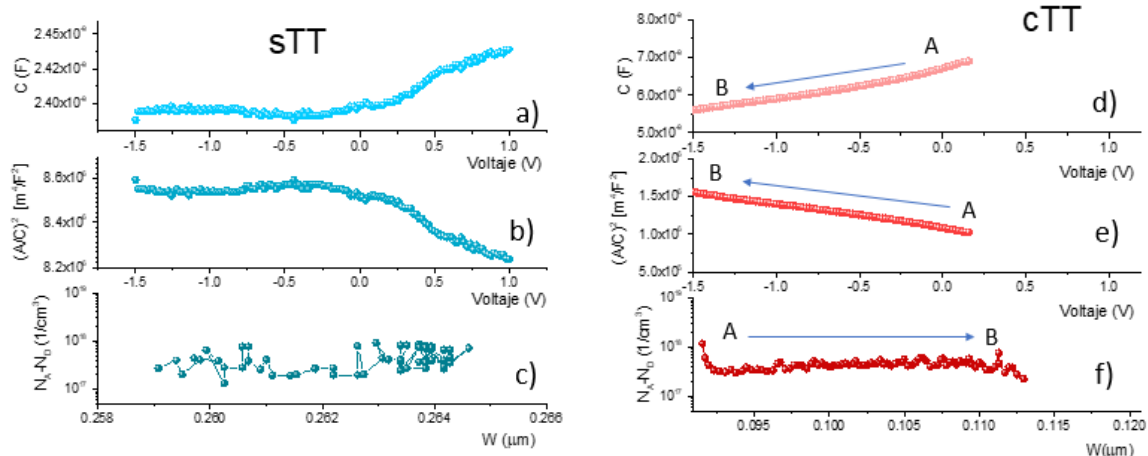


Figura 4.12 a) y d) Curvas C-V, b) y e) curvas  $(A/C)^2$  vs V, y c) y f) Perfil de dopamiento para las celdas solares CdS/SnS sTT y cTT.

A voltajes inversos grandes la densidad de dopamiento calculada suele ser asociada con la zona cercana al contacto trasero (punto B en la Figura 4.11), mientras que a voltajes directos pequeños, el dopamiento corresponde a la región cercana a la interfase CdS/SnS (A en Figura 4.141) [123]. Basado en esto, es posible estimar la concentración aparente de huecos en el SnS ( $N_A - N_D$ ) cerca de la heterounión y cerca del contacto con el carbón. Los valores para cada celda son mostrados en la Figura 4.12(c y f), en donde se grafica la densidad de impurezas aceptaras o huecos  $N_A$  vs el ancho de la región de agotamiento  $W$ , que también es conocida como la distancia desde la unión n-p, ya que el dopamiento es supuesto esencialmente de la capa SnS.

Nuestros resultados de los perfiles obtenidos dejan ver de forma más clara que la concentración de impurezas es diferente en las celdas sTT y cTT. Para la celda sTT (Figura 4.12(c)) las impurezas varían de  $10^{17}$  a  $10^{18}$ , esto es un orden de magnitud de diferencia a lo largo de la película. Además, se observa un incremento en la densidad de huecos cuando la región de agotamiento se acerca a la zona B, que es cerca al contacto de carbón. Basado en este análisis es posible realizar una estimación del espesor de la capa de SnS, ya que en general el espesor electrónico es comparable al espesor físico. De acuerdo con lo anterior, el dispositivo sTT tiene un espesor de  $0.265 \mu m$  o bien  $265 nm$  que coincide con el calculado



por SEM de 250 nm (Figura 4.12(a)). Para la celda cTT (Figura 4.12(f)) la concentración de impurezas es constante a lo largo de toda la película  $3 \times 10^{17}$ , solo en la región vecina a la heterounión (A en Figura 4.12) se observa un incremento hasta  $1 \times 10^{18}$  y en el otro extremo llega a  $1 \times 10^{17}$ . Estos resultados revelan que el tratamiento térmico no incrementa en la concentración de impurezas donadoras, sin embargo, mejora la distribución de las impurezas a lo largo de la película de SnS, además el espesor electrónico calculado para esta película es de 113 nm, similar al calculado por SEM (180 nm) en la Figura 4.9(b).

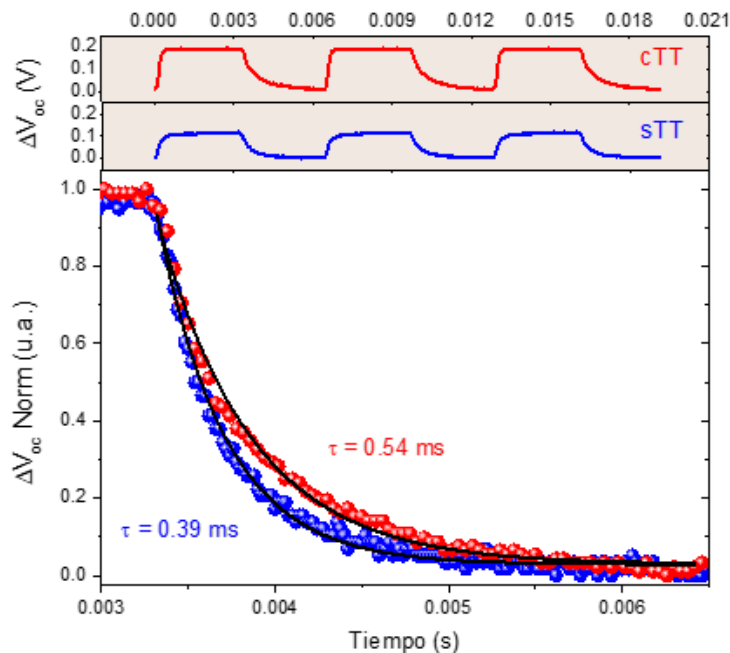


Figura 4.13 Mediciones normalizadas de TPV en celdas de SnS sin tratamiento térmico (sTT) y con tratamiento térmico (cTT).

Se estudió la recombinación en las celdas solares de SnS a través de mediciones TPV. En esta caracterización, la celda solar se encuentra en condición de circuito abierto y bajo iluminación con luz blanca ( $V_{oc}$ ). El ajuste del decaimiento del voltaje de circuito abierto se realizó con una función exponencial simple. La línea base ( $V_{oc}$  debido a luz blanca) ha sido restada del decaimiento para fines prácticos. El dispositivo también se perturba con pulsos de luz láser, lo cual genera portadores de carga adicionales y en consecuencia un voltaje

extra ( $\Delta V_{oc}$ ) a través de la celda. En una celda solar en estas condiciones, las cargas fotogeneradas no son extraídas pero el voltaje producido decae entre pulsos láser debido a la recombinación. En la Figura 4.13 se presentan las mediciones de TPV correspondientes a las celdas de SnS sin tratamiento térmico (sTT) y celdas con tratamiento térmico (cTT). Los datos son bien ajustados utilizando una función exponencial simple. La celda con tratamiento térmico mostró un tiempo de decaimiento más lento ( $\tau = 0.54$  ms), comparado a la celda sin tratamiento térmico ( $\tau = 0.39$  ms). El tiempo de decaimiento  $\tau$ , es inversamente proporcional a la tasa de recombinación en la celda solar, lo cual nos sugiere que existe un menor grado de recombinación en la celda de SnS cTT. Esto coincide con una mayor eficiencia de conversión fotovoltaica observada para este mismo dispositivo.

*"El artista no es nada sin un don, pero el don no es nada sin trabajo."*

Émile Zola

## Capítulo 5. Conclusiones generales y sugerencias para trabajo futuro

En este trabajo, nosotros concluimos que la rápida disociación del nitrato de bismuto en tres solventes: agua, DMF y EG, induce la formación rápida de cristalitas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , que después de la colisión entre ellos se convierten en núcleos con cristales ortorrómbicos orientados al azar. El subsiguiente crecimiento de los cristales es a lo largo de la superficie de esos núcleos policristalinos dando como resultado "espinas" o nano barras, con longitudes de aproximadamente 1 a 5  $\mu\text{m}$  y diámetros de aproximadamente 50 a 200 nm, lo que proporciona una morfología esférica de "erizo" de los productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con un *band gap* típico de 1.3 eV. Esas espinas son nano-barras de un cristal único que crecen en la dirección [001]. Por otro lado, la cinética de la disociación del cloruro de bismuto es lenta y la formación de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  solo es posible en EG. En este caso, ocurre la formación de cristalitas ortorrómbicas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  separadas entre sí durante el proceso de nucleación, y el subsiguiente crecimiento cristalino de esos cristalitos individuales conduce a la formación de fibras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  cristalinas de diámetros de 30–430 nm y longitudes de 1.4–5.9  $\mu\text{m}$ . El inconveniente del proceso cinético lento es la formación de impurezas (óxido de bismuto-cloruro) en la superficie de los productos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . La purificación adicional de los productos es necesaria para fines de aplicación. Los resultados presentados aquí pueden ayudar a lograr una variedad de morfología de otros sulfuros u óxidos metálicos mediante la selección de fuentes metálicas de diferentes cinéticas de reacción y parámetros termodinámicos adecuados en la síntesis por microondas.

Se han depositado exitosamente películas delgadas de SnS ortorrómbico sobre sustratos de vidrio mediante un método hidrotermal asistido por microondas a baja temperatura (de 50 a 60 ° C), durante cortos intervalos de tiempo de deposición (de 30 a 50 minutos) y con diferentes concentraciones de tioacetamida (TAA) (0.1 a 0.5 M). La cristalinidad y estequiometría de las películas de SnS se mejoran con el incremento de temperatura de reacción y concentración de TAA, lo que influye positivamente en la banda de energía prohibida y la conductividad eléctrica de las películas, mientras que un tiempo de deposición más largo mejora la cobertura de SnS en la superficie del sustrato. Debido a la alta polaridad molecular, la interacción de la radiación de microondas y las moléculas de TAA inducen a una mayor temperatura local dentro de la solución, produciendo una cinética de reacción acelerada para la formación de SnS. Las películas delgadas de SnS resultantes exhiben propiedades optoelectrónicas modificables como consecuencia de la variación en el tamaño de cristalita y la relación Sn/S causada por una cinética de reacción controlada a través del control en la concentración de TAA. La mejor película de SnS se obtiene a 60°C durante 50 minutos con una concentración de TAA de 0.5 M y banda de energía prohibida de 1.4 eV, una conductividad en oscuridad de  $4.36 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  y una fotosensibilidad de 2.51 sin necesidad de un tratamiento térmico posterior.

De las celdas solares con la película de SnS obtenida por método hidrotermal asistido por microondas, como material absorbedor tipo – p, basados en la heterounión CdS/SnS sin y con tratamiento térmico a 350°C en atmósfera de N<sub>2</sub>, donde el CdS es la capa *buffer* tipo – n, se concluye lo siguiente. El análisis Raman revela que el tratamiento térmico mejora las propiedades cristalinas de la película y genera un cambio en el crecimiento preferencial del plano (111) al (040) de la película, este cambio es asociado a la pérdida de azufre, lo cual mejora significativamente la conductividad de la película, impactando de manera positiva en la eficiencia de la celda solar. El análisis de las curvas J-V en iluminación demuestra que el tratamiento térmico incrementa la eficiencia de la celda solar. La celda solar con la película sin tratamiento térmico tiene una  $J_{sc}$  de 0.14 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 0.2 V, un FF de 26.93 y una eficiencia de 0.007%, mientras que la celda solar con la película tratada térmicamente tiene una  $J_{sc}$  de 0.65 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 0.145 V, un FF de 36.47 y una

eficiencia de 0.035%. Las curvas en oscuridad de los dispositivos nos indican que el dispositivo con el SnS tratado térmicamente muestra una disminución de la resistencia en serie, esto debido a reacomodo en el acoplamiento de la heterounión mejorando la interfase, imágenes SEM de la sección transversal del dispositivo confirman lo anterior. La celda con tratamiento térmico presenta un factor de idealidad del diodo  $n_{id} = 1.2$  sugiriendo que el tipo de recombinación predominante en esta celda solar es recombinación banda – banda, atribuido principalmente al tipo de transición en la banda de energía prohibida, a diferencia del dispositivo con la película sin tratamiento térmico en donde  $n_{id} = 2.1$ , asumiendo que el tipo de recombinación que predomina en este dispositivo es Shockley - Red - Hall (SRH), asociado principalmente a los defectos en el material. Los resultados SEM de la superficie de las películas de SnS, lo confirman, mostrando un mayor número de fronteras de grano para la película sin tratamiento térmico, lo cual coincide con el análisis TPV dado que nos proporciona una tasa de recombinación menor para la celda con tratamiento térmico, sugiriendo que este dispositivo tiene menor defectos que pueda generar las recombinaciones. Un efecto de foto-dopamiento asociado a la película de CdS fue observado en la celda sTT que produce altos valores en la densidad de corriente por EQE a bajas longitudes de onda, sin embargo, el tratamiento térmico inhibe dichos efectos. Los resultados de los perfiles obtenidos dejan ver de forma clara que la concentración de impurezas es diferente en las celdas sTT y cTT. El tratamiento térmico produce una mejora en la distribución de las impurezas aceptoras a lo largo del espesor en la película de SnS. El espesor electrónico para las dos películas en la celda sTT y cTT calculado por C-V coinciden con los obtenidos por análisis SEM, 180 nm para la celda con tratamiento térmico y 250 nm para celda sin tratamiento térmico.

## Sugerencias para trabajo futuro

El desempeño fotovoltaico de las celdas solares con SnS como material absorbedor obtenido por microondas, aún puede incrementarse, para ello es necesario realizar investigación acerca de otras heterouniones que pueden acoplarse mejor en base a la

alineación de los niveles energéticos, modificar las propiedades optoelectrónicas del SnS mediante parámetros movibles en la síntesis. A continuación, se mencionan algunas propuestas emergentes de este trabajo.

- Utilizar Zn(O,S) como capa buffer en lugar de CdS, para la heterounión Zn(O,S)/SnS, e incrementar el espesor de la película de SnS, puesto que en las celdas solares de mayor eficiencia, esta película suele tener espesores de hasta 2  $\mu\text{m}$ .
- Incrementar el tamaño de cristal en el SnS, esto con la finalidad de disminuir la recombinación debida a las fronteras de grano, en las celdas con eficiencias mayores, los cristales tienen tamaños mayores a los 100 nm, incluso hasta 2 $\mu\text{m}$ . Este incremento en el tamaño de cristal puede lograrse mediante tratamiento térmicos en atmosferas de S y a temperaturas mayores a 500°C.
- Realizar un dopamiento de la película de SnS con antimonio, mediante la síntesis por microondas, esta ha sido una buena opción para mejorar las propiedades de la película.

## REFERENCIAS

- [1] E. B. Díaz-Cruz, O. A. Castelo-González, C. Martínez-Alonso, Z. Montiel-González, M. C. Arenas-Arrocena, y H. Hu, «Morphology control in microwave synthesized bismuth sulfide by using different bismuth salts», *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 75, pp. 311-318, 2018.
- [2] E. B. Díaz-Cruz, L. González-Espinoza, E. Regalado-Pérez, O. A. Castelo-González, M. C. Arenas-Arrocena, y H. Hu, «Tuning optoelectronic properties of SnS thin films by a kinetically controllable low temperature microwave hydrothermal method», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 797, pp. 537-547, 2019.
- [3] «Por qué 2030 es la fecha límite de la humanidad para evitar una catástrofe global - BBC News Mundo». [En línea]. Disponible en: <https://www.bbc.com/mundo/noticias-45785972>. [Accedido: 21-mar-2019].
- [4] P. Antwi-Agyei, “Technical Summary: Global warming of 1.5° C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5° C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. IPCC Report, 2019.”
- [5] «ONU pide cambios rápidos y sin precedentes para frenar el calentamiento global | Reuters». [En línea]. Disponible en: <https://lta.reuters.com/articulo/worldNews/idLTAKCN1MI1UV-OUUSLW>. [Accedido: 21-mar-2019].
- [6] E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A. A. Adelodun, y K.-H. Kim, «Solar energy: Potential and future prospects», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 894-900, 2018.
- [7] «Efficiency 2018». [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/efficiency2018/>. [Accedido: 22-mar-2019].
- [8] «best research cell efficiencies nrel 2019». [En línea]. Disponible en: [https://www.google.com/search?q=best+research+cell+eficiencias+nrel+2019&client=firefox-b-d&channel=trow&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjK06P15dDjAhUIt54KHV9OCOMQ\\_AUIESgB&biw=1138&bih=545#imgrc=JydQenJCHCEYPM](https://www.google.com/search?q=best+research+cell+eficiencias+nrel+2019&client=firefox-b-d&channel=trow&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjK06P15dDjAhUIt54KHV9OCOMQ_AUIESgB&biw=1138&bih=545#imgrc=JydQenJCHCEYPM): [Accedido: 25-jul-2019].
- [9] G. Niu, X. Guo, y L. Wang, «Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells», *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n.º 17, pp. 8970-8980, 2015.
- [10] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, y E. Dunlop, «Solar Cell efficiency tables Progress in Photovoltaics», *Res and Appl.*, vol. 21, 2013.
- [11] H. Kafashan, F. Jamali-Sheini, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, y R. Yousefi, «Nanostructured SnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> thin films: Effect of Te concentration and physical properties», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 681, pp. 595-605, 2016.

- [12] L. Peng, C. Wang, Q. Qian, C. Bi, S. Wang, y Y. Huang, «Complete Separation of Carriers in the GeS/SnS Lateral Heterostructure by Uniaxial Tensile Strain», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n.º 46, pp. 40969-40977, 2017.
- [13] P. Sinsersuksakul *et al.*, «Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells», *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, n.º 15, p. 1400496, 2014.
- [14] «Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase | Chemical Reviews». [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr400366s>. [Accedido: 23-jun-2019].
- [15] B. Zhang, X. Ye, W. Hou, Y. Zhao, y Y. Xie, «Biomolecule-Assisted Synthesis and Electrochemical Hydrogen Storage of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Flowerlike Patterns with Well-Aligned Nanorods», *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n.º 18, pp. 8978-8985, 2006.
- [16] J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, H. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo, y S. Wu, «ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties», *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 139, n.º 2, pp. 411-417, 2009.
- [17] K.-T. Yong, Y. Sahoo, K. R. Choudhury, M. T. Swihart, J. R. Minter, y P. N. Prasad, «Control of the Morphology and Size of PbS Nanowires Using Gold Nanoparticles», *Chem. Mater.*, vol. 18, n.º 25, pp. 5965-5972, 2006.
- [18] R. Hayakawa y Y. Takano, «Preparation of SnS films in chemical solution using microwave irradiation», *Thin Solid Films*, vol. 636, pp. 171-176, 2017.
- [19] B. G. Jeyaprakash, A. Amalarani, K. Kesavan, y S. Mohan, «CHARACTERIZATION OF MICROWAVE ASSISTED CHEMICALLY DEPOSITED SnS THIN FILM», *Chalcogenide Letters*, vol. 6, n.º 9, pp. 455-461, 2009.
- [20] M. E. Rincón, R. Suárez, y P. K. Nair, «Kinetics of electrical conductivity enhancement in bismuth sulphide thin films. Part II: Optoelectronic properties (film) and phase transformations (powder) under oxygen annealing», *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 57, n.º 12, pp. 1947-1955, 1996.
- [21] J. Jiang, S.-H. Yu, W.-T. Yao, H. Ge, y G.-Z. Zhang, «Morphogenesis and Crystallization of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanostructures by an Ionic Liquid-Assisted Templating Route: Synthesis, Formation Mechanism, and Properties», *Chem. Mater.*, vol. 17, n.º 24, pp. 6094-6100, 2005.
- [22] D. Arivuoli, F. D. Gnanam, y P. Ramasamy, «Growth and microhardness studies of chalcogenides of arsenic, antimony and bismuth», *J Mater Sci Lett*, vol. 7, n.º 7, pp. 711-713, 1988.
- [23] L. Huang, P. K. Nair, M. T. S. Nair, R. A. Zingaro, y E. A. Meyers, «Chemical deposition of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films on glass substrates pretreated with organosilanes», *Thin Solid Films*, vol. 268, n.º 1, pp. 49-56, 1995.



