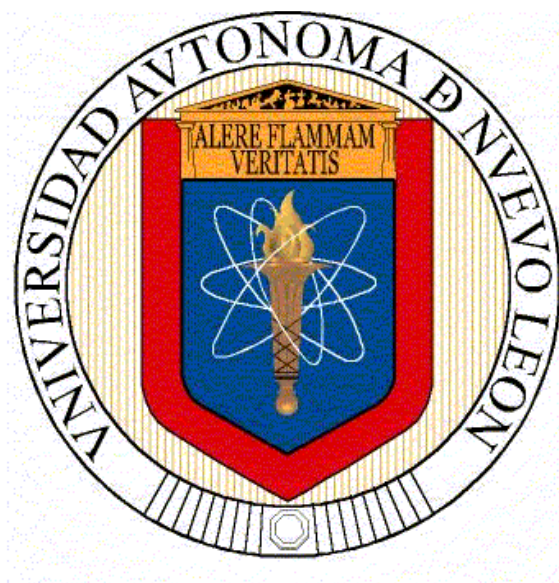


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**Estudio del desempeño electroquímico del sulfuro de estaño para la reacción de
evolución de hidrógeno**

Por

Jiliany Jessy Nabet

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con
Orientación en Química de los Materiales**

Dra. Yolanda Peña Méndez

Directora de la Tesis

Febrero 2025

**Estudio del desempeño electroquímico del sulfuro de estaño para la
reacción de evolución de hidrógeno**

Aprobación de la tesis:

Dra. Yolanda Peña Méndez

Presidente

Dr. Israel López Hernández

Secretario

Dr. Eduardo Sánchez Cervantes

Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Estudios de Posgrado

**Estudio del desempeño electroquímico del sulfuro de estaño para la
reacción de evolución de hidrógeno**

Revisión de la tesis:

Dra. Edith Osorio de la Rosa

Co-asesora

Dra. María Fernanda Retana Betancourt

Comité Tutorial

Dr. Israel López Hernández

Comité Tutorial

Dr. Eduardo Sánchez Cervantes

Comité Tutorial

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Estudios de Posgrado

This Thesis is dedicated to:

The shining light that guides me from the sky since January 3rd, 2008, my
mother

Yvette Esther Gansino

My family for their everlasting support and
unconditional love

&

Epsy, Miles, Kike+, Volcan+, & Toby+

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco profundamente a Dios por todas las oportunidades y bendiciones que me ha concedido, por su constante protección y por guiarme siempre en el camino correcto. A mi familia, mi mayor fuente de fortaleza: a mi abuela y mi madre, por su amor incondicional, su comprensión infinita y esas pláticas llenas de motivación que tanto han significado para mí. A mis hermanos, Kelly y Jovan, por las alegrías y momentos compartidos que atesoro con todo mi corazón. A mi tío y hermano, Elio, por su apoyo incondicional y constante. A mi tía Soly, por estar siempre a mi lado, brindándome su apoyo inquebrantable. A mi padre, por su respaldo incondicional.

Con todo mi corazón, agradezco a mis asesores. A la Dra. Yolanda Peña Méndez, por brindarme la oportunidad de trabajar en este proyecto y por su infinita amabilidad y disposición para ayudarme en todo lo que estuviera a su alcance. A la Dra. Edith de la Rosa Osorio, por sus valiosas enseñanzas, apoyo incondicional y sabios consejos durante estos últimos dos años. Al Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez, a quien le debo una gratitud infinita por abrirme sus puertas y brindarme la libertad de aprender, explorar y crecer. Aprecio profundamente su generosidad de mis asesores al compartir su vasto conocimiento conmigo, lo que ha sido una verdadera bendición en mi camino académico.

A la Dra. María Fernanda Retana, por su ayuda desde el primer día y por las enseñanzas que siempre me ha compartido. A la Dra. Kari y al Dr. Dani, les expreso mi más sincero y profundo agradecimiento por recibirme con total generosidad, permitiéndome crecer, y aprender. Su apoyo incondicional y el conocimiento que tan amablemente me han transmitido han sido una luz en mi formación, por lo cual les estoy eternamente agradecido.