- [24] L. Tian, H. Yao Tan, y J. J. Vittal, «Morphology-Controlled Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  Nanomaterials via Single- and Multiple-Source Approaches», *Crystal Growth & Design*, vol. 8, n.º 2, pp. 734-738, 2008.
- [25] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Wannapop, y S. Thongtem, «Characterization of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  with different morphologies synthesized using microwave radiation», *Materials Letters*, vol. 64, n.º 2, pp. 122-124, 2010.
- [26] B. Xue, T. Sun, F. Mao, y J. Xie, «Gelatin-assisted green synthesis of bismuth sulfide nanorods under microwave irradiation», *Materials Letters*, vol. 122, pp. 106-109, 2014.
- [27] R. Jin, G. Li, Y. Xu, J. Liu, y G. Chen, «Uniform  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanorods-assembled hollow spheres with excellent electrochemical hydrogen storage abilities», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 1, pp. 356-365, 2014.
- [28] X. Zhou, H. Shi, B. Zhang, X. Fu, y K. Jiao, «Facile synthesis and electrochemical application of surface-modified  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  urchin-like nano-spheres at room temperature», *Materials Letters*, vol. 62, n.º 17-18, pp. 3201-3204, 2008.
- [29] L. Whittaker-Brooks, J. Gao, A. K. Hailey, C. R. Thomas, N. Yao, y Y.-L. Loo, « $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanowire networks as electron acceptor layers in solution-processed hybrid solar cells», *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, n.º 11, pp. 2686-2692, 2015.
- [30] M. W. Shao, M. S. Mo, Y. Cui, G. Chen, y Y. T. Qian, «The effect of agitation states on hydrothermal synthesis of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanorods», *Journal of Crystal Growth*, vol. 233, n.º 4, pp. 799-802, 2001.
- [31] N. S. Yesugade, C. D. Lokhande, y C. H. Bhosale, «Structural and optical properties of electrodeposited  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films», *Thin Solid Films*, vol. 263, n.º 2, pp. 145-149, 1995.
- [32] S.-Y. Wang y Y.-W. Du, «Preparation of nanocrystalline bismuth sulfide thin films by asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis technique», *Journal of Crystal Growth*, vol. 236, n.º 4, pp. 627-634, 2002.
- [33] X.-H. Liao, H. Wang, J.-J. Zhu, y H.-Y. Chen, «Preparation of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanorods by microwave irradiation», *Materials Research Bulletin*, vol. 36, n.º 13, pp. 2339-2346, 2001.
- [34] J. D. Desai y C. D. Lokhande, «Nonaqueous chemical bath deposition of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin films», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 34, n.º 3, pp. 313-316, 1993.
- [35] J. Wu, F. Qin, G. Cheng, H. Li, J. Zhang, Y. Xie, H. Yang, Z. Lu, X. Yu, y R. Chen, «Large-scale synthesis of bismuth sulfide nanorods by microwave irradiation», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n.º 5, pp. 2116-2126, 2011.
- [36] C. Martínez-Alonso, C. A. Rodríguez-Castañeda, P. Moreno-Romero, C. S. Coria-Monroy, y H. Hu, «Cadmium Sulfide Nanoparticles Synthesized by Microwave Heating for Hybrid Solar Cell Applications», *International Journal of Photoenergy*, 2014.

- [37] Z. Quan, J. Yang, P. Yang, Z. Wang, C. Li, y J. Lin, «Facile Synthesis and Characterization of Single Crystalline  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  with Various Morphologies», *Crystal Growth & Design*, vol. 8, n.º 1, pp. 200-207, 2008.
- [38] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, y J. Westman, «Microwave assisted organic synthesis - a review», p. 59, 2001.
- [39] C. C. L. Paloma y E. Hernandez, «Use of microwaves in the pharmaceutical industry», *Revista Mexicana de Ciencias Farmaceuticas*, vol. 42, pp. 1-21, 2011.
- [40] P. C. Rieke y S. B. Bentjen, «Deposition of cadmium sulfide films by decomposition of thiourea in basic solutions», *Chem. Mater.*, vol. 5, n.º 1, pp. 43-53, 1993.
- [41] P. Bombicz, I. Mutikainen, M. Krunk, T. Leskelä, J. Madarász, y L. Niinistö, «Synthesis, vibrational spectra and X-ray structures of copper(I) thiourea complexes», *Inorganica Chimica Acta - INORG CHIM ACTA*, vol. 357, pp. 513-525, 2004.
- [42] R. Ortega-Borges y D. Lincot, «Mechanism of Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide Thin Films in the Ammonia-Thiourea System In Situ Kinetic Study and Modelization», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, n.º 12, pp. 3464-3473, 1993.
- [43] S. Zhang, W. Wen, D. Jiang, H. Zhao, R. John, G. J. Wilson, y G. D. Will, «Photoelectrochemical characterisation of  $\text{TiO}_2$  thin films derived from microwave hydrothermally processed nanocrystalline colloids», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 179, n.º 3, pp. 305-313, 2006.
- [44] W. Xu, J. Fang, Y. Chen, S. Lu, G. Zhou, X. Zhu, y Z. Fang, «Novel heterostructured  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  with highly visible light photocatalytic activity for the removal of rhodamine B», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 154, pp. 30-37, 2015.
- [45] M. Han y J. Jia, «The interlace of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanowires with  $\text{TiO}_2$  nanorods: An effective strategy for high photoelectrochemical performance», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 481, pp. 91-99, 2016.
- [46] H. Song, X. Zhan, D. Li, Y. Zhou, B. Yang, K. Zeng, X. Miao, y J. Tang, «Rapid thermal evaporation of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  layer for thin film photovoltaics», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 146, pp. 1-7, 2016.
- [47] V. B. Sanap y B. H. Pawar, «Optical study of effect of cadmium sources on nanocrystalline CdS thin films», *Chalcogenide Letters*, vol.7 pp. 227-231, 2010.
- [48] M. Cao, Y. Sun, J. Wu, X. Chen, y N. Dai, «Effects of cadmium salts on the structure, morphology and optical properties of acidic chemical bath deposited CdS thin films», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 508, n.º 2, pp. 297-300, 2010.
- [49] M. Patel, M. Kumar, J. Kim, y Y. K. Kim, «Photocurrent Enhancement by a Rapid Thermal Treatment of Nanodisk-Shaped SnS Photocathodes», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, n.º 24, pp. 6099-6105, 2017.

- [50] Y. Jayasree, U. Chalapathi, P. Uday Bhaskar, y V. S. Raja, «Effect of precursor concentration and bath temperature on the growth of chemical bath deposited tin sulphide thin films», *Applied Surface Science*, vol. 258, n.º 7, pp. 2732-2740, 2012.
- [51] E. Guneri, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, F. Gode, y C. Gumus, «Effect of deposition time on structural, electrical, and optical properties of SnS thin films deposited by chemical bath deposition», *Applied Surface Science*, vol. 257, n.º 4, pp. 1189-1195, 2010.
- [52] M. Patel, J. Kim, y Y. K. Kim, «Growth of Large-Area SnS Films with Oriented 2D SnS Layers for Energy-Efficient Broadband Optoelectronics», *Advanced Functional Materials*, vol. 28, pp. 1804037, 2018.
- [53] J. Vidal, S. Lany, M. Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, y J. Tate, «Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS», *Applied Physics Letters*, vol. 100, n.º 3, 2012.
- [54] H. Kafashan, M. Azizieh, y H. Nasiri Vatan, «Ultrasound-assisted electrodeposition of SnS: Effect of ultrasound waves on the physical properties of nanostructured SnS thin films», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 686, pp. 962-968, 2016.
- [55] H. Kafashan, F. Jamali-Sheini, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, y R. Yousefi, «Influence of growth conditions on the electrochemical synthesis of SnS thin films and their optical properties», *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 23, n.º 3, pp. 348-357, 2016.
- [56] A. Javed, Qurat-ul-Ain, y M. Bashir, «Controlled growth, structure and optical properties of Fe-doped cubic  $\pi$ -SnS thin films», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 759, pp. 14-21, 2018.
- [57] V. Robles, J. F. Trigo, C. Guillén, y J. Herrero, «SnS absorber thin films by co-evaporation: Optimization of the growth rate and influence of the annealing», *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 249-252, 2015.
- [58] S. Mikami, T. Yokoi, H. Sumi, S. Aihara, I. Khatri, y M. Sugiyama, «Effect of sulfur vapor pressure on SnS thin films grown by sulfurization», *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, vol. 14, n.º 6, 2017.
- [59] M. Z. Iqbal, F. Wang, M. Y. Rafique, S. Ali, M. H. Farooq, y M. Ellahi, «Hydrothermal synthesis, characterization and hydrogen storage of SnS nanorods», *Materials Letters*, vol. 106, pp. 33-36, 2013.
- [60] J. Jing, M. Cao, C. Wu, J. Huang, J. Lai, Y. Sun, L. Wang, y Y. Shen, «Chemical bath deposition of SnS nanosheet thin films for FTO/SnS/CdS/Pt photocathode», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 726, pp. 720-728, 2017.
- [61] B. Ghosh, R. Roy, S. Chowdhury, P. Banerjee, y S. Das, «Synthesis of SnS thin films via galvanostatic electrodeposition and fabrication of CdS/SnS heterostructure for photovoltaic applications», *Applied Surface Science*, vol. 256, n.º 13, pp. 4328-4333, 2010.

- [62] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, y S. Das, «Fabrication of SnS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method», *Semiconductor Science and Technology*, vol. 23, n.º 12, 2008.
- [63] M. Al-Shakban, Z. Xie, N. Savjani, M. A. Malik, y P. O'Brien, «A facile method for the production of SnS thin films from melt reactions», *Journal of Materials Science*, vol. 51, n.º 13, pp. 6166-6172, 2016.
- [64] M. Devika, y K. T. R. Reddy, «Microstructure dependent physical properties of evaporated tin sulfide films», *Journal of Applied Physics*, vol. 100, n.º 2, 2006.
- [65] T. G. Hibbert, M. F. Mahon, K. C. Molloy, L. S. Price, y I. P. Parkin, «Deposition of tin sulfide thin films from novel, volatile (fluoroalkylthiolato) tin(IV) precursors», *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, n.º 2, pp. 469-473, 2001.
- [66] X. Yu, C. Li-Yun, H. Jian-Feng, L. Jia, F. Jie, y Y. Chun-Yan, «Influence of S/Mn molar ratio on the morphology and optical property of  $\gamma$ -MnS thin films prepared by microwave hydrothermal», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 549, pp. 1-5, 2013.
- [67] P. K. Nair, A. R. Garcia-Angelmo, y M. T. S. Nair, «Cubic and orthorhombic SnS thin-film absorbers for tin sulfide solar cells», *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 213, n.º 1, pp. 170-177, 2016.
- [68] M. Ichimura, K. Takeuchi, Y. Ono, y E. Arai, «Electrochemical deposition of SnS thin films», *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 98-101, 2000.
- [69] N. R. Mathews, H. B. M. Anaya, M. A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, y J. A. Toledo-Antonio, «Tin Sulfide Thin Films by Pulse Electrodeposition: Structural, Morphological, and Optical Properties», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 157, n.º 3, pp. H337-H341, 2010.
- [70] L. S. Cavalcante *et al.*, «BaMoO<sub>4</sub> powders processed in domestic microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature», *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, n.º 11, pp. 2674-2680, 2008.
- [71] H. Qi, J. F. Huang, L. Y. Cao, J. P. Wu, y D. Q. Wang, «One-dimensional CuS microstructures prepared by a PVP-assisted microwave hydrothermal method», *Ceramics International*, vol. 38, n.º 3, pp. 2195-2200, 2012.
- [72] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, y J. Ricote, «Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis», vol. 450, pp. 34-41, 2004.
- [73] J. Zemann, «*Crystal structures, 2<sup>nd</sup> edition. Vol. 1* by R. W. G. Wyckoff», *Acta Crystallographica*, vol. 18, n.º 1, pp. 139-139, 1965.
- [74] G. H. Yue, L. S. Wang, X. Wang, Y. Z. Chen, y D. L. Peng, «Characterization and optical properties of the single crystalline SnS nanowire arrays», *Nanoscale Research Letters*, vol. 4, n.º 4, pp. 359-363, 2009.
- [75] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*. CRC Press, 2002.

- [76] E. H. Swift y E. A. Butler, «Precipitation of Sulfides form Homogeneous Solutions by Thioacetamide», *Anal. Chem.*, vol. 28, n.º 2, pp. 146-153, 1956.
- [77] C. Voss, Y.-J. Chang, S. Subramanian, S. O. Ryu, T.-J. Lee, y C.-H. Chang, «Growth Kinetics of Thin-Film Cadmium Sulfide by Ammonia-Thiourea Based CBD», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n.º 10, pp. C655-C660, 2004.
- [78] J. Zemann, «*Crystal structures, 2 nd edition. Vol. 1* by R. W. G. Wyckoff», *Acta Crystallographica*, vol. 18, n.º 1, pp. 139-139, 1965.
- [79] H. R. Chandrasekhar, R. G. Humphreys, U. Zwick, y M. Cardona, «Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe», *Physical Review B*, vol. 15, n.º 4, pp. 2177-2183, 1977.
- [80] M. Li, Y. Wu, T. Li, y Y. Chen, «RSC Advances Revealing anisotropy and thickness dependence of Raman spectra for SnS flakes», pp. 48759-48765, 2017.
- [81] R. Browning, P. Plachinda, P. Padigi, R. Solanki, y S. Rouvimov, «Growth of multiple WS<sub>2</sub>/SnS layered semiconductor heterojunctions», *Nanoscale*, vol. 8, n.º 4, pp. 2143-2148, 2016.
- [82] Y. Kawano, J. Chantana, y T. Minemoto, «Impact of growth temperature on the properties of SnS film prepared by thermal evaporation and its photovoltaic performance», *Current Applied Physics*, vol. 15, n.º 8, pp. 897-901, 2015.
- [83] P. Sinsersuksakul, J. Heo, W. Noh, A. S. Hock, y R. G. Gordon, «Atomic layer deposition of tin monosulfide thin films», *Advanced Energy Materials*, vol. 1, n.º 6, pp. 1116-1125, 2011.
- [84] J. S. Zhu, X. M. Lu, W. Jiang, W. Tian, M. Zhu, M. S. Zhang, X. B. Chen, X. Liu, y Y. N. Wang, «Optical study on the size effects in BaTiO<sub>3</sub> thin films», *Journal of Applied Physics*, vol. 81, n.º 3, pp. 1392-1395, 1997.
- [85] L. S. Price, I. P. Parkin, A. M. E. Hardy, R. J. H. Clark, T. G. Hibbert, y K. C. Molloy, «Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>) on Glass», *Chemistry of Materials*, vol. 11, n.º 7, pp. 1792-1799, 1999.
- [86] M. Gurubhaskar, N. Thota, M. Raghavender, G. Hema Chandra, P. Prathap, y Y. P. Venkata Subbaiah, «Influence of sulfurization time on two step grown SnS thin films», *Vacuum*, vol. 155, n.º June, pp. 318-324, 2018.
- [87] P. W. Atkins y J. De Paula, *Atkins' Physical chemistry*. Oxford; New York: Oxford University Press, 2010.
- [88] P. W. Peter W. Atkins y Julio. De Paula, *Atkins' Physical chemistry*. Oxford University Press, 2010.
- [89] H. Zhang *et al.*, «Formation mechanism of 2D SnS<sub>2</sub> and SnS by chemical vapor deposition using SnCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>S», *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, n.º 23, pp. 6172-6178, jun. 2018.
- [90] M. Calixto-Rodriguez, H. M. Garcia, M. T. S. Nair, y P. K. Nair, «Antimony Chalcogenide/Lead Selenide Thin Film Solar Cell with 2.5% Conversion Efficiency Prepared by Chemical

- Deposition», *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 2, n.º 4, pp. Q69-Q73, 2013.
- [91] M. Devika *et al.*, «Synthesis and Characterization of Nanocrystalline SnS Films Grown by Thermal Evaporation Technique», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, n.º 2, p. H130, 2008.
- [92] S. Lopez y A. Ortiz, «Spray pyrolysis deposition of  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  thin films», *Semiconductor Science and Technology*, vol. 9, n.º 11, pp. 2130-2133, 1994.
- [93] J. Vidal *et al.*, «Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS», *Applied Physics Letters*, vol. 100, n.º 3, 2012.
- [94] S. Gedi *et al.*, «Ceramics International», vol. 42, n.º April, pp. 19027-19035, 2016.
- [95] R. W. Miles, O. E. Ogah, G. Zoppi, y I. Forbes, «Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices», *Thin Solid Films*, vol. 517, n.º 17, pp. 4702-4705, 2009.
- [96] P. Nair, «Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 52, n.º 3-4, pp. 313-344, 1998.
- [97] N. K. Reddy, «Growth-Temperature Dependent Physical Properties of SnS Nanocrystalline Thin Films», *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 2, n.º 6, pp. P259-P263, 2013.
- [98] C. Gao y H. Shen, «Influence of the deposition parameters on the properties of orthorhombic SnS films by chemical bath deposition», *Thin Solid Films*, vol. 520, n.º 9, pp. 3523-3527, 2012.
- [99] S. A. Bashkurov, V. F. Gremenok, y V. A. Ivanov, «Physical properties of SnS thin films fabricated by hot wall deposition», *Semiconductors*, vol. 45, n.º 6, pp. 749-752, 2011.
- [100] Z. Xu y Y. Chen, «Fabrication of SnS thin films by a novel multilayer-based solid-state reaction method», *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, n.º 3, 2012.
- [101] P. A. Nwofe, K. T. R. Reddy, G. Sreedevi, J. K. Tan, I. Forbes, y R. W. Miles, «Single phase, large grain, p-conductivity-type SnS layers produced using the thermal evaporation method», *Energy Procedia*, vol. 15, n.º 2011, pp. 354-360, 2012.
- [102] S. R. Jain y S. Soundararajan, «The dipole moments and molecular structure of chloral and bromal hydrates», *Tetrahedron*, vol. 20, n.º 6, pp. 1589-1592, 1964.
- [103] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown, y R. J. Saykally, «The water dipole moment in water clusters», *Science*, vol. 275, n.º 5301, pp. 814-817, 1997.
- [104] D. Avellaneda, B. Krishnan, A. C. Rodriguez, T. K. Das Roy, y S. Shaji, «Heat treatments in chemically deposited SnS thin films and their influence in CdS/SnS photovoltaic structures», *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, n.º 8, pp. 5585-5592, 2015.
- [105] C. Yan, J. Huang, K. Sun, S. Johnston, Y. Zhang, H. Sun, A. Pu, M. He, F. Liu, K. Eder, L. Yang, J. M. Cairney, N. J. Ekins-Daukes, Z. Hameri, J. A. Stride, S. Chen, M. A. Green, y X. Hao,

- «Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment», *Nature Energy*, vol. 3, n.º 9, p. 764, 2018.
- [106] L. Sun, R. Haight, P. Sinsermsuksakul, S. Bok Kim, H. H. Park, y R. G. Gordon, «Band alignment of SnS/Zn(O,S) heterojunctions in SnS thin film solar cells», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n.º 18, p. 181904, 2013.
- [107] M. Gunasekaran y M. Ichimura, «Photovoltaic cells based on pulsed electrochemically deposited SnS and photochemically deposited US and Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 774–778, 2007.
- [108] Y. Wang, H. Gong, B. Fan, y G. Hu, «Photovoltaic Behavior of Nanocrystalline SnS/TiO<sub>2</sub>», *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n.º 7, pp. 3256-3259, 2010.
- [109] A. Sanchez Juarez, A. Tiburcio-Silver, y A. Ortiz, «Fabrication of SnS<sub>2</sub>/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition», *Thin Solid Films*, vol. 480-481, pp. 452-456, 2005.
- [110] F. Jiang, H. Shen, W. Wang, y L. Zhang, «Preparation of SnS Film by Sulfurization and SnS/a-Si Heterojunction Solar Cells», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n.º 3, pp. H235-H238, 2012.
- [111] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, y S. Das, «Fabrication of the SnS/ZnO heterojunction for PV applications using electrodeposited ZnO films», *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 24, n.º 2, p. 025024, 2009.
- [112] P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S. B. Kim, J. Heo, L. Sun, H. H. Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi, y R. G. Gordon, «Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer», *Applied Physics Letters*, vol. 102, n.º 5, 2013.
- [113] J. Y. Cho, S. Sinha, M. G. Gang, y J. Heo, «Controlled thickness of a chemical-bath-deposited CdS buffer layer for a SnS thin film solar cell with more than 3% efficiency», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 796, pp. 160-166, 2019.
- [114] J. Vidal, S. Lany, M. Avezac, A. Zakutayev, J. Frances, y J. Tate, «Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS», *Applied Physics Letters*, vol. 100, n.º 3, p. 032104, 2012.
- [115] A. Baray-Calderón, P. Acevedo-Peña, O. A. Castelo-González, C. Martínez-Alonso, M. Sotelo-Lerma, M. C. Arenas-Arrocena, y H. Hu, «Cationic and anionic modification of CdS thin films by surface chemical treatment», *Applied Surface Science*, vol. 475, pp. 676-683, 2019.
- [116] S. H. Demtsu, «Impact of back-contact materials on performance and stability of cadmium sulfide/cadmium telluride solar cells», 2006.
- [117] S. M. Sze, y K. K. Ng «Semiconductor Devices Physics Technology, 2nd Ed Wiley, New York, 2002
- [118] A. Abou Shama y H. M. Zeyada, «Electronic dielectric constants of thermally evaporated SnS thin films», *Optical Materials*, vol. 24, n.º 3, pp. 555-561, 2003.