A mis compañeras y amigas, Marizé y Clarissé Hernández Santana, por estar siempre pendientes de mí, por las risas compartidas y por los momentos inolvidables tanto en las clases como fuera de ellas, explorando juntas. A mi compañero, y amigo, Alberto Baeza, mi más sincero agradecimiento por haber estado a mi lado en cada paso de este viaje, apoyándome incondicionalmente en los momentos más difíciles y compartiendo conmigo noches interminables de estudio, de aprendizaje y de nuevas experiencias.

A Karina Navarro Zapata, Subdirección y Control Escolar del posgrado y a la Lic. María Luisa Rodríguez González y Coordinación de Asuntos Migratorios por estar siempre al tanto de mí y de mis trámites, incluso desde antes de mi llegada a la universidad. Agradezco también al Instituto de Energía Renovable por abrirme sus puertas para realizar mi estancia de investigación y por brindarme todo el apoyo necesario durante mi tiempo ahí. Al Dr. Manuel Eduardo Serrano Nava del Centro de Investigación en Ingeniería y ciencias aplicadas de la Universidad Autónoma de Morelos por su valioso apoyo en la caracterización XRD. Al Dr. David Avellaneda, de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, por su ayuda con la caracterización XPS.

Extiendo mi más sincero agradecimiento a todos mis profesores y a los miembros de mi comité tutorial, por sus valiosos consejos y correcciones, así como a todos los integrantes de la Facultad de Ciencias Químicas que me brindaron su apoyo durante estos dos años de maestría.

Finalmente, estoy profundamente agradecida con el CONAHCYT por su invaluable apoyo financiero. Gracias a esta beca, no solo he podido enfocarme plenamente en mis estudios y proyecto de investigación, sino que también he tenido la oportunidad de desarrollarme profesionalmente sin las preocupaciones económicas que tantas veces limitan el crecimiento académico.

Resumen

I.S.E. Jiliany Jessy Nabet

Febrero 2025

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León

Título del estudio: Estudio del desempeño electroquímico del sulfuro de estaño para la reacción de evolución de hidrógeno

Número de páginas: 130

Área de estudio: Química de los materiales

Propósito y método de estudio: Obtener películas delgadas de SnS mediante el depósito por baño químico seguido de tratamiento térmico durante 1 h a 400 °C para determinar sus propiedades en el uso como electrodos en celdas fotoelectroquímicas para la producción de H₂.

Contribuciones y conclusiones: La producción de hidrógeno catalítica se lleva a cabo mediante procesos superficiales en electrodos semiconductores que deben contar con propiedades fotoeléctricas y electroquímicas óptimas para garantizar una eficiencia adecuada. En este proyecto, se sintetizaron películas delgadas de SnS mediante el depósito por baño químico, las cuales demostraron poseer características prometedoras tanto en propiedades fotoeléctricas como de desempeño electroquímico. Se estudio algunos parámetros de las películas como, la absorción de luz, la resistencia de transferencia de carga y la pendiente de Tafel, que son fundamentales en la eficiencia en la reacción de evolución de hidrógeno.

Además, las películas delgadas de SnS exhibieron una combinación única de propiedades que las hacen adecuadas para su integración en celdas fotoelectroquímicas.

Este trabajo destaca el potencial de las películas delgadas de SnS, sintetizadas mediante un método económico y reproducible, para la producción de hidrógeno verde en celdas fotoelectroquímicas. Las características estudiadas del material representan una contribución significativa hacia el desarrollo de materiales semiconductores eficientes y sostenibles.

Firma del asesor:

TABLA DE CONTENIDO

Sección	Página
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Transición Energética Global.....	1
1.1.1 El comienzo de la era Energética	2
1.1.2 Combustibles Fósiles	2
1.1.3 Panorama Energético Contemporáneo	3
1.2 Estadísticas Actuales del Sector Energético	3
1.3 Hidrógeno	4
1.3.1 Economía del Hidrógeno	4
1.3.2 Disponibilidad y Producción de Hidrógeno	5
1.4 Electrólisis de Agua	6
1.4.1 Electrolisis Fotoelectroquímica.....	7
1.4.2 Procesos Claves en la Electrolisis en la PEC.....	9
1.5 Reacción de Evolución de Hidrógeno.....	10
1.6 Selección de Materiales	11
1.6.1 Semiconductores.....	12

1.6.2	Materiales Usados Para la Producción PEC de Hidrógeno.....	13
1.6.3	Sulfuro de Estaño (SnS).....	14
1.6.3.1	Características y Estructura Cristalina	14
1.6.3.2	Películas delgadas de SnS	15
1.6.4	Síntesis de Películas Delgadas de SnS	16
1.7	Deposición de Baño Químico	16
1.7.1	Preparación de Precursores.....	17
1.7.2	Formación del Baño químico.....	17
1.7.3	Incubación.....	17
1.7.4	Nucleación y Crecimiento.....	18
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES		20
2.1	Antecedentes Históricos.....	20
2.2	Antecedentes contemporáneos.....	21
2.3	Análisis Crítico.....	28
2.4	Contribución Científica	29
2.5	Hipótesis.....	29
2.6	Objetivos	29
2.6.1	Objetivo General	29
2.6.2	Objetivos Específicos	30

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	31
3.1 Síntesis de Películas Delgadas de SnS	31
3.1.1 Materiales.....	31
3.1.2 Deposito por baño químico.....	31
3.1.3 Tratamiento térmico de las películas delgadas de SnS.....	32
3.2 <i>Caracterización de las películas delgadas de SnS</i>	32
3.2.1 Difracción de rayos x.....	33
3.2.1.1 Principios fundamentales.....	33
3.2.2 Espectroscopía Raman	35
3.2.2.1 Principios fundamentales.....	35
3.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	36
3.2.3.1 Principios fundamentales.....	36
3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido.....	37
3.2.4.1 Principios fundamentales.....	38
3.2.5 Medición de Fotorrespuesta por el Método de Dos Puntos.....	39
3.2.5.1 Principios fundamentales.....	40
3.2.6 Espectroscopía UV-Vis.....	41
3.2.6.1 Principios Fundamentales.....	41
3.2.7 Análisis de Fotoluminiscencia	43
3.2.8 Caracterización Electroquímica.....	45
3.2.8.1 Procesos Electroquímicos en la Superficie del Electrodo	46
3.2.8.2 Voltametría Cíclica (CV).....	47
3.2.8.3 Voltametría Lineal de Barrido (LSV)	48

3.2.8.4	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	50
3.2.9	Cromatografía de Gases para la Producción Fotocatalítica de Hidrógeno..	52
3.2.9.1	Principios Fundamentales.....	53
3.3	Disposición de residuos.....	54
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		55
4.1	Espesor de las películas delgadas SnS	55
4.2	Difracción de rayos X de las películas delgadas de SnS.....	56
4.3	Espectroscopía Raman de películas delgadas de SnS	60
4.4	Microscopía electrónica de barrido de SnS	63
4.5	Espectroscopía de energía dispersiva de películas delgadas de SnS	65
4.6	XPS de películas delgadas de SnS	66
4.7	Espectroscopía UV-Vis de películas delgadas de SnS.....	68
4.7.1	Coefficiente de absorción.....	69
4.7.2	Banda de Energía (E_g)	70
4.8	Fotorrespuesta de películas delgadas de SnS	72
4.9	Análisis de fotoluminiscencia de películas de SnS.....	75
4.10	Caracterización Electroquímica	78
4.10.1	Potencial de Circuito Abierto	79

4.10.2	Voltamperometría Cíclica	80
4.10.3	Voltamperometría Lineal.....	83
4.10.4	Pendiente de Tafel.....	85
4.10.5	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	88
4.11	Medición fotocatalítica de H ₂	91
4.12	Comparación de antecedentes.....	93
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....		96
REFERENCIAS.....		99