- [119] M. Neukom, S. Züfle, S. Jenatsch, y B. Ruhstaller, «Opto-electronic characterization of third-generation solar cells», *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 19, n.º PV1, pp. 291-316, 2018.
- [120] W. Wan, Y. Li, X. Ren, Y. Zhao, F. Gao, y H. Zhao, «2D SnO<sub>2</sub> Nanosheets: Synthesis, Characterization, Structures, and Excellent Sensing Performance to Ethylene Glycol», *Nanomaterials*, vol. 8, n.º 2, p. 112, 2018.
- [121] W. Tress, M. Yavari, K. Domanski, P. Yadav, B. Niesen, J. P. C. Baena, A. Hagfeldt, M. Graetzel, «Interpretation and evolution of open-circuit voltage, recombination, ideality factor and subgap defect states during reversible light-soaking and irreversible degradation of perovskite solar cells», *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, n.º 1, pp. 151-165, 2018.
- [122] A. O. Pudov, J. R. Sites, M. A. Contreras, T. Nakada, y H.-W. Schock, «CIGS J–V distortion in the absence of blue photons», *Thin Solid Films*, vol. 480-481, pp. 273-278, 2005.
- [123] P. Blood y J. W. Orton, «The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States», p. 4.



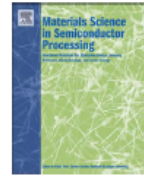
## **ANEXOS**



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/mssp](http://www.elsevier.com/locate/mssp)

## Morphology control in microwave synthesized bismuth sulfide by using different bismuth salts

Evelyn B. Díaz-Cruz<sup>a,\*</sup>, Omar A. Castelo-González<sup>a</sup>, Claudia Martínez-Alonso<sup>b</sup>, Zeuz Montiel-González<sup>c</sup>, M.C. Arenas-Arrocena<sup>d</sup>, Hailin Hu<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Temixco, Morelos 62580, Mexico<sup>b</sup> Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro 76010, Mexico<sup>c</sup> CONACYT-Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Unidad Monterrey, PIIT, Apodaca, Nuevo León 66628, Mexico<sup>d</sup> Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad León, UNAM, León, Guanajuato 37684, Mexico

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Bismuth sulfide  
Nanostructures  
Morphology  
Microwave synthesis  
Reaction kinetics

## ABSTRACT

Bismuth sulfide ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) is a promising semiconductor for optoelectronic applications. In this work we show that different morphologies of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  such as nanofibers, nanorods or nano-hedgehogs, can be obtained by microwave assisted solution synthesis. The morphology of the products largely depends on the bismuth salt sources that manifest different dissociation kinetics. Nanofibers of highly crystalline  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  are formed with the slowly dissociated  $\text{BiCl}_3$ , whereas the morphology of “urchin” type is obtained with highly ionic  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . On the other hand, the size of those nanostructures is mostly determined by the thermodynamic parameters of the synthesis, such as the type of solvents, the solution pH, the reaction temperature and the solution concentration. Total diffuse reflectance spectra of the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products suggest a direct band-gap of 1.3 eV with absorption coefficients as a function of the synthesis process. It demonstrates that the morphology of semiconductor nanostructures of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  can be modified by controlling the reaction kinetics during the nucleation process in microwave synthesis.

## 1. Introduction

The semiconductors of Group V-VI have been extensively studied due to their excellent photoconductivity, photosensitivity and thermoelectric properties, which make them promising candidates as active materials in sensors, infrared spectroscopy, and photovoltaic converters [1–4]. Particularly, low energy band gap bismuth sulfide (1.3 eV) [5–10] has received intense attention for its possible application in photovoltaics [11], energy storage [12], and thermoelectric cooling technologies [9]. Depending on the purpose of the application, the morphology of the semiconductor products is an important factor to be considered. For example, spheres of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  have large specific surface areas that make them good candidates for hydrogen storage [12] or in the DNA detection analysis [10]. On the other hand, nanowires of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  could be well interconnected to form a  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  network that provides high electrical conductivity and a good photovoltaic performance in hybrid solar cells [13].

Nanostructured  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  can be synthesized by thermal decomposition [14–17], high-temperature evaporation method [18], spray pyrolysis [19], microwave heating [20,21], hydrothermal/solvothermal process [22,23], or chemical deposition [24,25]. Many of them use surfactants

such as PVP [9,26,27], EDTA [24], SDS [8], CTAB [8], or SUDEI [10], to control the morphology of the products. The use of surfactants originates undesirable impurities in the final  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products [10]. Among the above mentioned synthesis methods, microwave synthesis is capable to produce nanowires or spheres of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  without the use of any surfactant. Moreover, it is a fast, effective, economical and environmentally friendly method [28].

Without surfactant, the control of the morphology of metal sulfides is an important issue to deal with. During the process of crystal growth, the initial formation of the crystalline seeds (nucleation) depends largely on the reaction kinetics of the metal and sulfur salts in different solvents. The subsequent crystal growth of those seeds determines the final morphology of the products. In this work we demonstrate that the morphology of microwave synthesized surfactant-free  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products can be controlled by using different bismuth salts, and we propose possible mechanisms of the formation of nanofibers or “urchins” in those  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products. Other parameters such as the type of solvent, reaction temperature and solution concentration are also considered as factors that influence the size and amount but not the morphology of the products. Similarly, the reaction time affects the final amount but not the morphology of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized by microwave

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [ebdc@ier.unam.mx](mailto:ebdc@ier.unam.mx) (E.B. Díaz-Cruz), [hzh@ier.unam.mx](mailto:hzh@ier.unam.mx) (H. Hu).<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.042>

Received 31 March 2017; Received in revised form 23 September 2017; Accepted 22 October 2017

Available online 29 November 2017

1369-8001/ © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

heating [29]. Similar results are obtained in our laboratory, and complementary, the stoichiometry and purity of the products can be improved with an optimized reaction time (20 min of reaction time for all our  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  synthesis).

It is important to mention that the type of sulfide sources is another parameter that affects the nucleation process of crystal growth. The use of thioacetamide (TA) as the sulfide source produces agglomerated small spheres with undefined microstructure in the microwave synthesized  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products. It can be attributed to rapid dissociation of TA in comparison with other sulfide sources such as thiourea (TU). This hypothesis is in accordance with the study about the effect of sulfide sources on the morphology of CdS [30]. Considering reported works on the synthesis of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  with different sulfide sources [9,20,29], we choose TU as the sulfide source and study the influence of bismuth sources on the morphology and purity of microwave synthesized  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products.

## 2. Experimental

All reagents were used as received without further purification. Bismuth nitrate pentahydrate ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich) or bismuth chloride ( $\text{BiCl}_3$ , Sigma Aldrich) were used as the sources of bismuth, and thiourea ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ , Fermont) as the source of sulfur. Ethylene glycol (EG), distilled water or dimethyl formamide (DMF) were used as solvents. The solvent volume in all cases was of 50 mL, unless otherwise is mentioned. For  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  synthesis with  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , the concentration of bismuth salt was 0.05 M, and that of thiourea (TU), 0.25 M. In the case of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  synthesis with  $\text{BiCl}_3$ , the concentration of  $\text{BiCl}_3$  was 0.01 M, and the corresponding TU solution, 0.05 M. When water was used as solvent, the dissolution of the bismuth and sulfur salts gave an acidic solution (pH1). By adding a small amount of 1 M KOH into that solution, it became alkaline with pH13. Both of them were used for synthesis of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . All the reaction solutions were set under ultrasound shaking at room temperature for 10 min or until the salts were dissolved completely. Subsequently, the solutions were sealed in Teflon tubes (reactor) of 100 mL, and placed inside the microwave oven (CEM MARS-6) under high speed stirring. The temperature of the oven was set at a point between 100 °C and 170 °C, and the power of the oven at 600 W. The reaction and ramp time remained constant: 20 and 10 min, respectively. After the reaction, black  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products were centrifuged, washed several times with ethanol and dried at room temperature.

The crystalline phases in the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products were analyzed using an X-ray diffractometer (Rigaku DMAX-2200) with  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) radiation in the  $2\theta$  range from 5 to 70°. Scherrer equation was used for the calculation of crystal sizes from XRD patterns, by choosing the Full Width at Half Maximum (FWHM) of the second most intense peak at  $2\theta \approx 28.6^\circ$ , which corresponds to the crystalline plane of (130) and is relatively isolated from the nearby diffraction peaks. The morphology and elemental analysis (EDS) of the products were obtained with a Hitachi S-5500 scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM) using JEOL JEM-1010 and Images of high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) were obtained with a JEOL 2010 FEG operating at 200 kV. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was made using a Thermo Fisher Scientific 250Xi with  $\text{Al-K}\alpha$  radiation. Diffused reflectance spectra of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  powder samples were collected on a UV-VIS-NIR spectrometer Shimadzu UV-3101PC at wavelength range of 250–2500 nm with the scanning rate of  $20 \text{ nm s}^{-1}$ .

## 3. Results and discussion

### 3.1. Nanofibers from $\text{BiCl}_3$ salt

When  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  is synthesized with  $\text{BiCl}_3$  salt in ethylene glycol (EG), SEM images in Fig. 1 show the formation of nanofibers for all

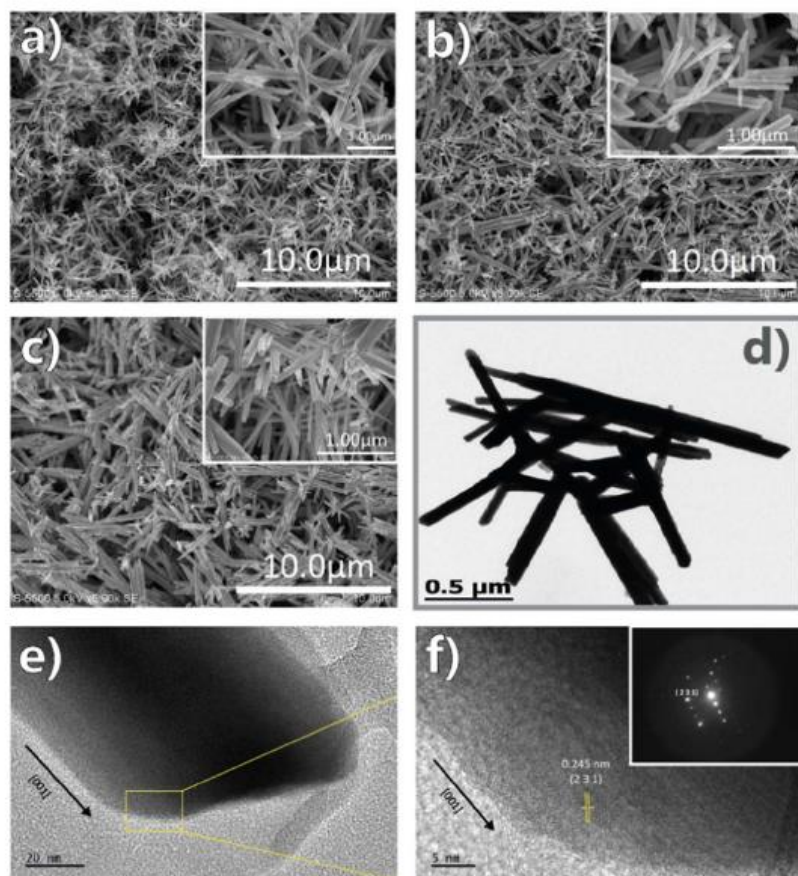
temperatures. The effect of the reaction temperature is observed on the size of the fibers: the sample synthesized at 100 °C (Fig. 1a) shows diameters between 46 and 78 nm and lengths from 1.2 to 2.0  $\mu\text{m}$ , the one synthesized at 140 °C (Fig. 1b) had diameters between 40 and 105 nm and lengths from 1.2 to 4.4  $\mu\text{m}$ , and the sample obtained at 170 °C (Fig. 1c) exhibited fibers of diameters between 30 nm and 430 nm and the lengths from 1.4 to 5.9  $\mu\text{m}$ . The TEM image of the 170 °C sample shown in Fig. 1d confirms the nanofiber morphology of those  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products. Fig. 1e displays a HRTEM image of the end of an individual  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanofiber. Its magnification in Fig. 1f shows the fringe of 0.245 nm, which assigns well with the spacing of (231) lattice plane of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  orthorhombic phase. The diffraction spots of the corresponding SAED pattern of (Inset in Fig. 1f) can be indexed as the (231) lattice plane of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , and the angle of  $36.7^\circ$  between (231) plane and [001] direction matches well with theoretical value.

X-ray diffractograms of the above three samples (Fig. 2) indicate that the main crystalline phase is the orthorhombic  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (bismuthinite, JCPDS file 17-0320). The sample prepared at 100 °C has a crystal size of 18.6 nm, and contains bismuth oxychloride ( $\text{BiOCl}$ ) as an additional impurity. This is in agreement with what had been observed in Ref. [31], probably due to the incompleteness of the reaction at such low temperature. EDS analysis of the three  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products (Table 1) confirms that effectively larger amount of elemental oxygen and chloride are found in the 100 °C sample in comparison to the 140 and 170 °C ones. Additionally, the crystal size increases with the reaction temperature (Table 1): from 33.9 nm at 140 °C to 38.3 nm at 170 °C. The crystal size in the last two cases approaches the lower limit of fiber diameters, which indicates that some parts of the fibers are formed by single crystals, as suggested by HRTEM images in Fig. 1. The same is also observed for  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanowires obtained by hydrothermal methods [13]. Our research results show that nanofibers of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  can be achieved with the microwave method, which is faster and more efficient than the hydrothermal one.

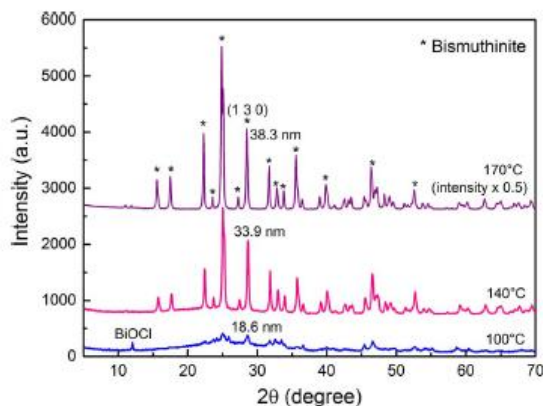
The solvent is a dielectric medium that not only dissolves the salts, but also absorbs the microwave radiation and generates heat in the reactors. The parameter that describes the heating capacity of the solvent in a microwave reaction is the loss tangent. The loss tangent of a dielectric material (water, EG or DMF) is defined as  $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ , where  $\epsilon''$  is the imaginary permittivity and  $\epsilon'$ , the real permittivity (dielectric constant) of the material. According to its value, a dielectric material can be classified as a high ( $\tan\delta > 0.5$ ), medium ( $0.1 < \tan\delta < 0.5$ ), or low ( $\tan\delta < 0.1$ ) microwave absorbent material [32–34]. EG has a high  $\tan\delta$  value (1.350) and DMF, medium (0.161) [32]. Under the same synthesis conditions DMF absorbs less microwave radiation and generates less heat (or originates lower local temperature) inside the reactor than EG.

Therefore, if we change the type of solvent, the morphology of the final product is slightly modified by using the same sources of bismuth and sulfur. It is observed that the reaction kinetics of  $\text{BiCl}_3$  in DMF is slower than in EG, probably due to larger tangent loss of EG (1.35) than that of DMF (0.16) [32]. With DMF as solvent, no precipitate is formed at 100 °C. As the reaction temperature increases to 140 °C, a very small amount of suspended particles are appeared to enable only the analysis of SEM (Fig. 3). In this case, thicker and shorter bars are observed in comparison with the same product obtained in EG, between 70 and 200 nm in diameter and from 0.7 to 2.0  $\mu\text{m}$  in length.

When water is used as solvent, both at pH1 and pH13, no product was formed at 100 °C by using  $\text{BiCl}_3$  as the bismuth source. As the synthesis temperatures is set at 140 °C, the EDS analysis reveals a large amount of oxygen and chloride and an extremely low Bi:S ratios in the final products, 1:0.06 or 1:0.13 (Table 1), suggesting that there is no bismuth sulfide formed in them. Apparently,  $\text{Bi}^{3+}$  cations reacted predominately with oxygen (and chloride) than with the sulfide ions, impeding the formation of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in aqueous solutions. Also, the products prepared at higher temperatures show morphology of leaflets instead of fibers or rods.



**Fig. 1.** SEM micrographs of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanofibers synthesized with  $\text{BiCl}_3$  in EG solvent at different reaction temperatures: (a) 100 °C, (b) 140 °C and (c) 170 °C. (d) TEM image and (e) and (f) HRTEM images of the sample obtained at 170 °C. Insets are detailed magnifications of the surface structures. The molar concentrations of Bi and S sources are 0.01 M and 0.05 M, respectively, for all cases.



**Fig. 2.** X-ray powder diffractograms of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  synthesized with  $\text{BiCl}_3$  salt in EG solvent at different temperatures: 100, 140 and 170 °C.

Comparing the three solvents, it is concluded that EG is an adequate solvent for synthesis of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  at reaction temperatures of 140–170 °C by using  $\text{BiCl}_3$  as a bismuth source.

### 3.2. Hedgehogs from $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ salt

When bismuth nitrate is used as the bismuth source,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  can be obtained in any of the three solvents. However, the products show morphologies different than those synthesized with  $\text{BiCl}_3$ .

#### 3.2.1. With EG or DMF as solvent

**Fig. 4** shows SEM images of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized at 100 and 170 °C, with a solution concentration of Bi: S = 0.05: 0.25 M and using EG as the solvent. Multiple "hedgehogs" structures are observed instead of separate fibers. We observe that washing in an ultrasonic bath is unable to detach those "spines" from the nuclei of the products. The effect of the reaction temperature is observed again on the diameters of the "spines" of the hedgehogs, and does not change the morphology of the products. The sample synthesized at 100 °C exhibits mono-dispersed hedgehogs of 2.0–3.26 μm in diameter. And these contain very thin "spines" with diameter in the range of 26–54 nm that make them look like spherical sponges. At 170 °C, hedgehogs or flowers are formed with diameter of 1.54–3.18 μm, and their thick "spines" are of diameter of 38–112 nm. Similarly to those  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products obtained from  $\text{BiCl}_3$ , higher reaction temperature reduces the impurities in the final products according to the EDS results. **Table 2** summarizes the size and composition information of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  samples obtained with  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  as the bismuth source.

XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products obtained with  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  in EG or in DMF (not shown here) indicate that they have the same crystalline phase of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  as those synthesized with  $\text{BiCl}_3$  (**Fig. 2**), but with a smaller crystal size of 16 nm and 24.7 nm for the 100 °C and 170 °C samples, respectively. However, if we compare the final product weights of samples 1 and 2 in **Table 1** with those of samples 8 and 9 in **Table 2**, it is evident that the reaction rate is significantly higher with bismuth nitrate than with bismuth chloride. It is reasonable to correlate a faster crystal growth with smaller crystal sizes and larger amount of precipitates, as in the cases of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  synthesis with bismuth nitrate.

On the other hand, the same hedgehogs morphology is observed in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized with  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  as bismuth source when DMF

**Table 1**

Sizes and compositions of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized with  $\text{BiCl}_3$  and thiourea (TU) as bismuth and sulfur sources, respectively. The Molar concentration of  $\text{BiCl}_3$ :TU in solution was 0.01:0.05. The solution volume: 50 mL.