TABLA DE FIGURAS

Figura 1.1 : El uso del hidrógeno en las infraestructuras de gas y energía.....	5
Figura 1.2: Esquema de un electrocatalizador	7
Figura 1.3 : Esquema de una celda fotoelectroquímica para la producción de H ₂ y O ₂ ..	8
Figura 1.4 : Bandas de valencia y conducción de un semiconductor, [2]	12
Figura 1.5: Estructura Pnma SnS [25].....	15
Figura 3.1. a) Esquema del sistema de un difractor, b) interacción de el haz incidente con una muestra por ley de Bragg [42].	34
Figura 3.2. Representación de la Función de Trabajo WF en un sistema de diagrama de bandas de un semiconductor [47].	37
Figura 3.3. Esquema de la pera de Interacción del haz de electrones sobre una muestra [48].....	38
Figura 3.4: Configuración de método de dos puntos [38].....	40
Figura 3.5. Fotoluminiscencia causada por un fotón incidente y un fotón emitido desde un sistema cristalino y un sistema molecular, [55].	44
Figura 3.6. Configuración de estación de trabajo electroquímica.....	45
Figura 3.7: Voltamperograma Reversible de una solución [59].....	48
Figura 3.8: Estación de trabajo electroquímico y representación de procesos en WE [61].	49
Figura 3.9. Diagrama simplificado de la configuración para una EIS potencioestática [63].	51
Figura 3.10. Diagrama de (a) reactor y (b) configuración de cromatógrafo de gas.	53

Figura 4.1 : El crecimiento del espesor de las películas delgadas de SnS depositados entre 2 y 8 h.	55
Figura 4.2: Los patrones de difracción de las muestras de películas delgadas de SnS.	57
Figura 4.3 : a) Espectroscopía de Raman de las 7 muestras de las películas delgadas de SnS.	61
Figura 4.4 : a) Diagrama con Curvas FFT de cada muestra; b) Diagrama de modos vibracionales observados entre 540 y 150 cm^{-1}	62
Figura 4.5: Micrografías de las muestras de películas delgadas de SnS: a) SnS-2, b) SnS-3, c) SnS-4, d) SnS-5, e) SnS-6, f) SnS-7, g) SnS-8.	64
Figura 4.6 : Porcentaje atómico presente en las muestras de SnS y relación Sn:S.	66
Figura 4.7: Espectros XPS de muestra SnS-3.	67
Figura 4.8: a) Espectro de transmitancia y b) espectro de reflectancia de las películas delgadas de SnS.	69
Figura 4.9: Grafica Tauc para la determinación de E_g de la muestra SnS-2.	70
Figura 4.10: Grafica mostrando la tendencia de disminución de E_g de acuerdo con el incremento de tiempo de deposición.	71
Figura 4.11: Fotorrespuesta de las muestras medidas en tres ciclos de oscuridad e iluminación a 100 mW/cm^2	73
Figura 4.12: a) Comparación del cambio de fotocorriente obtenido al iluminar la muestra; b) Grafica describiendo conductividad con y sin luz de las muestras.	74
Figura 4.13: a) Espectro PL con curvas FFT; b) Curvas de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas; c) Convoluciones de espectro de muestra SnS-2.	77

Figura 4.14 : Voltamperogramas cíclicos de los electrodos FTO/SnS entre 0 y -0.5 V _{HRE}	81
Figura 4.15: Voltamperogramas de barrido lineal de los electrodos FTO/SnS.....	84
Figura 4.16: Pendiente de Tafel correspondientes a los electrodos FTO, SnS-3, SnS-4 y SnS-7.	86
Figura 4.17: Diagrama de Nyquist de los electrodos FTO y FTO/SnS	89
Figura 4.18: Circuito Randles CPE con difusión de los electrodos analizados.	90
Figura 4.19: Producción fotocatalítica de H ₂ de las muestras SnS-3, SnS-6 y SnS-7 con una iluminación de 1,000 Wm ⁻²	92