Sample no.	Solvent	Temp (°C)	Weight (mg)	SEM			EDS (atomic)			Crystal size (nm)
				Morphology	Length ( $\mu\text{m}$ )	Diameter (nm)	Bi:S ratio	O (%)	Cl (%)	
1 (Fig. 1a)	EG	100	11.7	Fibers	1.2–2.0	46–78	1:0.98	13.29	3.80	18.6
2 (Fig. 1b)	EG	140	55.1	Fibers	1.2–4.4	40–105	1:0.96	6.63	1.16	33.9
3 (Fig. 1c)	EG	170	80.6	Fibers	1.4–5.91	30–430	1:0.94	9.48	0.56	38.3
4	DMF	100	None	–	–	–	1:0.09	24.8	19.35	–
5 (Fig. 3)	DMF	140	Very little	Rods	0.7–2.0	70–200	1:0.94	13.42	2.78	–
6	$\text{H}_2\text{O}(\text{pH}1)$	140	108.1	Leaflets	–	–	1:0.06	31.12	18.42	–
7	$\text{H}_2\text{O}(\text{pH}13)$	140	97.4	Leaflets	–	–	1:0.13	23.24	15.56	–

is used as solvent (Fig. 5a). At a low reaction temperature (100 °C), the effect of the solvent is reflected in the size of the flowers or hedgehogs as well as in the thickness of the bars or spines. Since DMF is a solvent that has lower tangent loss than EG [32], DMF delivers less heat during the microwave heating, leading to a lower local temperature in comparison with EG. As a result, the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sample synthesized in DMF at a low reaction temperature (100 °C) (sample 10 in Table 2) has less final product weight and thinner and longer “spines” than that obtained in EG (Sample 8 in Table 2). When the reaction temperature is higher (140 °C), both solvents give a similar weight, although the differences on lengths and diameters of the spines remained, as can be observed in samples 9 and 11 in Table 2.

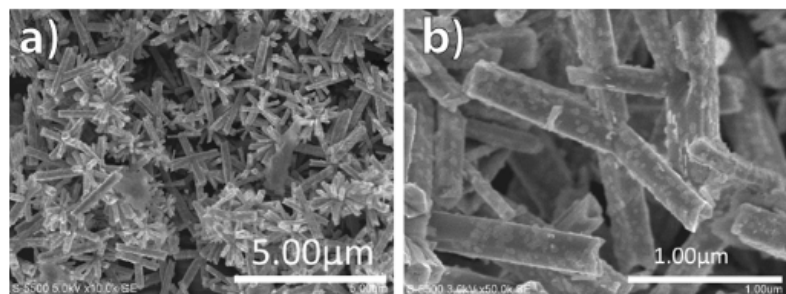
Another parameter that can influence the diameter of the spines on the hedgehogs is the concentration of the solution. Reaction solutions with different concentrations of bismuth and sulfur are prepared: one with more content of Bi and S (0.05 M of bismuth nitrate and 0.25 M of TU), and another with 10% of the previous one (0.005 M of bismuth nitrate and 0.025 M of TU). In both cases the molar ratio of Bi:S (1:5), the reaction temperature (100 °C) and the solvent type (DMF) are unchanged. The solution with higher concentration (sample 10 in Table 2) produces sponges with significantly long and thin bars: 3.6–4.8  $\mu\text{m}$  long and 13–40 nm of diameters (Fig. 5a). However, the sample prepared from the diluted solution (sample 12 in Table 2) shows flower morphology with short and thick spines: 1.4–2.5  $\mu\text{m}$  in length and 26–54 nm in diameters (Fig. 5b). It is observed that a lower concentration of Bi and S promotes the growth of “spines” in the original sponges. Both samples show the orthorhombic phase  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , and a slightly larger crystal size (17.6 nm vs. 16.4 nm) was formed in the lower concentration sample. Furthermore, the Bi:S atomic ratio is similar in both cases, but there are lower percentages of N and O, 6.55% and 5.6%, respectively, for the solution of lower concentration of the reactants. Diluted solution promotes the formation of larger crystals and purer products. Finally, TEM image of the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  product synthesized at 140 °C (Fig. 5c) shows a similar morphology of the same group of samples. Fig. 5d displays a HRTEM image of the end of an individual  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nano-bar from the flower (Fig. 5c). The corresponding magnification in Fig. 5e shows fringes of 0.199 nm and 0.560 nm, which assign well with the spacing of (002) and (020) lattice planes, respectively, of

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  orthorhombic phase. The diffraction spots of the corresponding SAED pattern (Fig. 5f) can be indexed as the (020) and (002) lattice planes of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . The angle between (020) and (002) planes is about 90°, which matches well with theoretical value, indicating a c-axis direction growth of the nano-bars. The HRTEM and SAED results reveal that the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  spherical hier architectures were constructed by single crystal nano-bars growing along [001] direction.

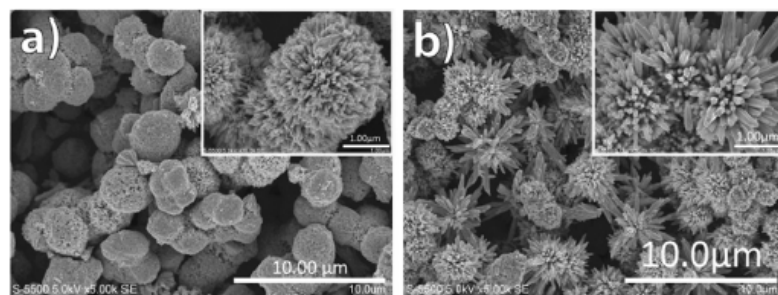
### 3.2.2. With water as solvent

When water is used as solvent, the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  product can be formed with the bismuth nitrate salt at temperatures as low as 100 °C. However, lower reaction temperatures (from 100 to 140 °C) induce a large amount of impurities in the final products, and as a result, the synthesis temperature is chosen at 170 °C. Furthermore, the pH value of reaction solution is an important parameter to be considered because the hydrolysis of thiourea is different in acidic or basic media [35]. Fig. 6 exhibits the morphology of two  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized at two extreme pH values: (a) pH = 1 (sample 13 of Table 2) and (b) pH = 13 (Sample 14 in Table 2). As can be seen, at acidic medium flowers are formed with spines diameters of 97–270 nm, similar to the samples obtained from EG (Fig. 4) and DMF (Fig. 5). The average crystal size in this case is approximately 32 nm. From the basic solution, however, separated nanorods are formed with diameters of 35–120 nm and lengths of 130–500 nm. The average crystal size is of 40.5 nm in this case. EDS results indicate that the ratio of Bi:S is similar in both cases, around 1:1, although the acidic  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  samples contain a higher percentage of oxygen compared to the basic ones. Apparently higher values of pH produced more crystalline and purer  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  with morphology of nanorods. In literature, the easy hydrolysis of thiourea in basic solution favors the thin film deposition of metal sulfides [36]. The phenomena of complex formation between metal ions and  $\text{OH}^-$  ions are observed in alkaline medium, and those complexes release in a controlled way the metal ions in the initial stage of the metal sulfide formation [37]. Therefore, the observed larger crystals of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  grown in basic solution (sample 14 in Table 2) can be explained based on a slower kinetics of crystal growth.

It is concluded that all the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized with bismuth nitrate, except for alkaline solution, exhibit morphology of hedgehogs



**Fig. 3.** (a) SEM images of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanorods synthesized with  $\text{BiCl}_3$  and TU in DMF solvent at 140 °C, and (b) the corresponding enlarged view of the sample. The molar concentrations of  $\text{BiCl}_3$  and TU are 0.01 M and 0.05 M, respectively.



**Fig. 4.** SEM micrographs of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized with bismuth nitrate in EG at: (a) 100 °C and (b) 170 °C. Insets magnifications show the features of surface topography in more detail. The molar concentration used for bismuth and sulfur sources are 0.05 M and 0.25 M, respectively.

or urchins. The type of solvents influences the diameters of the spines: the solvent with a lower tangent loss (DMF) leads to a slower crystal growth process, which favors the formation of thinner and longer spines in hedgehogs of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Fig. 7 summarizes an increasing linear relation between the tangent loss of the solvent and the diameter of the spines of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products.

### 3.3. Difference in reaction kinetics between two bismuth sources

XPS analysis is performed to identify the oxidation states of Bi element in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products to analyze the effect of the bismuth source on the composition of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products. The survey spectra of all the analyzed samples exhibit elements of sulfur and bismuth, in addition to oxygen and carbon. The presence of carbon can be related to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  absorbed from the environment during the handling of the samples [38], and the carbon bonding energy (C 1s) is used as a reference to standardize the bonding energies of other elements and minimize the deviation by the charging phenomenon.

Fig. 8 shows the high resolution XPS spectra of bismuth element in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized in EG at 100 °C with (a)  $\text{BiCl}_3$  (sample 1 in Table 1) and (b)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (sample 8 in Table 2). The highest intensity peaks in the figure are found at 158.3 and 163.7 eV, corresponding to the spin-orbit doublet of Bi  $4f_{7/2}$  and Bi  $4f_{5/2}$ , respectively, of bismuth sulfide [38–40]. In addition, the presence of shoulders at higher energies of the doublet, 159.5 and 164.8 eV, are associated to the Bi-O bonds. The intensities of these shoulders are considerably higher for the  $\text{BiCl}_3$  sample than for the  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  one, suggesting a higher content of Bi-O bond in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products obtained from  $\text{BiCl}_3$ . As the reaction temperature increases, the intensities of the shoulders reduce for both types of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products. The shoulders eventually disappear as the reaction temperature increases to 170 °C (not shown here), in accordance with the results of XRD (Fig. 2). In fact, the formation of Bi-O should be a consequence of the Interaction of  $\text{BiCl}_3$  with the environment at the surface of the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products [41], since the reaction solutions do not provide a viable oxygen source. Finally, Fig. 8 also shows weak signals of sulfur element, S  $2p_{3/2}$  at 161.1 eV and S  $2p_{1/2}$  at 162.2 eV.

Considering the results from SEM, TEM, EDS, XRD and XPS, we

propose that dissociation of bismuth nitrate is faster than that of bismuth chloride because nitrate ion ( $\text{NO}_3^-$ ) is more stable than chloride ion ( $\text{Cl}^-$ ), which is attributed to the resonant structure the former presents (Fig. 9a). Namely, a delocalization of the electrons occurred in the whole  $\text{NO}_3^-$  molecule due to the overlap of the p-orbitals, which form a 90° angle with the molecular plane (Fig. 9b). As a result, the loose association of nitrate ions with bismuth cations leads to easy dissociation of bismuth nitrate in solvents. In the early reaction stage (nucleation process), the rapid dissociation of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  produces sufficient metal ions in the solutions, available to form the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  compound with the sulfur ion. As a result,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  crystals are quickly formed throughout the reaction solution, and their random collisions lead to the formation of polycrystalline nuclei (or seeds) of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . The subsequent crystal growth is carried out along the different crystalline planes at the outer surface of the nuclei to produce orthorhombic “spines” on the nuclei. In literature, the fast kinetics of nitrate salts is also observed during the deposition of thin films of metal sulfides [37,42–44].

In the case of  $\text{BiCl}_3$ , the slow dissociation of  $\text{BiCl}_3$  provides a lower concentration of the metal ions, and, as a result, less amount of nanometric crystals during the nucleation process. The lower probability of collisions between these crystals let them grow slowly and separately into orthorhombic fibers with diameters of about the single crystal size. At the same time, a slower consumption of metal ion also causes a longer exposition of those and the formation of oxides at the surface of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products. As suggested in literature, few free  $\text{Bi}^{3+}$  ions are generated from  $\text{BiCl}_3$  due to the hydrolysis of  $\text{BiCl}_3$  to  $\text{BiOCl}$  in the initial reaction stage in DMF [29]. The results of this work support such hypothesis, which is independent of the type of solvent. Table 3 summarizes the possible schemes of nucleation and crystal growth of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products from two different bismuth sources.

### 3.4. Optical properties of $\text{Bi}_2\text{S}_3$ products

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  products can be used as active materials in optoelectronic devices, for which optical properties of the compounds are one of the important material characteristics to be analyzed as a function of the synthesis process. Fig. 10 shows the Tauc plots with Kubelka-Munk

**Table 2**

Sizes and composition of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized with  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  and thiourea (TU) as bismuth and sulfur sources, respectively. The Molar concentration of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ :TU in solution was 0.05:0.25, unless mentioned otherwise. The solution volume: 50 mL.

Sample no.	Solvent	Temp (°C)	Weight (mg)	SEM			EDS (atomic)			Crystal size (nm)
				Morphology	Length (μm)	Diameter (nm)	Bi:S ratio	O (%)	N (%)	
8 (Fig. 4a,c)	EG	100	399	Hedgehog	2.0–3.3	26–54	1:1.16	8.47	12.08	16.0
9 (Fig. 4b,d)	EG	170	616	Hedgehog	1.5–3.2	38–112	1:1.43	1.64	0	24.7
10 (Fig. 5a,c)	DMF	100	178	Hedgehog	3.6–4.8	13–40	1:0.94	12.84	10.34	16.4
11	DMF	170	648	Hedgehog	2.8–5.0	21–64	1:1.14	11.48	14.11	–
12 (Fig. 5b,d) <sup>a</sup>	DMF	100	29	Flowers	1.4–2.5	26–54	1:0.91	5.69	6.55	17.6
13 (Fig. 6a)	$\text{H}_2\text{O}$ (ph1)	170	594	Flowers	–	97–270	1:0.98	20.39	9.41	32.0
14 (Fig. 6b,c)	$\text{H}_2\text{O}$ (ph13)	170	498	Rods	0.13–0.50	35–120	1:0.95	9.95	11.65	40.5

<sup>a</sup> Molar concentration of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ :TU in solution: 0.005:0.025.

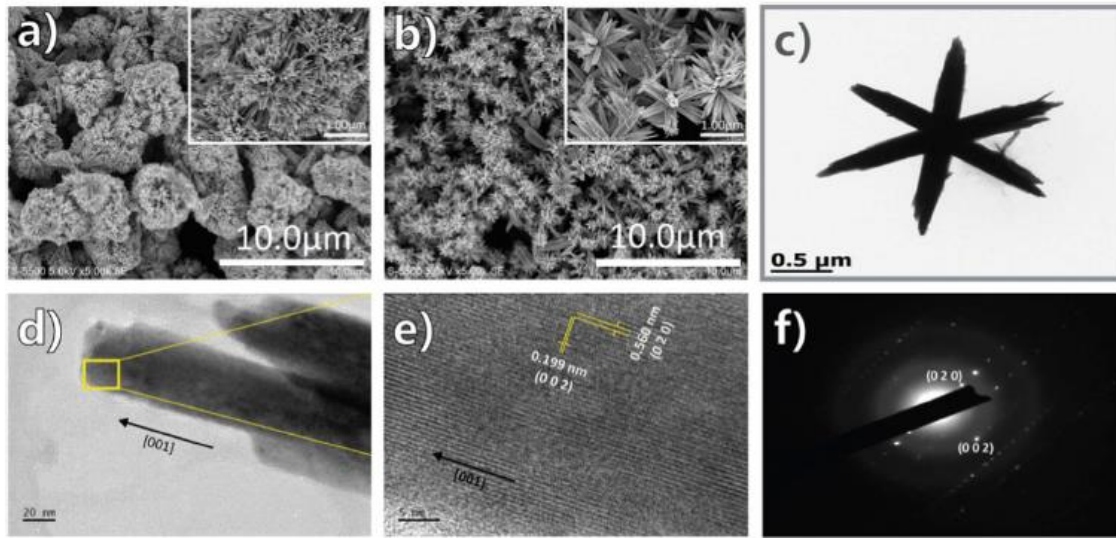


Fig. 5. SEM micrographs of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products obtained with  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  in DMF solvent using different molar concentrations of Bi and S sources: (a) 0.05 M and 0.25 M; and (b) 0.005 M and 0.025 M, respectively, both at reaction temperature of 100 °C. (c) TEM image, (d) and (e) HRTEM images of the sample synthesized at 140 °C with molar concentrations of Bi and S sources equal to 0.05 M and 0.25 M, respectively and (f) SAED pattern of the sample.

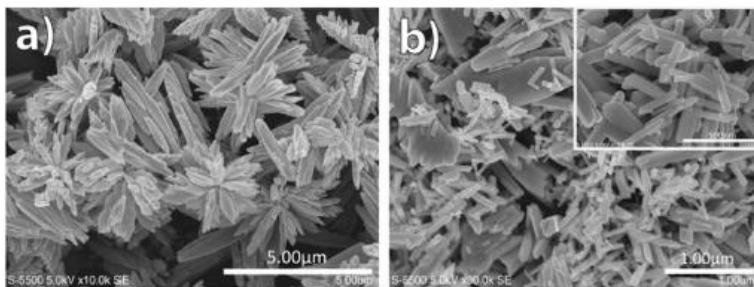


Fig. 6. SEM micrographs of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products obtained in water with (a) pH = 1 and (b) pH = 13. The reaction temperature is 170 °C whereas the molar concentrations of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  and TU are 0.01 M and 0.05 M, respectively.

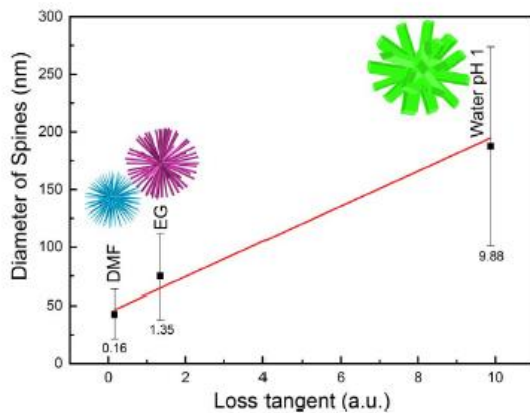


Fig. 7. Diameters of the spines on hedgehog morphology of the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized at 170 °C with bismuth nitrate in three different solvents: DMF (sample 11 in Table 2), EG (sample 9 in Table 2) and acidic aqueous solution (sample 13 in Table 2).

relation,  $F(R) = (1-R)^2/2R$ , where R is the total diffuse reflectance of representative  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  samples and  $F(R)$  is the ratio of the absorption and scattering coefficients of the sample. It is observed that all the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized from  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  showed a clear absorption edge, or band-gap of around 1.3 eV, the reported value for crystalline bismuth sulfide. The absorption coefficients of the products at the photon energy range higher than the band gap varied with the synthesis conditions

and none clear correlation is observed; the sample synthesized in DMF shows the highest absorption coefficient, followed by that in EG, water at pH13 and water at pH1. It seems that the absorption coefficients are not affected by temperature or solution concentration.

For  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  samples synthesized from  $\text{BiCl}_3$ , the optical band gap can also be considered as 1.3 eV, as the coefficient values suffer a significant drop at that photon energy. However, the absorption curves are extended inside the band gap of the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  compound, leading to the suggestion that deep impurity states should exist in those samples. From EDS and XPS analysis we can deduce that bismuth oxide species at the surface of those  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products should be the origin of those impurity states.

It is worth to mention that from optoelectronic application point of view, other physical properties/characteristics of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products should be also analyzed as functions of synthesis conditions. For example, the photochemical stability of the products in heterojunction devices, the charge carrier mobility in the materials, the positions of HOMO and LUMO levels in the products, etc., are parameters that influence the device performance. They should be further research topics on microwave synthesized metal sulfides.

#### 4. Conclusions

We conclude that the rapid dissociation of bismuth nitrate in three solvents: water, DMF and EG, induces a fast creation of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  crystallites, which after collision becomes nuclei with randomly oriented orthorhombic crystals. The subsequent crystal growth along the surface of

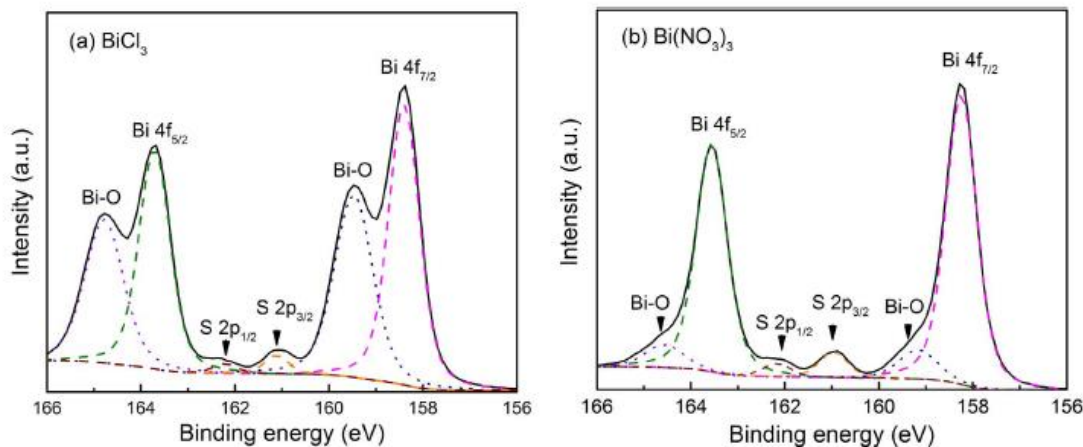


Fig. 8. XPS spectra at bismuth zone of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized at  $100^\circ\text{C}$  in EG from (a)  $\text{BiCl}_3$  (sample 1 in Table 1) and (b)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (sample 8 in Table 2).