TABLA DE ECUACIONES

Ecuación 1.1. Reacción de Evolución de Oxígeno.....	9
Ecuación 1.2. Reacción de Evolución de Hidrógeno.....	9
Ecuación 1.3. HER en medio ácido.....	10
Ecuación 1.4. HER en medio alcalino.	10
Ecuación 1.5. HER en medio neutral.	10
Ecuación 3.1. Ley de Bragg	34
Ecuación 3.2. Energía de enlace de los electrones.	37
Ecuación 3.3. Sensibilidad fotoconductiva	40
Ecuación 3.4. Coeficiente de fotorrespuesta.....	41
Ecuación 3.5. Relación entre fenómenos de luz	42
Ecuación 3.6. Ecuación de Tauc.	42
Ecuación 3.7. Ecuación de Nernst.	49
Ecuación 3.8. Ecuación de Randles-Sevcik.....	50
Ecuación 3.9. Ecuación de Levich.	50
Ecuación 4.1. Relación de Debye-Scherrer para la determinación de tamaño de cristal.	58
Ecuación 4.2. Modelo de Williamson-Hall	58
Ecuación 4.3. Ecuación para determinar microtensión.	58
Ecuación 4.4. Ecuación para determinar número de cristales.	59
Ecuación 4.5. Fórmula para coeficiente de absorción.....	69

LISTADO DE TABLAS

Tabla 4.1: Parámetros microestructurales obtenidos por difracción de rayos X. .	59
Tabla 4.2: Máximos y mínimos del coeficiente de absorción entre 400 y 800 nm.	70
Tabla 4.3: Parámetros obtenidos de las mediciones de fotorrespuesta.	75
Tabla 4.4: Potenciales de estabilidad de las muestras FTO/SnS estudiadas.....	79
Tabla 4.5: Potencial de reacción de evolución de hidrógeno de electrodos estudiados.	85
Tabla 4.6 : Pendiente de Tafel correspondientes a los electrodos analizados.	87
Tabla 4.7: componentes del circuito equivalente de electrodos SnS-2 a SnS-7....	90
Tabla 4.8 : Comparación de literatura previa con los resultados obtenidos.	94

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de recursos energéticos renovables y sustentables, es esencial tomar en cuenta los retos globales sobre el cambio climático, la seguridad energética y la conservación de la Tierra. Debido a estas circunstancias se han propuesto objetivos donde se espera reducir la contaminación generada por el sector energético por el uso de fuentes convencionales. El hidrógeno, es un vector energético eficiente y limpio, ha emergido como un candidato prometedor para su uso en sistemas de energía sustentables como es la electrólisis de agua. Una de las reacciones esenciales en la producción de hidrógeno es la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés), dado que es un paso fundamental en el proceso de la división del agua y otros métodos electroquímicos. El desarrollo de catalizadores eficientes, de bajo costo y sustentable para la HER es esencial para facilitar la adaptación de las tecnologías de hidrógeno a gran escala. No obstante, la investigación en estos materiales se ha convertido en un factor clave para lidiar con las estrategias y propuestas dadas para lograr un panorama energético global y resiliente en la transición energética de la era de combustibles fósiles a una nueva generación de energía verde [1, 2].

1.1 Transición Energética Global

La historia energética global se puede dividir en distintas eras caracterizadas por las transiciones principales de suministro y utilización de energía. Estas transiciones han ayudado en el desarrollo tanto social como tecnológico y en el incremento de la eficacia y eficiencia en los métodos de producción y conversión de energía, impulsando el crecimiento y avance de la comunidad.

1.1.1 El comienzo de la era Energética

Hace más de 300,000 años nuestra dependencia energética estaba limitada a la fuerza metabólica y el uso ineficiente del fuego para la cacería y supervivencia. La domesticación de animales y el aprovechamiento del fuego para el procesamiento de materiales marcó un cambio importante. La llegada de la rueda de agua, los molinos de viento y el uso tradicional de la biomasa como fuentes de energía facilitó la transición hacia un estilo de vida agrícola con mayor eficiencia. Posteriormente, el carbón, con su uso versátil y bajo costo, emergió como un suministro prominente energético en el siglo XVIII [3].