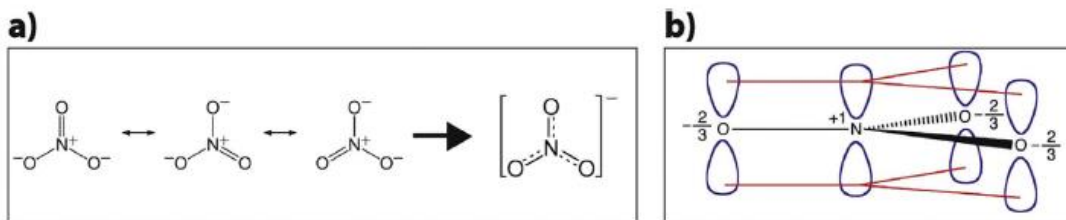


Fig. 9. (a) Scheme of the resonant structures and (b) Overlap scheme of p-orbitals in nitrate ion ( $\text{NO}_3^-$ ).

Table 3

Schemes of possible routes for the formation of different morphologies in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products synthesized with different bismuth salts.

Bismuth source	Kinetics	Nucleation and crystal growth
$\text{BiCl}_3$	Slow	
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	Fast	

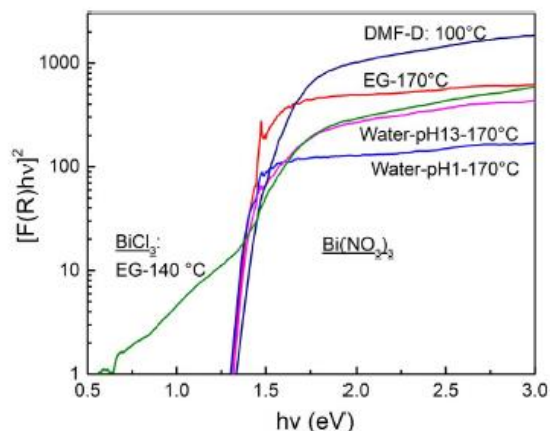


Fig. 10. Semi-logarithmic Tauc Plots using Kubelka-Munk relation  $F(R)$  instead of absorption coefficient,  $(F(R) hv)^2$  vs. photon energy ( $hv$ ), of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  samples prepared under different synthesis conditions.

those polycrystalline nuclei results in “spines” or nanorods, with lengths of about  $1\text{--}5\ \mu\text{m}$  and diameters of about  $50\text{--}200\ \text{nm}$ , giving spherical “urchin” morphology of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products with a typical band-gap of  $1.3\ \text{eV}$ . Those spines are single crystal nano-bars growing along  $[001]$  direction. On the other hand, the dissociation of bismuth chloride is kinetically slow and the formation of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  is only possible in EG. In this case, the formation of separated orthorhombic crystallites of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  occurs during the nucleation process, and the subsequent crystal growth of those individual crystallites leads to the formation of crystalline  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fibers of diameters of  $30\text{--}430\ \text{nm}$  and lengths of  $1.4\text{--}5.9\ \mu\text{m}$ . The drawback of the slow kinetic process is the formation of an impure phase (bismuth oxide-chloride) at the surface of the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  products. Further purification of the products is necessary for application purposes. The results reported here can help to achieve a variety of morphology of other metal sulfides or oxides by selecting metal sources of different reaction kinetics and adequate thermodynamic parameters in microwave synthesis.



## Acknowledgements

The authors thank Rogelio Morán-Elvira, María Luisa Ramón-García, Gildardo Casarrubias-Segura, Eulises Regalado Perez, Dulce Kristal Becerra Paniagua (IER-UNAM), M.C. Gerardo Silva (CIMAV-Monterrey), Lourdes Palma (INB-UNAM) and José Santos Cruz (UAQ-Queretaro) for technical supports. Financial supports from PAPIIT-UNAM (IN106416), CONACyT SENER-CeMIE-Sol (2013-02, no. 27) and CONACyT-SENER-Sustentabilidad No. 245754 are acknowledged. EBDC, OACG and CMA thank CONACyT for the graduate/postdoctoral scholarships.

## References

- D. Arivuoli, F.D. Gnanam, P. Ramasamy, Growth and microhardness studies of chalcogenides of arsenic, antimony and bismuth, *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988) 711–713, <http://dx.doi.org/10.1007/BF00722076>.
- L. Huang, P.K. Nair, M.T.S. Nair, Chemical deposition of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films on glass substrates pretreated with organosilanes, *Thin Solid Films* 268 (1995) 49–56, [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06685-3](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)06685-3).
- J. Jiang, S.H. Yu, W.T. Yao, H. Ge, G.Z. Zhang, Morphogenesis and crystallization of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanostructures by an ionic liquid-assisted templating route: synthesis, formation mechanism, and properties, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6094–6100.
- M.E. Rincón, R. Suarez, P.K. Nair, Kinetics of electrical conductivity enhancement in bismuth sulphide thin films. Part II: optoelectronic properties (film) and phase transformations (powder) under oxygen annealing, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 1947–1955, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00073-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00073-X).
- L. Tian, H.Y. Tan, J.J. Vittal, Morphology-controlled synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanomaterials via single- and multiple-source approaches, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 734–738, <http://dx.doi.org/10.1021/cg070594i>.
- Q. Han, J. Chen, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Preparation of uniform Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods using xanthate complexes of bismuth (III), *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14072–14077, <http://dx.doi.org/10.1021/jp0742766>.
- T. Thongtem, C. Pilapong, J. Kavinchan, A. Phuruangrath, S. Thongtem, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods in flower-shaped bundles, *J. Alloy. Compd.* 500 (2010) 195–199, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.240>.
- Y. Jiang, Y.J. Zhu, Z.L. Xu, Rapid synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanocrystals with different morphologies by microwave heating, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2294–2298, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.127>.
- T. Thongtem, A. Phuruangrath, S. Wannapop, S. Thongtem, Characterization of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> with different morphologies synthesized using microwave radiation, *Mater. Lett.* 64 (2010) 122–124, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2009.10.006>.
- X. Zhou, H. Shi, B. Zhang, X. Fu, K. Jiao, Facile synthesis and electrochemical application of surface-modified Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> urchin-like nano-spheres at room temperature, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3201–3204, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.02.019>.
- B. Xue, T. Sun, F. Mao, J. Xie, Gelatin-assisted green synthesis of bismuth sulfide nanorods under microwave irradiation, *Mater. Lett.* 122 (2014) 106–109, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.013>.
- R. Jin, G. Li, Y. Xu, J. Liu, G. Chen, Uniform Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods-assembled hollow spheres with excellent electrochemical hydrogen storage abilities, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 356–365, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.007>.
- L. Whittaker-Brooks, J. Gao, A.K. Hailey, C.R. Thomas, N. Yao, Y.L. Loo, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanowire networks as electron acceptor layers in solution-processed hybrid solar cells, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 2686–2692, <http://dx.doi.org/10.1039/C4TC02534B>.
- M.W. Shao, M.S. Mo, Y. Cui, G. Chen, Y.T. Qian, The effect of agitation states on hydrothermal synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods, *J. Cryst. Growth* 233 (2001) 799–802, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01649-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01649-9).
- D.B. Wang, M.W. Shao, D. Yu, W. Yu, Y. Qian, Growth of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> skeleton crystals with three-dimensional network morphologies, *J. Cryst. Growth* 254 (2003) 487–491, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01206-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01206-5).
- G. Shen, D. Chen, K.B. Tang, F. Li, Y. Qian, Large-scale synthesis of uniform urchin-like patterns of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods through a rapid polyol process, *Chem. Phys. Lett.* 370 (2003) 334–337, [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00131-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00131-3).
- P. Boudjouk, M.P. Remington Jr., D.G. Grier, B.R. Jarabek, G.J. McCarthy, Tris (benzylthiolato)bismuth efficient precursor to phase-pure polycrystalline Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3538–3541, <http://dx.doi.org/10.1021/ic971463h>.
- N.S. Yesugade, C.D. Lokhande, C.H. Bhosale, Structural and optical properties of electrodeposited Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films, *Thin Solid Films* 263 (1995) 145–149, [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06577-6](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)06577-6).
- S.Y. Wang, Y.W. Du, Preparation of nanocrystalline bismuth sulfide thin films by asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis technique, *J. Cryst. Growth* 236 (2002) 627–634, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)00846-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(02)00846-1).
- X.H. Liao, H. Wang, J.J. Zhu, H.Y. Chen, Preparation of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods by microwave irradiation, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 2339–2346, [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00734-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00734-6).
- Y. Jiang, Y. Zhu, Z. Xu, Rapid synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanocrystals with different morphologies by microwave heating, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2294–2298, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.127>.
- D.B. Wang, M.W. Shao, D.B. Yu, G.P. Li, Y.T. Qian, Polyol-mediated preparation of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods, *J. Cryst. Growth* 243 (2002) 331–335, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01556-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01556-7).
- S.H. Yu, J. Yang, Y.S. Wu, Z.H. Han, Y. Xie, Y.T. Qian, Hydrothermal preparation and characterization of rod-like ultrafine powders of bismuth sulfide, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 1661–1666, [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00161-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00161-5).
- J.D. Desai, C.D. Lokhande, Nonaqueous chemical bath deposition of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films, *Mater. Chem. Phys.* 34 (1993) 313–316, [http://dx.doi.org/10.1016/0254-0584\(93\)90054-P](http://dx.doi.org/10.1016/0254-0584(93)90054-P).
- R.S. Mane, C.D. Lokhande, Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 1–31, [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00217-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00217-0).
- R. He, X. Qian, J. Yin, Z. Zhu, Preparation of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanowhiskers and their morphologies, *J. Cryst. Growth* 252 (2003) 505–510, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)00968-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(03)00968-0).
- J. Lu, Q. Han, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Microwave-assisted synthesis and characterization of 3D flower-like Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> superstructures, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2883–2886, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.01.071>.
- W.X. Tu, H.F. Liu, Continuous synthesis of colloidal metal nanoclusters by microwave irradiation, *Chem. Mater.* 12 (2000) 564, <http://dx.doi.org/10.1021/cm990637l>.
- J. Wu, F. Qin, G. Cheng, H. Li, J. Zhang, Y. Xie, H.J. Yang, Z. Lu, X. Yu, R. Chen, Large-scale synthesis of bismuth sulfide nanorods by microwave irradiation, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 2116–2126, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.160>.
- C. Martínez-Alonso, C.A. Rodríguez-Castañeda, P. Moreno-Romero, C.S. Coria-Monroy, H. Hu, Cadmium sulfide nanoparticles synthesized by microwave heating for hybrid solar cell applications, *Int. J. Photoenergy* (2014), <http://dx.doi.org/10.1155/2014/453747> (Artic. ID 453747, 11 Pages).
- Z. Quan, J. Yang, P. Yang, Z. Wang, C. Li, J. Lin, Facile synthesis and characterization of single crystalline Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> with various morphologies, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 200–207, <http://dx.doi.org/10.1021/cg060898p>.
- C. Martínez-Alonso, E.U. Olivios-Peralta, M. Sotelo-Lerma, R.Y. Sato-Berrú, S.A. Mayen-Hernandez, H. Hu, Purity and crystallinity of microwave synthesized amorphous sulfide microrods, *Mater. Chem. Phys.* 186 (2017) 390–398, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.010>.
- P. Lidstrom, J. Tierne, B. Wathey, J. Westmana, Microwave assisted organic synthesis-a review, *Tetrahedron* 57 (45) (2001), [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00906-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00906-1).
- C. Cuevas, L. Paloma, H.B. Efrén, Use of microwaves in the pharmaceutical industry, *Rev. Mex. Cienc. Farm* 42 (4) (2011).
- P.C. Rieke, S.B. Bentjen, Deposition of cadmium sulfide films by decomposition of thiourea in basic solutions, *Chem. Mater.* 5 (1993) 43–53, <http://dx.doi.org/10.1021/cm00025a012>.
- P. Bombicz, I. Mutikainen, M. Krunks, T. Leskela, J. Madarasz, L. Niinistö, Synthesis, vibrational spectra and X-ray structures of copper(I) thiourea complexes, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 513–525, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2003.08.019>.
- R. Ortega-Borges, D. Lincol, Mechanism of chemical bath deposition of cadmium sulfide thin films in the ammonia-thiourea system: in-situ kinetic study and modelization, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3464–3473, <http://dx.doi.org/10.1149/1.2221111>.
- Y. Wang, J. Chen, L. Jiang, K. Sun, F. Liu, Y.L. Wang, Photoelectrochemical properties of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *J. Alloy. Compd.* 686 (2016) 684–692, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.065>.
- W. Xu, J. Fang, Y. Chen, S. Lu, G. Zhou, X. Zhu, Z. Fang, Novel heterostructured Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with highly visible light photocatalytic activity for the removal of rhodamine B, *Mater. Chem. Phys.* 154 (2015) 30–37, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.040>.
- M. Han, J. Jia, The interlace of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanowires with TiO<sub>2</sub> nanorods: an effective strategy for high photoelectrochemical performance, *J. Colloid Interface Sci.* 481 (2016) 91–99, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.045>.
- H. Song, X. Zhan, D. Li, Y. Zhou, B. Yang, K. Zeng, J. Zhong, X. Miao, J. Tang, Rapid thermal evaporation of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> layer for thin film photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 146 (2016) 1–7, <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.11.019>.
- T. Liu, H. Ke, H. Zhang, S. Duo, Q. Sun, X. Fei, G. Zhou, H. Liu, L. Fan, Effect of four different zinc salts and annealing treatment on growth, structural, mechanical and optical properties of nanocrystalline ZnS thin films by chemical bath deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26 (2014) 301–311, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.003>.
- V.B. SANAP, B.H. PAWAR, Optical study of effect of cadmium sources on nanocrystalline CdS thin films, *Chalcogenide Lett.* 7 (2010) 227–231.
- M. Cao, Y. Sun, J. Wu, X. Chen, N. Dai, Effects of cadmium salts on the structure, morphology and optical properties of acidic chemical bath deposited CdS thin films, *J. Alloy. Compd.* 508 (2010) 297–300, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.066>.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

## Tuning optoelectronic properties of SnS thin films by a kinetically controllable low temperature microwave hydrothermal method



Evelyn B. Díaz-Cruz <sup>a,\*</sup>, Lucía González-Espinoza <sup>a</sup>, E. Regalado-Pérez <sup>a</sup>, Omar A. Castelo-González <sup>a</sup>, M.C. Arenas-Arrocena <sup>b</sup>, Hailin Hu <sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco S/N, Temixco, Morelos, 62580, Mexico

<sup>b</sup> Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad León, Universidad Nacional Autónoma de México, León, Guanajuato, 37684, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 February 2019

Received in revised form

19 April 2019

Accepted 1 May 2019

Available online 4 May 2019

#### Keywords:

SnS thin films

Microwave heating

Optoelectronic properties

Lattice parameters

Crystallite size

### ABSTRACT

In the polycrystalline SnS semiconductor films, the crystallite size and stoichiometry play a central role in dictating their optoelectronic properties. Most strategies to tailoring these parameters require long-time deposition methods and post-deposition thermal annealing at high temperature under inert atmosphere or sulfur vapor. Here, we report a different strategy of tuning optoelectronic properties of SnS films by controlling the kinetical parameters in a microwave-hydrothermal solution method at low temperatures (50–60 °C). The interaction between microwave radiation and the highly polar thioacetamide (TA, sulfur source) enhances local temperature in the reaction solution and permits a rapid formation of orthorhombic SnS crystallites on glass substrates. For as-deposited SnS films, a lineal dependence is observed of the film thickness, crystallite size and electrical conductivity on the TA concentration. In addition, the microstrain, Sn/S ratio and optical band gap of the films decrease with the concentration of TA, leading to the optimal values for stoichiometry and optical properties of SnS films. The ability to synthesize highly crystalline SnS thin films at high growth rates and low temperatures opens up possibilities to the fabrication of SnS-based optoelectronic devices on plastic substrates.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Recently metal chalcogenide compounds have attracted intense attention due to their interesting properties and potential applications. One of these metal chalcogenides is tin monosulfide (SnS) that has remarkable optoelectronics characteristics for potential applications in optoelectronic devices, near-infrared detector, biomedical applications, light emitting diodes, field, effect transistors, capacitors, and specially, photovoltaic devices [1–3]. Typical photovoltaic technologies in the market involve light absorber materials like crystalline silicon (c-Si), CdTe, Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (CIGS) and copper zinc tin sulfide (CZTS). As an absorber material SnS has adequate optical properties for solar cell applications [4] such as high absorption coefficient ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [5] and tunable band gap values (1.2–2.0 eV) [6] that are thickness and preparation method dependent [1,7], which is close to the theoretically optimal value

(1.5 eV) for solar cells [8]. Furthermore, the elements of tin and sulfur are abundant and environmentally friendly [9], which give advantages over other elements of its toxicity (Cd) [9] and of scarce resources (In, Ga, Se, and Te) [10]. However, SnS based solar cells still show very low power conversion efficiency record of 4.36% [11], in spite of a high theoretical limit of 25% [12]. This poor performance was mainly ascribed to the poor quality of the SnS absorbers with secondary phases [11], microstructural defects, impurities, insulated compounds of tin sulfide (Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and SnS<sub>2</sub>) or tin oxide in the final SnS products, which largely depend on the synthesis methods [13]. Up to now, to improve the structural and optical properties, SnS has been doped with different elements [14] such as Al [15], Cu [16], Se [17], In Ref. [18]. Nevertheless, some doping can affect in a negative way other properties, for example, large carrier transport in SnS is more difficult after In-doping [18].

SnS films have been fabricated by vacuum thermal evaporation [19], sputtering [20], hydrothermal method [21], chemical bath deposition (CBD) [22], electrodeposition [1,18,23,24], SILAR method [25], and spin coating [26]. In general, high temperature of deposition is required to prevent the formation of Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and SnS<sub>2</sub>. For example, in thermal evaporation the temperature is higher than

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [ebdc@ier.unam.mx](mailto:ebdc@ier.unam.mx) (E.B. Díaz-Cruz), [hzh@ier.unam.mx](mailto:hzh@ier.unam.mx) (H. Hu).

275 °C [27] and in chemical vapor deposition (CVD), higher than 500 °C [28]. High temperature deposition implies high energy consumption. On the other hand, low temperature processes, such as hydrothermal and CBD, electrodeposition [1,2,14,24] are of slow kinetics [29,30] that produce oxygen impurities of SnO<sub>2</sub> or SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the final SnS films [20,21]. The combination of microwave irradiation with low temperature solution methods can accelerate the kinetics of reaction and crystallization, and one of such combination is the microwave-hydrothermal one [31]. In this case, the microwave radiation interacts with the permanent dipole of the liquid (H<sub>2</sub>O) and reactants, generating a very high local temperature in the solution and originating a rapid chemical reaction. This technique could provide a simple and energy-efficient process for thin film deposition [32,33].

The rapid reaction kinetics, however, hinders thin film deposition on solid substrates in a microwave-hydrothermal method. It is reported that microwave deposited SnS thin films showed a poor adherence on solid substrates [34,35]. The strategies to achieve a successful deposition in this case should be resulted from a careful analysis on the selection of experimental parameters such as type of solvents, reaction temperature, concentration of reactants, complex agent, among the others. In this work, we report the deposition of crystalline SnS thin films on glass substrates using a microwave-hydrothermal method at low solution temperature (50–60 °C) for short deposition time (30–50 min). Crystalline thin films of orthorhombic SnS, without post thermal annealing, are well adhered on glass substrates with film thickness varied from 132 to 260 nm. The crystallinity as well as optical band gap of the films depends on the temperature and TA concentration, whereas the surface electrical conductivity of the film is the result of the combination of crystallinity and compactness of the films. Post thermal annealing of as-deposited SnS films does not change the crystallite size but causes a partial loss of sulfur elements and chemisorption of oxygen, leading to an increase in the electrical conductivity and a decrease in the photosensitivity of the annealed films. Microwave hydrothermal is an efficient, low temperature and one step method that could achieve thin film deposition of other metal chalcogenides and metal oxide materials on glass or other types of substrates.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of SnS thin films

Tin chloride SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich 98% purity) was dissolved in ethanol, and thioacetamide (TA) (J.K. Baker 99.7% purity) in distilled water, both by stirring and sonication. Triethanolamine (TEA) (Fermont, 99.8%) was used as complex agent to slow down the SnS reaction kinetics. Concentrated ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH, Fermont, 29.2%), was used to control pH value of solution. The reaction solution was consisted in 5 ml of SnCl<sub>2</sub> solution to 0.05 M, 15 ml of TA solution of different concentrations, 7 ml of TEA, 10 ml of NH<sub>4</sub>OH, and 18 ml of distilled water. The molar ratio between tin and sulfur varied as Sn:S = 1:6, 1:15 and 1:30 by changing the molar concentration of TA as 0.1 M, 0.25 M and 0.5 M, respectively. Glass slides of 1.1 mm × 25 mm × 25 mm were cleaned with extra solution, water, acetone and isopropanol in the respective order and vertically placed inside a special Teflon container, one in each synthesis. The deposition was carried out in a microwave oven (CEM MARS 6) at 600 W at a chosen reaction temperature (50–70 °C) and time (30–50 min). A schematic synthesis system is showed in Scheme 1. The obtained as-prepared SnS thin films on glass substrates were washed with water and dried at room temperature. SnS thin films studied in this work were all as-prepared samples, and only a couple of them were annealed at 350 °C for

30 min in nitrogen controlled oven for comparison purpose.

### 2.2. Characterization of SnS thin films

The thickness of SnS films was measured with a profilometer (Ambios Technology XP-200). The morphology of the samples was observed in a scanning electron microscope (SEM, JEOL model JSM-7800F), in which the elemental composition was also analyzed using an attached energy dispersion of X-ray spectroscopy (EDS). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data were recorded with a Perkin-Elmer PHI 5100 XPS tool equipped with a non-monochromatic Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) X-ray source and a hemispherical analyzer operated at a constant pass energy of 20 eV. The crystalline structure of deposited SnS thin films was analyzed in an X-ray diffractometer (XRD, Rigaku DMAX-2200, with Cu-K  $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )) with diffracted radiation detection at low angle (0.5°). Using the software (X'Pert High scorer) supplied by Phillips X'Pert Pro Co., Ltd., the Netherlands (SI-5a), the lattice parameters of orthorhombic unit cell were calculated from the XRD data of SnS thin film samples. The Rietveld refinements were performed using the MAUD software [36], and the initial crystal structure data for the refinement of SnS was the model reported by Wyckoff et al. [37]. Raman spectra of SnS thin films were measured at room temperature using a 632.8 nm He-Ne laser as the excitation source in back scattering geometry and normal laser incidence. Since SnS is known to show changes induced by photo-thermal absorption of light [38], all the Raman spectra were collected using low power laser (10 mW).

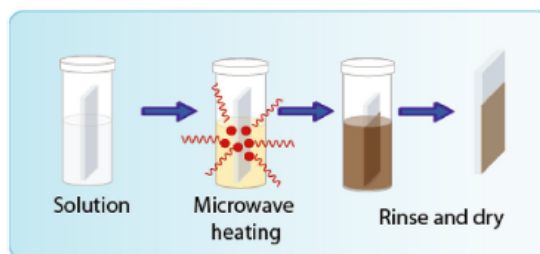
Optical transmission (T) and reflection (R) spectra of the SnS film samples were recorded with a UV–Vis–NIR spectrophotometer (Shimadzu UV-3600) at wavelength range of 300–1,000 nm. The values of optical absorption coefficient ( $\alpha$ ) of each film sample was calculated as follows [39], considering multiple reflections

along the film thickness (d) direction:  $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[ \left( \frac{(1-R)^2}{2T} + R^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}$ . Electrical conductivity of the film sample was

measured by collocating two parallel silver electrodes on the surface of the film sample. The current in dark and under illumination was carried out with constant potential applied bias of 5 V for all the measurements. The light source was a 100 W Philips halogen lamp located at 17 cm from the sample.

## 3. Results and discussion

In this work, the deposition of SnS thin films was taken place in an aqueous alkaline solution, like any chemical bath deposition of metal chalcogenide with the main difference in the heating method. Under this context, we propose that the mechanism of SnS



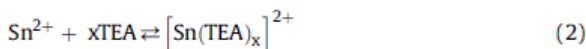
Scheme 1. Deposition of SnS thin films by solution method with microwave heating.

formation could include four basic stages reported for the majority of metal chalcogenide deposition in alkaline solutions [34,40,41]:

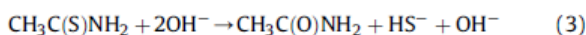
a) Dissociation of tin salt:



b) Formation of the Sn-TEA complex to achieve a slow release of tin ions and avoid the spontaneous precipitation of SnS:



c) Release of sulfide ions ( $\text{S}^{2-}$ ) through the hydrolysis of TA in an alkaline medium:



d) Precipitation of SnS after the product of the ions exceeds the product of solubility ( $K_{ps} = [\text{Sn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 10^{-26}$ ) [42]:



From these equations it is evident that there are many experimental variables that influence the intermediate compound formation and affect the formation of the final product. Here we focus only on the kinetic parameters: reaction time, TA concentration and solution temperature.

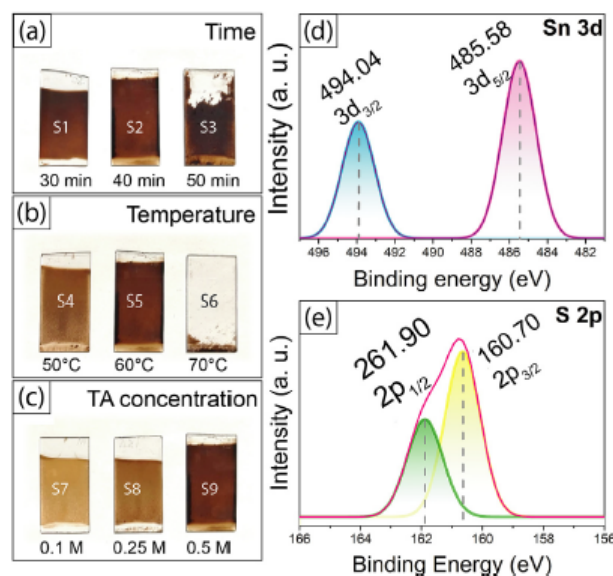
The deposition time was the first parameter to be selected, which was varied from 10 to 70 min by setting the solution temperature at 60 °C and TA concentration of 0.5 M. It is observed that for less than 30 min, the reaction produced very thin films of less than 30 nm thick. For 50 min or longer time, the film started to peel off. When the deposition time is longer than 60 min, no compact film could be deposited. Fig. 1a shows pictures of the film samples obtained under those conditions for deposition time of 30 min (S1), 40 min (S2) and 50 min (S3), giving thickness of 215 nm, 260 nm and 245 nm, respectively (Table 1). It is observed that the darkness of the film is not necessarily proportional to the film thickness; the darkest sample (S3) was deposited for 50 min, which started to peeling off and has a less thickness (245 nm) than the 40 min sample (S2, 260 nm). It seems that longer deposition time helps to enhance the compaction of the deposited SnS on glass substrates, as will be reflected in its optical properties. The superior limit of film thickness is dictated by mechanical stress of the deposited film on rigid substrate, as occurred in all thin film deposition through solution methods.

Secondly, the reaction temperature was chosen from 20 to 80 °C by setting the deposition film for 40 min and TA concentration of 0.5 M. When the temperature was lower than 50 °C, no visible film could be deposited on glass substrate. This is due to the fact that most of  $\text{Sn}^{2+}$  were still found as  $[\text{Sn}(\text{TEA})_2]^{2+}$  complex. As the temperature increases, the dissociation of such complex is favored, as well as the hydrolysis of TA [40,42], giving a large enough concentration of  $\text{Sn}^{2+}$  and  $\text{S}^{2-}$  to favor the heterogeneous precipitation of SnS. We found that the minimum temperature to reach the SnS film deposition is at 50 °C, getting a thickness of 132 nm (Sample S4 in Fig. 1b). The thickness of the film was almost doubled (260 nm)

as the reaction temperature was set at 60 °C (sample S5, which is the same as S2). However, further increase of the temperature led to the peeling off of the film, as can be seen in the case of the reaction temperature at 70 °C (sample S6 in Fig. 1b). Higher solution temperature provokes release of larger amount  $\text{Sn}^{2+}$  and  $\text{S}^{2-}$  ions, and as a result, larger amount of SnS product was deposited at the glass substrate. In a chemical bath deposition process, the film thickness reaches a maximum value. After that the film starts to peel off because of the thermal expansion coefficient difference between the film and the substrate.

The TA concentration was the last one that varied from 0.05 to 0.75 M by setting the deposition time for 40 min and reaction temperature at 60 °C. It happened that the very low concentration of TA (0.05 M) could not lead to any film deposition. TA concentration from 0.1 to 0.5 M was adequate for the film deposition (Fig. 1c), and the obtained film thickness increases with the concentration of TA. We believe that such TA concentration permits the reaction solution reach the necessary saturation to exceed the  $K_{ps}$  and the formation of SnS product. Furthermore, an increase of TA concentration allows a larger concentration of metastable compounds, responsible of the nucleation stage of the deposited film [43]. Thickness of 220, 240 or 260 nm corresponds to TA molar concentration of 0.1, 0.25 or 0.5 M, respectively (Table 1). With TA concentration higher than 0.75 M the deposited film was completely peeled off.

The elemental Sn/S ratio of each film sample in Fig. 1a–c was qualitatively estimated by EDS (Table 1). It is observed that the deposition time does not significantly influence on Sn/S values, as expected. A higher reaction temperature, on the other hand, promotes the formation of more stoichiometric SnS compounds, which reflects in smaller values of Sn/S ratio (Table 1). Kinetically speaking, higher solution temperature accelerates the dissociation of Sn-TEA complex and the hydrolysis of TA. Thermodynamically, higher temperature favors the Gibbs energy of product formation:



**Fig. 1.** Images of SnS thin films obtained under different synthesis conditions: (a) 60 °C and 0.5 M of TA varying the deposition time by 30, 40 and 50 min; (b) 40 min and 0.5 M of TA varying the reaction temperature at 50, 60 and 70 °C; (c) 60 °C and 40 min varying the TA concentration of 0.1, 0.25 and 0.5 M. High resolution XPS spectra of (d) Sn 3d and (e) S 2p bands of a thin film sample (S3) deposited at 60 °C for 50 min with a TA concentration of 0.5 M.

**Table 1**

Deposition conditions of SnS thin film samples and the corresponding film thickness, Sn/S elemental ratio and crystallite size.

Deposition parameter	Sample	Time (min)	T (°C)	TA Molar Concentration (M)	Thickness (nm)	Sn/S	Crystallite size (nm)
Time	S1	30	60 °C	0.5	215	1.36	18.0
	S2	40	60 °C	0.5	260	1.26	18.2
	S3	50	60 °C	0.5	245	1.21	18.7
Temperature	S4	40	50 °C	0.5	132	1.63	16.2
	S5	40	60 °C	0.5	260	1.26	18.2
	S6	40	70 °C	0.5	–	–	–
TA	S7	40	60 °C	0.1	220	2.28	11.2
	S8	40	60 °C	0.25	240	1.77	13.9
	S9	40	60 °C	0.5	260	1.26	18.2

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ_{pro} - \left[ \sum \Delta H^\circ_{pro} - \sum \Delta H^\circ_{rea} \right] - \sum \left[ \Delta S^\circ_{pro} - \sum \Delta S^\circ_{rea} \right] \quad (6)$$

where  $\Delta G^\circ$  is the Gibbs energy of product formation,  $\Delta H^\circ$  is the standard enthalpy of formation,  $\Delta S^\circ$  is the standard entropy of formation, and T the temperature of reaction in Kelvin. The sub-index “pro” means “product”, and “rea” means “reactive”. The Gibbs energy of product formation decreases as the reaction temperature increases, which explains why higher temperature promotes the product formation [40,44]. The  $\Delta G^\circ$  value for SnS as a function of reaction temperature was calculated by Eq. (6) and listed in Table S1 and plotted in Fig. S1.

Another important fact is that a higher concentration of TA also favors the stoichiometry of SnS film sample (Table 1). A higher concentration of TA increases the collision frequency between the reactants, and as a result, increments the formation of the metastable complexes in the solution, which are essential for both the nucleation stage and the hydrolysis of TA [40,42,44]. Furthermore, TA is a polar compound that is very good to capture microwave radiation. A higher concentration of TA would enhance the absorption of microwave radiation and elevate local temperature inside the solution, leading to a well formed SnS compound. The reactant concentration is one of the deposition parameters that can be varied in a relatively large range in microwave-hydrothermal methods.

To identify Sn and S oxidation states in SnS compound, the film sample S3 was analyzed by XPS. The high resolution spectra of Sn 3d and S 2p peaks are shown in Fig. 1d and e, respectively. The binding energy peaks at 485.5 eV and 494.1 eV (Fig. 1d) correspond to spin-orbit splitting of Sn 3d into Sn 3d<sub>5/2</sub> and Sn 3d<sub>3/2</sub>, which indicate the oxidation state of Sn<sup>2+</sup> [45–48]. No other oxidation state of tin element was found in the sample. The deconvolution of S 2p peak (Fig. 1e) shows a spin-orbit doublet: S 2p<sub>3/2</sub> at 160.7 eV and S 2p<sub>1/2</sub> at 161.9 eV, which is indicative of divalent sulfur (S<sup>2-</sup>) in SnS sample [45–48]. It is concluded from XPS analysis that only SnS compound is formed at the surface of the film sample.

The surface morphology of each film sample in Fig. 1 is exhibited in Fig. 2(a–c), and flake-like nano-sized grains are presented regardless of synthesis conditions. We observe that both the thickness and diameter of the flake-like grains increase with the deposition time, temperature and TA concentration (Fig. 2d, e and f, respectively). The thickness of those grains increases with the deposition time from 11 to 20 nm for 30 min, 15–23 nm for 40 min, to 18–35 nm for 50 min. The diameter of the grains also increases from 86 to 162 nm for 30 min, 87–196 nm for 40 min to 190–250 nm for 50 min. As for the reaction temperature, the thickness of the grains increases from 6 to 19 nm at 50 °C to 15–23 nm at 60 °C, and the diameter of the grains from 60 to 140 nm at 50 °C to 87–196 nm at 60 °C. Finally, as the amount of TA

is increased, the diameter of the grains keeps almost constant (87–196 nm), and the thickness of the same grains does increase with the TA concentration as follows: 7–17 nm for 0.1 M, 10–20 nm for 0.25 M and 15–23 nm for 0.5 M.

The formation of crystalline SnS phase was confirmed by XRD patterns (Fig. 3) in all film samples showed in Fig. 1, except the peeled off one (S6). Only orthorhombic SnS phase was found in those samples; the diffraction peaks observed at 2θ equal to 22.01, 26.0, 30, 47, 31.53, 31.97 and 39.04° correspond to the (110), (120), (101), (111), (040) and (131) crystalline planes of the orthorhombic SnS (COD ID 9008785) [37], respectively. In general, the intensity of those peaks increases with deposition time, temperature and TA concentration. The notable increase of peak intensity can be observed in the most intensive one, (111) plane (2θ = 31.53), which is larger for samples deposited for longer deposition time (50 min), or at higher deposition temperature (60 °C), or with higher TA molar concentration (0.5 M). Since the intensity of the diffraction peak is proportional to the amount of crystallites in the film, the increment of the peak intensity suggests that the crystallinity of the films increases with those deposition parameters.

On the other hand, the crystallite size of SnS compound in the deposited thin films can be estimated using Scherrer's formula [49]. We chose (111) plane as the representative one for SnS film samples and the results of the calculation are listed in Table 1. It is observed that the crystallite size increases slightly from 18.0 to 18.7 nm for deposition time from 30 to 50 min, whereas the increase of the crystallite size is larger with deposition temperature: 16.2 nm at 50 °C and 18.2 nm at 60 °C. Finally, the crystallite size increases significantly with the TA concentration: 11.2, 13.9 and 18.2 nm for 0.1, 0.25 and 0.5 M of TA molar concentration, respectively. Fig. 3d, e and f show both the crystallite size and the film thickness of SnS samples as function of deposition conditions. Whist the TA concentration impacts mostly on the crystallite size, the reaction temperature affects notably the film thickness. From these figures we also conclude that there is no direct correlation between the crystallite size and film thickness in SnS thin films.

Rietveld method was used to refine the structural parameters from the XRD patterns of SnS thin films. The orthorhombic crystal structure of SnS was confirmed in our deposited films and the corresponding lattice parameters for each film sample are summarized in Fig. 4a. The standard values of a, b and c of SnS orthorhombic unit cell (Fig. 4b) are 0.4329 nm, 1.1192 nm, 0.3983 nm, respectively. Compared to these values, our SnS samples show smaller value for a, and larger values for b and c. In all film samples, the change in c value is insignificant (around 0.401 nm), whereas a value increases slightly from 0.415 to 0.425 nm with the deposition time, temperature and TA concentration. The most variation observed in the three lattice constants is the parameter b, from 1.125 to 1.165 nm; it reduces from 1.165 to about 1.13 nm as the TA concentration increases from 0.05 to 0.5 M. Larger lattice parameters induce larger microstrains in the crystalline lattice of the

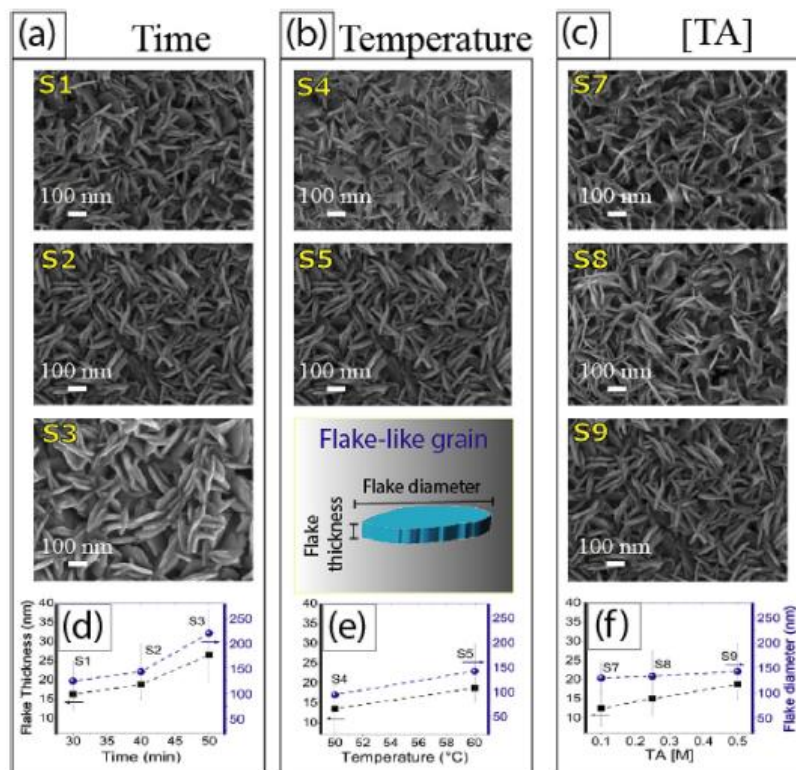


Fig. 2. SEM images of SnS thin films obtained by MW heating with different synthesis conditions: a) Deposition time, b) Reaction temperature and c) TA molar concentration. d), e) and f): Flake-like grain diameter and thickness as functions of deposition parameters.

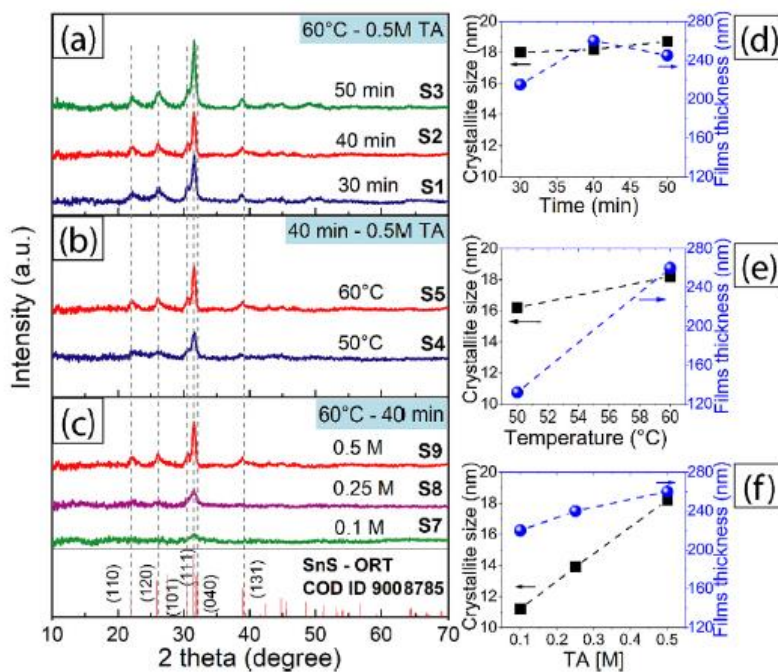


Fig. 3. XRD patterns of the film samples in Fig. 1 with different deposition conditions: a) Deposition time, b) Reaction temperature and c) TA molar concentration. The corresponding SnS crystallite size and film thickness as functions of (d) Deposition time, (e) Reaction temperature and (f) TA molar concentration.

samples, as will be seen later. The SnS samples that were deposited at lower temperature or lower TA concentration contained larger unit cells, and as a result, they suffer larger microstrain. It is important to mention that SnS has a layered structure with Sn and S atoms arranged in armchair type chains along the  $x$ -axis and zig-zag along the  $z$ -axis, as showed in Fig. 4c and d, respectively. The zig-zag layers are stacked along the  $y$ -axis through weak Van der Waal interactions [50,51].

To observe the effect of lattice parameters on the mechanical deformation of the crystalline structure, the microstrain of each studied sample were calculated from the XRD data and showed in Fig. 5. We can see that higher reaction temperature and TA concentration reduce both the microstrain of SnS unit cell and lattice parameter  $b$  (Fig. 4a). As for the deposition time, its influence on lattice parameters is small, and so it is on the microstrain of the samples. In the same Fig. 5 the Sn/S values are also listed as functions of the three deposition parameters and show the same tendency as the microstrains with respect to the three parameters. This makes us think that larger values of Sn/S could be considered as a measurement of the unit cell distortion, and should be related to sulfur vacancy and/or tin interstitials [52] in the deposited compound. The most significant variation, both in microstrain and in

Sn/S ratio, is observed for TA concentration: the microstrain decreases from 0.0195 to 0.0063, almost 70% less, and the Sn/S ratio, from 2.28 to 1.26, as the concentration of TA increases from 0.1 to 0.5 M. The more stoichiometric the sample is, the less the microstrain it has.

Although no other crystalline phase was detected in all SnS film samples, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and SnS<sub>2</sub> could appear as secondary phases in synthesized SnS products [49] with less than 5% of the overall composition that is beyond the sensitivity of a standard XRD diffractometer. To verify that possibility, we use Raman scattering analysis, that is sensitive to the small change of the bond length of the participating atoms, to looking for those compounds. Using a backscattering configuration for the Raman measurements, the A<sub>g</sub>, B<sub>2g</sub>, and B<sub>3g</sub> modes were observed for all the SnS samples in Fig. 1. Fig. 6 (a) only shows Raman spectra of those SnS film samples deposited with different TA concentration (Samples S7, S8 and S9 in Fig. 1). The sharpest and most intense peak at 93 cm<sup>-1</sup> is associated with the “waving” A<sub>g</sub> mode. Others vibrational modes with A<sub>g</sub> symmetry appear at 183 and 226 cm<sup>-1</sup>, which correspond to “breathing” and interlayer shear, respectively [50,51]. Additionally, the peak at 285 cm<sup>-1</sup> is a B<sub>2g</sub> mode attributed to the compression of the SnS layers along armchair direction ( $x$ -axis), while the 156 cm<sup>-1</sup>

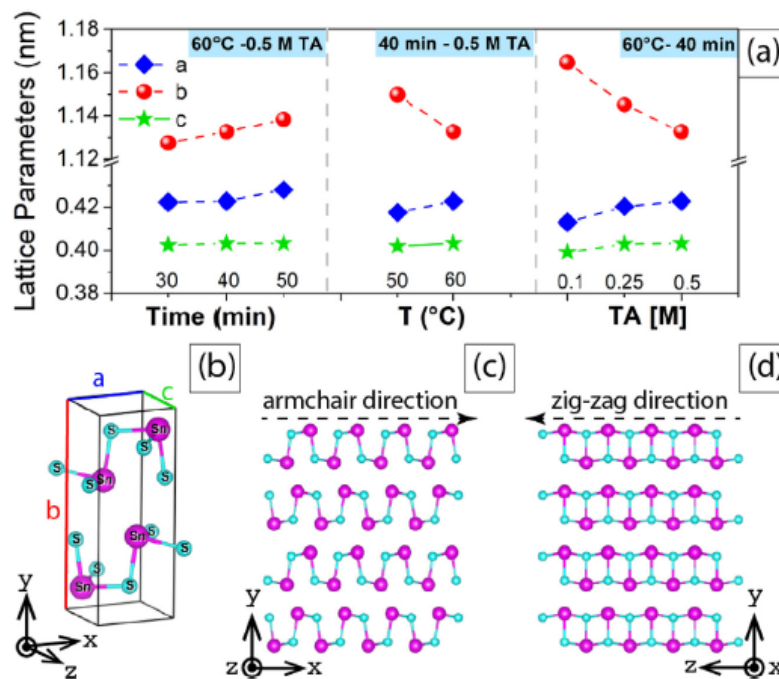


Fig. 4. a) Lattice parameters of SnS film samples as function of deposition parameters. b) Crystal structure of orthorhombic SnS and geometry of SnS layers along (c) armchair and (d) zig-zag directions from side views.

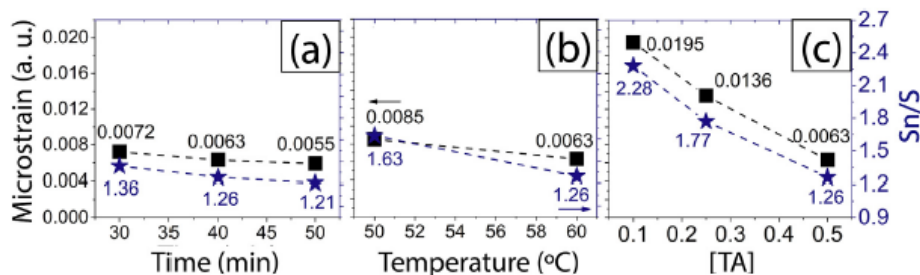


Fig. 5. Sn/S ratio and microstrain of SnS films as functions of: a) deposition time, b) reaction temperature and c) TA molar concentration.

peak is a  $B_{3g}$  mode associated to vibration along zig-zag direction ( $z$ -axis). These peak positions are in good agreement with the results reported in literature for SnS thin films [53–55], and the absence of any Raman vibration in the region above  $300\text{ cm}^{-1}$  indicates that the SnS layers have no secondary phases.

Interestingly, the intensity of the waging  $A_g$  mode at  $93\text{ cm}^{-1}$  is found to exhibit dependence on the three synthesis parameters of SnS thin films, increasing with the crystallinity degree in accordance with the XRD results. On the other hand, Raman spectra reveal a little red shift in the waging mode (from  $95$  to  $93\text{ cm}^{-1}$ ) with decrease in TA concentration (Fig. 6b). The reduced phonon frequency could be attributed to the shortening of the Sn-S bond along the  $y$ -axis, which leads to a stronger bond and lower restoring force for the vibration (Fig. 6c). The contracting Sn-S bond length is supported in two arguments: 1) the reduction in lattice parameter  $b$ , as observed from XRD data; 2) the waging  $A_g$  mode is a vibration that tends to reduce the inter-planar distance along  $y$ -axis, as can be inferred from Fig. 6c. The red shift of the Raman peak position can also be related to increase in crystallite size, which would imply that lattice parameter  $b$  decreases with increasing crystallite size. This is consistent with our above XRD analysis.

The optical absorption coefficients ( $\alpha$ ) of SnS thin films in logarithmic scale are  $e$  in crystallite size [56], which would imply that lattice parameter  $b$  decreases with increasing crystallite size. This is consistent with our above XRD analysis, showed in Fig. 7a–c as functions of photon energy ( $h\nu$ ). They are grouped according to deposition parameters: a) deposition time, b) reaction temperature and c) TA molar concentration. In literature, SnS thin films have been considered as either direct or indirect allowed transition material. The reported direct and indirect optical band gap energies for SnS thin films varied in the range of  $1.2$ – $2.0\text{ eV}$  and of  $0.8$ – $1.2\text{ eV}$ , respectively [6,57,58]. Fortunately, theoretical simulations clarify the ambivalence observation. From band structure calculation, it is predicted that SnS single crystal has an indirect transition band gap of  $1.07\text{ eV}$  [8]. The same theoretical work also proves that in the case of a SnS thin film with thickness less than  $1\text{ }\mu\text{m}$ , an effective absorption threshold is found at  $1.4$ – $1.5\text{ eV}$  that is dominated by direct allowed optical transitions [8]. We present the Tauc plots in Fig. 7d–f from the results of Fig. 7a–c by considering a

direct band gap for our SnS film samples and using Bardeen equation:  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ , with  $n = 1/2$  for direct transition [59]. The optical band gap values  $E_g$  of our samples are found between  $1.40$  and  $2.15\text{ eV}$ , depending on the synthesis conditions. If we consider  $10^4\text{ cm}^{-1}$  as an effective absorption threshold and find its corresponding energy value in the  $\alpha$  curve of each sample (Fig. 7a–c), we found that this value is very close to the obtained  $E_g$  value in its corresponding Tauc plot (Fig. 7d–f). This coincidence confirms the above mentioned theoretical prediction, leading to the conclusion that the optical band gap value obtained from the Tauc plot is a description of an effective optical absorption threshold of the SnS film rather than an intrinsic property of SnS compound.

The  $E_g$  values of our SnS samples cover a wide energy range. It is reported in literature that the variation in the band gap values depends on the degree of crystallinity, crystallite size and the stoichiometry of SnS thin films, as well as the presence of other phases of tin sulfide like  $\text{SnS}_2$  ( $E_g = 2.44\text{ eV}$ ),  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  ( $E_g = 2.0\text{ eV}$ ) and  $\text{SnO}_2$  ( $E_g = 2.3$ – $3.5\text{ eV}$ ) [39,60]. From smaller  $E_g$  values and the results of XPS and Raman spectra, we can rule out the presence of  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  and  $\text{SnO}_2$  phase in SnS film samples. In Fig. 7g, crystallite size, Sn/S ratio and  $E_g$  of SnS films are drafted together. Since a lower crystallinity causes a higher band gap value in a crystalline material [57], the tendency is clear: a more stoichiometric ratio (smaller Sn/S value) leads to a larger crystallite size, which in turn induces a smaller  $E_g$  value. The SnS sample deposited at  $60^\circ\text{C}$  for  $50\text{ min}$  with a TA concentration of  $0.5\text{ M}$  gives the largest crystallite size ( $18.7\text{ nm}$ ) and smallest Sn/S ratio ( $1.21$ ), and as a result, the smallest  $E_g$  value ( $1.4\text{ eV}$ ). On the contrary, the SnS sample deposited at  $60^\circ\text{C}$  for  $40\text{ min}$  with the smallest TA concentration ( $0.1\text{ M}$ ) has the smallest crystallite size ( $11.2\text{ nm}$ ), the largest Sn/S ratio ( $2.28$ ), and consequently the largest band gap value ( $2.15\text{ eV}$ ).

The electrical conductivity of SnS thin films was measured for  $10\text{ s}$  in dark,  $10\text{ s}$  under illumination and  $10\text{ s}$  in dark again and showed in Fig. 8 as functions of the deposition parameters: a) deposition time, b) reaction temperature and c) TA molar concentration. The photosensitivity ( $\gamma$ ) of the samples is defined as follows:  $\gamma = \frac{\sigma_{\text{ph}} - \sigma_{\text{d}}}{\sigma_{\text{d}}}$ , where  $\sigma_{\text{ph}}$  and  $\sigma_{\text{d}}$  are the conductivities under illumination and in dark, respectively. Among all samples Sample

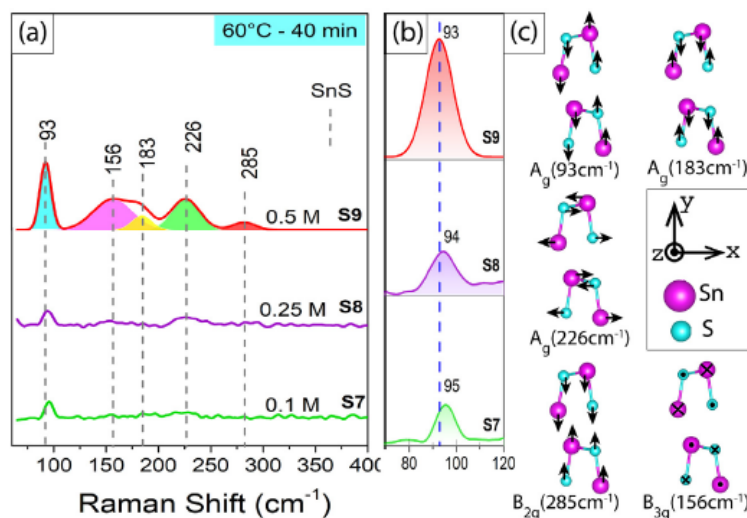
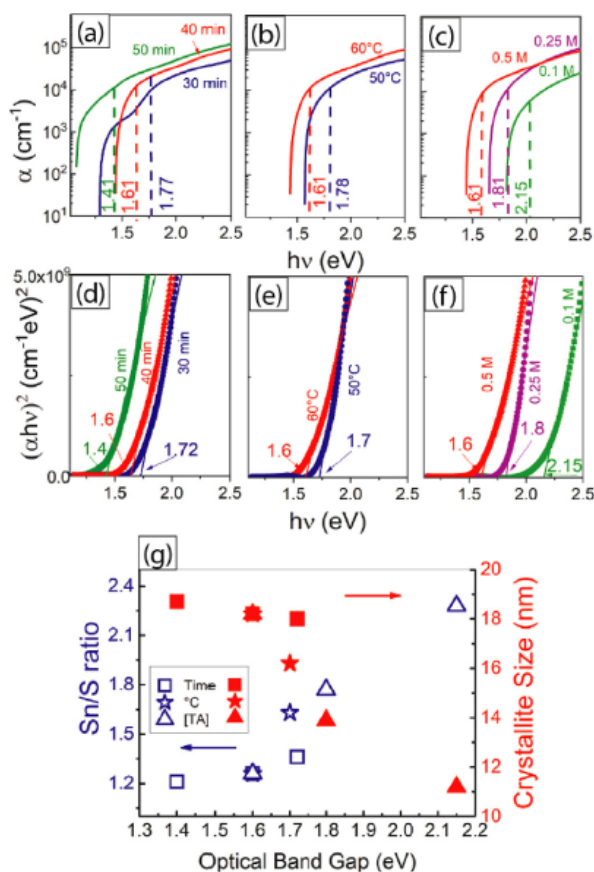


Fig. 6. a) Raman spectra of SnS thin films obtained at different TA molar concentration. b) Zoom-ins of Raman spectra around “waging”  $A_g$  mode, showing the red-shift with increasing TA. c) Atomic displacements corresponding to the observed Raman active modes in SnS compound.





**Fig. 7.** Optical absorption coefficient ( $\alpha$ ) curves and Tauc plots  $(\alpha hv)^2$  vs  $h\nu$  of SnS thin films for different synthesis conditions: a) and d) Deposition time, b) and e) Reaction temperature, and c) and f) TA molar concentration. (g) Correlations between the Sn/S ratio and crystallite size of SnS thin films with their optical band gap values. Squares: different deposition time; stars: different reaction temperature; up triangles: different TA molar concentration.

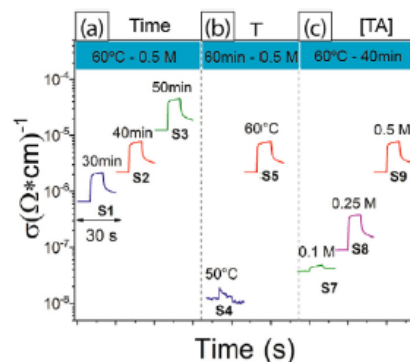
S3 (Fig. 1) shows the highest electrical conductivity in dark ( $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , Table 2). This should be related to the largest crystallite size and the smallest band gap value of the sample, as well as the sufficient long deposition time to achieve a high compactness of the film. On the other hand, Sample S4 (Fig. 1) gives the lowest dark conductivity ( $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , Table 2). The crystallite size and band gap of S4 do not show the extreme values like sample S7, however, it is the only one deposited at a lower temperature ( $50^\circ\text{C}$ ) and was, the thinnest sample among all. It is possible that the insufficient coverage of the SnS grains on glass substrate leads to the poor electrical performance. With respect to the photosensitivity, it is influenced by crystallite size, chemisorption of oxygen [61] and Sn/S ratio in the films [59]. Similar observation is obtained in this work (Table 2). In general, larger crystallite size and lower Sn/S ratio (more stoichiometric compound) improve the electrical conductivity and photosensitivity, although film homogeneity or defect can reduce the values of those parameters.

The electrical conductivity of as prepared SnS films can be improved by a thermal annealing process. We analyzed this effect on Sample S2 (Fig. S2) by annealing it at  $350^\circ\text{C}$  for 30 min in  $\text{N}_2$  atmosphere. From the deconvolution of XRD patterns (Fig. S3) we

observe that thermal annealing changes the preferential crystalline plane from (111) to (040). This change has been reported in thermal evaporated SnS films after annealing at  $350^\circ\text{C}$  [62]. It is suggested that the preferential crystal growth at (040) occurs when the SnS sample is rich in tin element [63–66]. Our annealed sample also shows a larger Sn/S value (Table 3), that should come from the loss of sulfur during the annealing, which induces a larger microstrain as well (Table 3). Furthermore, it is suggested in Ref. [62] that the area under the Raman spectrum and the sharpness of the Raman peaks are attributed to the degree of preferential growth of crystallites in SnS thin films. We revised the area under the Raman spectra before and after annealing (Fig. S4) and found effectively that the thermal annealing helps to increase such area. Optical band gap value of the SnS sample kept the same value after annealing (Fig. S5).

Table 3 summarizes the electrical conductivity in dark and photosensitivity, as well as the crystallite size, Sn/S ratio and microstrain of S2 sample before and after annealing. We observe that the crystallite size does not change significantly after annealing. However, the Sn/S value is increased after annealing, together with the dark conductivity. As can be seen in as prepared SnS films (Table 2), lower Sn/S value (better stoichiometry) in SnS films is related to a higher electrical conductivity. Therefore, we cannot deduce that an increase in electrical conductivity in the annealed SnS sample comes only from the change in Sn/S ratio. We also notice that the percentage of oxygen element in SnS sample is increased after annealing (Table 3), which suggests that a possible explanation of the increase of electrical conductivity could be the chemisorption of oxygen [58] or partial substitution of sulfur by oxygen in annealed SnS sample.

In summary, the particularity of the microwave heating, in comparison with conventional solution methods, is the strongly interaction between the electromagnetic radiation and polar species in the solution. This is the reason for which the concentration of the polar TA solution plays an important role in SnS thin film deposition. Since TA has a large dipolar momentum ( $D = 4.77$  [67]), even higher than that of water molecules ( $D = 2.6$  [68]), higher concentration of TA should absorb larger amount of microwave radiation and lead to higher local temperature inside the solution and an accelerated reaction kinetics. As a result, the crystallite size, stoichiometry and thickness of microwave deposited SnS films increase with the molar concentration of TA, which in turn impact positively on the optical band gap and electrical conductivity of the films. Furthermore, the very efficiency manner of heating leads to the rapid SnS film deposition with higher growth rate compared



**Fig. 8.** Electrical conductivities in dark and under illumination of SnS thin films deposited under different conditions: a) Deposition time, b) Reaction temperature and c) TA molar concentration.

**Table 2**  
Electrical properties of the SnS thin films deposited under different conditions.

Sample	Variable	Crystallite size (nm)	Sn/S	$\sigma_d(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{ph}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\gamma$
S1	30 min	18.0	1.36	$6.65 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^{-6}$	2.00
S2	40 min	18.2	1.26	$2.20 \times 10^{-6}$	$7.58 \times 10^{-6}$	2.44
S3	50 min	18.7	1.21	$1.24 \times 10^{-5}$	$4.36 \times 10^{-5}$	2.51
S4	50 °C	16.2	1.63	$1.20 \times 10^{-8}$	$1.42 \times 10^{-8}$	0.18
S5	60 °C	18.2	1.26	$2.20 \times 10^{-6}$	$7.58 \times 10^{-6}$	2.44
S7	0.1 M	11.2	2.28	$3.7 \times 10^{-8}$	$4.69 \times 10^{-8}$	0.26
S8	0.25 M	13.9	1.77	$9.0 \times 10^{-8}$	$3.75 \times 10^{-7}$	3.16
S9	0.5 M	18.2	1.26	$2.20 \times 10^{-6}$	$7.58 \times 10^{-6}$	2.44

**Table 3**  
Structural and electrical properties of SnS thin film sample (S2) without or with thermal annealing

Annealing at 350 °C for 30 min	$\sigma_d(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\gamma$	Sn/S	O/S	Microstrain	Crystallite size (nm)
Without	$2.20 \times 10^{-6}$	2.44	1.26	3.18	0.0063	18.2
With	$7.89 \times 10^{-5}$	0.58	1.30	3.32	0.0083	18.1

with other conventional solution methods [69,70]. For comparison purpose we list in Table 4 the growth rates and other important characteristics of thin films SnS, deposited by different methods such as sputtering [71], thermal evaporation [72], chemical bath deposition [70], electrodeposition [73], chemical spray pyrolysis [74], and hydrothermal microwave (present work).

On the other hand, the fast reaction kinetics by microwave heating also requires a careful selection of deposition time and temperature to obtain a compact crystalline SnS film adhered on a solid substrate. A shorter time (30 min) gives an apparent larger optical band gap (1.72 eV) in sample S1, and a longer time (50 min) gives the most adequate optical band gap of SnS (1.4 eV) in sample S3. Since both samples have a similar crystallite size and film thickness, the only explanation we could find is that a shorter deposition time in microwave method could be insufficient to cover completely the surface of the substrate by SnS grains, leading to an effective optical band gap value which should be an average value of those of intrinsic SnS and glass substrate. Finally, the reaction temperature is critical for the film properties. Lower temperature (50 °C) gives a thin SnS film with smaller crystallites, leading to a higher optical band gap, lower electrical conductivity and photosensitivity, whereas higher temperature (70 °C) accelerates the reaction in the solution and no film can stand on the substrate. The ability to synthesize highly crystalline SnS thin films at high growth rates and low temperatures opens up possibilities to the fabrication of SnS-based optoelectronic devices on plastic substrates that are lightweight, flexible and of low cost.

To visualize the possible application of SnS as an absorber in photovoltaic device, a heterojunction of FTO/CdS/SnS/cp-Ag was prepared, where FTO was fluorine doped tin oxide layer as the transparent conducting contact, CdS was chemically deposited on FTO coated glass substrate, SnS was deposited on CdS by microwave hydrothermal, and carbon paint (cp)/Ag paint (Ag) was collocated on SnS surface to complete the circuit. Current density-voltage (J-V)

curves (Fig. S6) indicate that CdS/SnS behaves as a diode (J-V curve in the dark), and under 1 sun illumination it works as a solar cell (J-V under illumination) with the following photovoltaic parameters: a short circuit current density ( $J_{sc}$ ) of about 0.33 mA/cm<sup>2</sup>, an open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 0.16 V, a fill factor of 0.34, and a conversion efficiency of about 0.018%. Further device works should be addressed to improve the conversion efficiency.

#### 4. Conclusion

Orthorhombic SnS thin films have been successfully deposited on glass substrates by microwave-hydrothermal method at low temperature (from 50 to 60 °C) for short intervals of deposition time (from 30 to 50 min) and with different thioacetamide (TA) concentration (0.1–0.5 M). The crystallinity and stoichiometry of SnS films are improved with the reaction temperature and TA concentration, which influence positively on the optical band gap and electrical conductivity of the films, whereas longer deposition time improves the SnS coverage at the surface of the substrate. Due to the high molecular polarity, the interaction of microwave radiation and TA molecules induces higher local temperature inside the solution, leading to the accelerated reaction kinetics for SnS formation. The resulting SnS thin films exhibit tunable optoelectronic properties as consequence of variation in crystallite size and Sn/S ratio caused by controlled reaction kinetics via TA concentration modification. The best SnS film is obtained at 60 °C for 50 min with TA concentration of 0.5 M and shows an optical band gap of 1.4 eV, a dark conductivity of  $4.36 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  and a photosensitivity of 2.51 without need of post thermal annealing. Photovoltaic behavior is observed in a CdS/SnS heterojunction with SnS deposited by microwave heating.

**Table 4**  
Comparison of growth rates and other characteristics of SnS thin films deposited by different methods.

Deposition method	Growth rate (nm/min)	Thickness (nm)	Crystallite size (nm)	Eg (eV)	Sn/S ratio	Notes	Reference
Sputtering	7.6	460	–	1.08	1.10	30 mTorr in Ar	[71]
Thermal evaporation	60	650	30	1.33	2.92	Post annealing 400 °C- 4 h in Ar	[72]
Chemical bath deposition	0.09	324	24	1.5	1.49	60 °C and post heated 300 °C	[70]
Electrodeposition	4.4	200	–	1.58	0.83	Room temperature and growth on ITO	[73]
Chemical spray pyrolysis	63.3	950	10	1.33	1.1	375 °C	[74]
Microwave hydrothermal	6.5	260	18.2	1.6	1.26	60 °C	Present work

## Acknowledgments

The authors thank M. L. Ramón-García, R. Morán-Elvira, José Campos, Gildardo Casarrubias and R. Mora-Monroy (Universidad de Sonora) for technical supports, and Prof. Mérida Sotelo-Lerma (Universidad de Sonora) for enriching discussion. Financial supports from PAPIIT-UNAM (IN102619) and CONACYT-Fronteras de la Ciencia 2016 No. 2024 are acknowledged. EBDC, ERP and OACC thank CONACYT (Mexico) for the graduate/postdoctoral scholarships.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.002>.

## References

- [1] H. Kafashan, F. Jamali-Sheini, R. Ebrahimi-Kahrizangi, R. Yousefi, Nanostructured SnS 1-x Te x thin films: effect of Te concentration and physical properties, *J. Alloys Compd.* 681 (Oct. 2016) 595–605.
- [2] H. Kafashan, M. Azizieh, Z. Balak, Electrochemical synthesis of nanostructured Se-doped SnS: effect of Se-dopant on surface characterizations, *Appl. Surf. Sci.* 410 (Jul. 2017) 186–195.
- [3] L. Peng, C. Wang, Q. Qian, C. Bi, S. Wang, Y. Huang, Complete separation of carriers in the GeS/SnS lateral heterostructure by uniaxial tensile strain, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (46) (2017) 40969–40977.
- [4] M. Patel, M. Kumar, J. Kim, Y.K. Kim, Photocurrent enhancement by a rapid thermal treatment of nanodisk-shaped SnS photocathodes, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (24) (2017) 6099–6105.
- [5] Y. Jayasree, U. Chalapathi, P. Uday Bhaskar, V.S. Raja, Effect of precursor concentration and bath temperature on the growth of chemical bath deposited tin sulphide thin films, *Appl. Surf. Sci.* 258 (7) (2012) 2732–2740.
- [6] E. Guneri, C. Ulutas, F. Kirmizigil, G. Altindemir, F. Gode, C. Gumus, Effect of deposition time on structural, electrical, and optical properties of SnS thin films deposited by chemical bath deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (4) (2010) 1189–1195.
- [7] M. Patel, J. Kim, Y.K. Kim, Growth of large-area SnS films with oriented 2D SnS layers for energy-efficient broadband optoelectronics, *Adv. Funct. Mater.* 28 (40) (2018) 1–13.
- [8] J. Vidal, S. Lamy, M. d’Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, J. Tate, Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS, *Appl. Phys. Lett.* 100 (3) (2012) 1–4.
- [9] H. Kafashan, M. Azizieh, H. Nasiri Vatan, Ultrasound-assisted electrodeposition of SnS: effect of ultrasound waves on the physical properties of nanostructured SnS thin films, *J. Alloys Compd.* 686 (2016) 962–968.
- [10] H. Kafashan, F. Jamali-Sheini, R. Ebrahimi-Kahrizangi, R. Yousefi, Influence of growth conditions on the electrochemical synthesis of SnS thin films and their optical properties, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 23 (3) (2016) 348–357.
- [11] D. Lim, H. Suh, M. Suryawanshi, G.Y. Song, J.Y. Cho, J.H. Kim, J.H. Jang, C.-W. Jeon, A. Cho, S. Ahn, J. Heo, Kinetically controlled growth of phase-pure SnS absorbers for thin film solar cells: achieving efficiency near 3% with long-term stability using an SnS/CdS heterojunction, *Adv. Energy Mater.* 8 (10) (2018) 1–9.
- [12] J.P. Singh, R.K. Bedi, Electrical properties of flash-evaporated tin selenide films, *Thin Solid Films* 199 (1) (1991) 9–12.
- [13] A. Javed, Qurat-ul-Ain, M. Bashir, Controlled growth, structure and optical properties of Fe-doped cubic  $\pi$ -SnS thin films, *J. Alloys Compd.* 759 (2018) 14–21.
- [14] H. Kafashan, F. Jamali-Sheini, M. Azizieh, Z. Balak, M. Cheraghizade, H. Nasiri Vatan, Electrochemical deposition of nanostructured SnS 1-x Te x thin films and their surface characterization, *J. Alloys Compd.* 694 (2017) 1338–1347.
- [15] H. Kafashan, R. Ebrahimi-Kahrizangi, F. Jamali-Sheini, R. Yousefi, Effect of Al doping on the structural and optical properties of electrodeposited SnS thin films, *Phys. Status Solidi* 213 (5) (2016) 1302–1308.
- [16] G.G. Ninan, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, On the preparation of n-type SnS:Cu using chemical spray pyrolysis for photovoltaic application: effect of annealing, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157 (2016) 229–233.
- [17] H. Kafashan, X-ray diffraction line profile Analysis of undoped and Se-doped SnS thin films using Scherrer’s, Williamson–Hall and size–strain plot methods, *J. Electron. Mater.* 48 (2) (2019) 1294–1309.
- [18] H. Kafashan, Structural characterizations of pure SnS and In-doped SnS thin films using isotropic and anisotropic models, *Mater. Res. Express* 5 (4) (2018), 046417.
- [19] V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, SnS absorber thin films by co-evaporation: optimization of the growth rate and influence of the annealing, *Thin Solid Films* 582 (2015) 249–252.
- [20] S. Mikami, T. Yokoi, H. Sumi, S. Aihara, I. Khatri, M. Sugiyama, Effect of sulfur vapor pressure on SnS thin films grown by sulfurization, *Phys. Status Solidi* *Curr. Top. Solid State Phys.* 14 (6) (2017) 1–4.
- [21] S. Biswas, S. Kar, S. Chaudhuri, Thioglycolic acid (TGA) assisted hydrothermal synthesis of SnS nanorods and nanosheets, *Appl. Surf. Sci.* 253 (23) (2007) 9259–9266.
- [22] J. Jing, M. Cao, C. Wu, J. Huang, J. Lai, Y. Sun, L. Wang, Y. Shen, Chemical bath deposition of SnS nanosheet thin films for FTO/SnS/CdS/Pt photocathode, *J. Alloys Compd.* 726 (2017) 720–728.
- [23] B. Ghosh, R. Roy, S. Chowdhury, P. Banerjee, S. Das, Synthesis of SnS thin films via galvanostatic electrodeposition and fabrication of CdS/SnS heterostructure for photovoltaic applications, *Appl. Surf. Sci.* 256 (13) (2010) 4328–4333.
- [24] H. Kafashan, Z. Balak, “Preparation and characterization of electrodeposited SnS:In thin films: effect of In dopant, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 184 (Sep. 2017) 151–162.
- [25] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, Fabrication of SnS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Semicond. Sci. Technol.* 23 (12) (2008) 1–6.
- [26] M. Al-Shakban, Z. Xie, N. Savjani, M.A. Malik, P. O’Brien, A facile method for the production of SnS thin films from melt reactions, *J. Mater. Sci.* 51 (13) (2016) 6166–6172.
- [27] M. Devika, K.T.R. Reddy, Microstructure dependent physical properties of evaporated tin sulfide films, *J. Appl. Phys.* 100 (2) (2006) 1–7.
- [28] T.G. Hibbert, M.F. Mahon, K.C. Molloy, L.S. Price, I.P. Parkin, Deposition of tin sulfide thin films from novel, volatile (fluoroalkylthiolato)tin(IV) precursors, *J. Mater. Chem.* 11 (2) (2001) 469–473.
- [29] X. Yu, C. Li-Yun, H. Jian-Feng, L. Jia, F. Jie, Y. Chun-Yan, Influence of S/Mn molar ratio on the morphology and optical property of  $\gamma$ -MnS thin films prepared by microwave hydrothermal, *J. Alloys Compd.* 549 (2013) 1–5.
- [30] P.K. Nair, A.R. Garcia-Angelmo, M.T.S. Nair, Cubic and orthorhombic SnS thin-film absorbers for tin sulfide solar cells, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 213 (1) (2016) 170–177.
- [31] S. Zhang, W. Wen, D. Jiang, H. Zhao, R. John, G.J. Wilson, G.D. Will, Photoelectrochemical characterisation of TiO<sub>2</sub> thin films derived from microwave hydrothermally processed nanocrystalline colloids, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 179 (3) (2006) 305–313.
- [32] H. Qi, J.F. Huang, L.Y. Cao, J.P. Wu, D.Q. Wang, One-dimensional CuS microstructures prepared by a PVP-assisted microwave hydrothermal method, *Ceram. Int.* 38 (3) (2012) 2195–2200.
- [33] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, R.L. Tranquilin, M.R. Joya, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, BaMoO<sub>4</sub> powders processed in domestic microwave-hydrothermal: synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (11) (2008) 2674–2680.
- [34] R. Hayakawa, Y. Takano, Preparation of SnS films in chemical solution using microwave irradiation, *Thin Solid Films* 636 (2017) 171–176.
- [35] B.G. Jeyaprakash, A. Amalarani, K. Kesavan, S. Mohan, Characterization of microwave assisted chemically deposited SnS thin film, *Chalcogenide Lett.* 6 (9) (2009) 455–461.
- [36] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, J. Ricote, Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis 450 (2004) 34–41.
- [37] J. Zemann, Crystal structures, in: 2nd edition, in: R.W.G. Wyckoff (Ed.), *Acta Crystallogr.*, vol. 1, Jan. 1965 vol. 18, no. 1, 139–139.
- [38] G.H. Yue, L.S. Wang, X. Wang, Y.Z. Chen, D.L. Peng, Characterization and optical properties of the single crystalline SnS nanowire arrays, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (4) (2009) 359–363.
- [39] M. Calixto-Rodríguez, H.M. Garcia, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Antimony chalcogenide/lead selenide thin film solar cell with 2.5% conversion efficiency prepared by chemical deposition, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2 (4) (2013) Q69–Q73.
- [40] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker Inc, New York, 2002, p. 388.
- [41] C. Gao, H. Shen, L. Sun, Preparation and properties of zinc blende and orthorhombic SnS films by chemical bath deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (15) (2011) 6750–6755.
- [42] E.H. Swift, E.A. Butler, Precipitation of sulfides from homogeneous solutions by thioacetamide, *Anal. Chem.* 28 (2) (1956) 146–153.
- [43] C. Voss, Y.-J. Chang, S. Subramanian, S.O. Ryu, T.-J. Lee, C.-H. Chang, Growth kinetics of thin-film cadmium sulfide by ammonia-thiourea based CBD, *J. Electrochem. Soc.* 151 (10) (2004) C655–C660.
- [44] P.W. Atkins, J. De Paula, *Atkins’ Physical Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2010.
- [45] H. Kafashan, Comparison the effects of Se and Te inclusion on the physical and electrochemical properties of SnS thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 88 (2018) 148–160.
- [46] H. Kafashan, R. Ebrahimi-Kahrizangi, F. Jamali-Sheini, R. Yousefi, Effect of Al doping on the structural and optical properties of electrodeposited SnS thin films, *Phys. Status Solidi* 213 (5) (May 2016) 1302–1308.
- [47] L.S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, R.J.H. Clark, T.G. Hibbert, K.C. Molloy, Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>) on glass, *Chem. Mater.* 11 (7) (1999) 1792–1799.
- [48] M. Gurubhaskar, N. Thota, M. Raghavender, G. Hema Chandra, P. Prathap, Y.P. Venkata Subbalah, Influence of sulfurization time on two step grown SnS thin films, *Vacuum* 155 (June) (2018) 318–324.
- [49] N.R. Mathews, H.B.M. Anaya, M.A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, J.A. Toledo-Antonio, Tin sulfide thin films by pulse electrodeposition: structural, morphological, and optical properties, *J. Electrochem. Soc.* 157 (3)

- (2010) H337–H341.
- [50] H.R. Chandrasekhar, R.G. Humphreys, U. Zwick, M. Cardona, Infrared and Raman spectra of the IV–VI compounds SnS and SnSe, *Phys. Rev. B* 15 (4) (1977) 2177–2183.
- [51] M. Li, Y. Wu, T. Li, Y. Chen, Revealing anisotropy and thickness dependence of Raman spectra for SnS flakes, *RSC Adv.* 7 (2017) 48759–48765.
- [52] H. Kafashan, Optoelectronic properties of In-doped SnS thin films, *Ceram. Int.* 45 (1) (Jan. 2019) 334–345.
- [53] R. Browning, P. Plachinda, P. Padigi, R. Solanki, S. Rouvimov, Growth of multiple WS<sub>2</sub>/SnS layered semiconductor heterojunctions, *Nanoscale* 8 (4) (2016) 2143–2148.
- [54] Y. Kawano, J. Chantana, T. Minemoto, Impact of growth temperature on the properties of SnS film prepared by thermal evaporation and its photovoltaic performance, *Curr. Appl. Phys.* 15 (8) (2015) 897–901.
- [55] P. Sinsersuksakul, J. Heo, W. Noh, A.S. Hock, R.G. Gordon, Atomic layer deposition of tin monosulfide thin films, *Adv. Energy Mater.* 1 (6) (2011) 1116–1125.
- [56] J.S. Zhu, X.M. Lu, W. Jiang, W. Tian, M. Zhu, M.S. Zhang, X.B. Chen, X. Liu, Y.N. Wang, Optical study on the size effects in BaTiO<sub>3</sub> thin films, *J. Appl. Phys.* 81 (3) (1997) 1392–1395.
- [57] M. Devika, N.K. Reddy, D.S. Reddy, Q. Ahsanulhaq, K. Ramesh, E.S.R. Gopal, K.R. Gunasekhar, Y.B. Hahn, Synthesis and characterization of nanocrystalline SnS films grown by thermal evaporation technique, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2) (2008) H130–H135.
- [58] S. Lopez, A. Ortiz, Spray pyrolysis deposition of Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub> thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (11) (1994) 2130–2133.
- [59] T.S. Reddy, M.C.S. Kumar, Co-evaporated SnS thin films for visible light photodetector applications, *RSC Adv.* 6 (98) (2016) 95680–95692.
- [60] R.W. Miles, O.E. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices, *Thin Solid Films* 517 (17) (2009) 4702–4705.
- [61] P. Nair, M.T.S. Nair, V.M. García, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M.E. Rincón, Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52 (3–4) (1998) 313–344.
- [62] N.K. Reddy, Growth-temperature dependent physical properties of SnS nanocrystalline thin films, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2 (6) (2013) P259–P263.
- [63] C. Gao, H. Shen, Influence of the deposition parameters on the properties of orthorhombic SnS films by chemical bath deposition, *Thin Solid Films* 520 (9) (2012) 3523–3527.
- [64] S.A. Bashkirov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov, Physical properties of SnS thin films fabricated by hot wall deposition, *Semiconductors* 45 (6) (2011) 749–752.
- [65] Z. Xu, Y. Chen, Fabrication of SnS thin films by a novel multilayer-based solid-state reaction method, *Semicond. Sci. Technol.* 27 (3) (2012) 1–5.
- [66] P.A. Nwofe, K.T.R. Reddy, G. Sreedevi, J.K. Tan, I. Forbes, R.W. Miles, Single phase, large grain, p-conductivity-type SnS layers produced using the thermal evaporation method, *Energy Procedia* 15 (2011) 354–360, 2012.
- [67] S.R. Jain, S. Soundararajan, The dipole moments and molecular structure of chloral and bromal hydrates, *Tetrahedron* 20 (6) (1964) 1589–1592.
- [68] J.K. Gregory, D.C. Clary, K. Liu, M.G. Brown, R.J. Saykally, The water dipole moment in water clusters, *Science* 275 (5301) (1997) 814–817.
- [69] D. Avellaneda, G. Delgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells, *Thin Solid Films* 515 (15) (2007) 5771–5776.
- [70] E. Guneri, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, F. Gode, C. Gumus, Effect of deposition time on structural, electrical, and optical properties of SnS thin films deposited by chemical bath deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (4) (2010) 1189–1195.
- [71] K. Hartman, J.L. Johnson, M.I. Bertoni, D. Recht, M.J. Aziz, M.A. Scarpulla, T. Buonassisi, SnS thin-films by RF sputtering at room temperature, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7421–7424.
- [72] B. Ghosh, R. Bhattacharjee, P. Banerjee, S. Das, Structural and optoelectronic properties of vacuum evaporated SnS thin films annealed in argon ambient, *Appl. Surf. Sci.* 257 (8) (2011) 3670–3676.
- [73] B. Ghosh, R. Roy, S. Chowdhury, P. Banerjee, S. Das, Synthesis of SnS thin films via galvanostatic electrodeposition and fabrication of CdS/SnS heterostructure for photovoltaic applications, *Appl. Surf. Sci.* 256 (13) (2010) 4328–4333.
- [74] T.H. Sajeesh, A.R. Warriar, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS, *Thin Solid Films* 518 (15) (2010) 4370–4374.