1.1.2 Combustibles Fósiles

En 1882, el carbón se convirtió en el combustible principal en la primera planta eléctrica construida, marcando la transición energética hacia el comienzo de la era de los combustibles fósiles. En los años subsecuentes se observó una serie de avances tecnológicos, sociales e industriales en la producción y uso energético, seguido por el descubrimiento del petróleo y gas natural que diversificaron el panorama energético. Los combustibles fósiles han dominado el sector energético desde el comienzo de su uso, representando más del 80% del consumo global desde 2021 [3, 4]. A pesar de su uso y avance extenso, estos combustibles han causado inquietud por la contribución a los gases de efecto invernadero y su demanda global en exceso y su posible decadencia en un futuro próximo.

1.1.3 Panorama Energético Contemporáneo

En las décadas recientes, las preocupaciones del impacto ambiental y el desequilibrio social por la alta dependencia en combustibles fósiles y el aumento en la demanda de la seguridad energética, nos han llevado a un nuevo enfoque basado en las fuentes renovables. La energía solar, eólica, hidroeléctrica y geotermal han ganado prominencia como alternativas viables que ofrecen una opción sustentable [5]. El uso de fuentes renovables ha estado presente desde antes del uso de combustibles fósiles, pero su potencial quedo sin explorar y su uso era extremadamente limitado hasta años recientes. Invenciones como la primera turbina de agua práctica del año 1872, el efecto de la celda de combustible identificado en el año 1838, y la primera celda fotovoltaica desarrollada en 1883, continúan siendo investigadas en el ámbito científico dado su aumento en relevancia al abordar los retos energéticos contemporáneos. A medida que se avance, aceptar nuevas prácticas y tecnologías sustentables es esencial para asegurar un futuro seguro, ecológico y responsable para las futuras generaciones [6].

1.2 Estadísticas Actuales del Sector Energético

Actualmente, en el sector energético, las energías renovables están creciendo rápidamente y hasta el 2023 representan el 14.56% del consumo global [7, 8]. Desafortunadamente, esto solo es una porción de la energía utilizada globalmente, por lo que los recursos renovables aun necesitan destacar en los sectores de transporte y calefacción. Para lograr el objetivo de un futuro sustentable, debemos depender de los sistemas renovables ya implementados como son las fuentes eólicas y fotovoltaicas. Pero para poder reducir las emisiones de contaminantes se debe recurrir a tecnologías

que aún están en fases de investigación, como son las tecnologías propuestas para el uso de hidrógeno como un combustible [9].

1.3 Hidrógeno

El hidrógeno es el elemento químico más ligero y simple que constituye el 75% de la masa total del universo [10, 11]. Históricamente, ha sido utilizado principalmente para la industria química pero después de la crisis petrolera del año 1973, la primera propuesta de la economía de hidrógeno fue planteada. Esto marcó el comienzo del reconocimiento del hidrógeno como un vector energético y su potencial para lograr un sector energético sustentable [3]. Por lo cual, el hidrógeno es considerado el combustible renovable más prominente del futuro. Posee una combustión energética por unidad de masa alta y una ignición energética relativamente baja. Su densidad energética por unidad de masa es entre 120 y 142 MJ/kg haciendo lo una opción viable para el sector energético [12].

1.3.1 Economía del Hidrógeno

Para alcanzar una transición energética renovable, el enfoque en la economía del hidrógeno se ha intensificado, donde se propone el hidrógeno como el portador energético alternativo [13]. La versatilidad del hidrógeno proviene de su habilidad de integrarse con sistemas energéticos e infraestructuras ya existentes; lo que facilita una transición al uso de alternativas limpias. Esta economía representa una solución próxima para lidiar con la demanda global energética que sigue incrementando anualmente, y en conjunto reducir los conflictos que siguen aumentando debido al cambio climático y emisiones de gases efecto invernadero (GEI) [12, 14].

El concepto clave es el uso extensivo del hidrógeno en diversas formas y sistemas, que sostiene un potencial significativo para reducir las emisiones de GEI y la dependencia a los combustibles fósiles. Como se puede observar en la Figura 1.1, el hidrógeno tiene múltiples funciones como materia prima en procesos industriales, combustible para transporte y calefacción y una forma de generación, almacenamiento y distribución de electricidad [13].

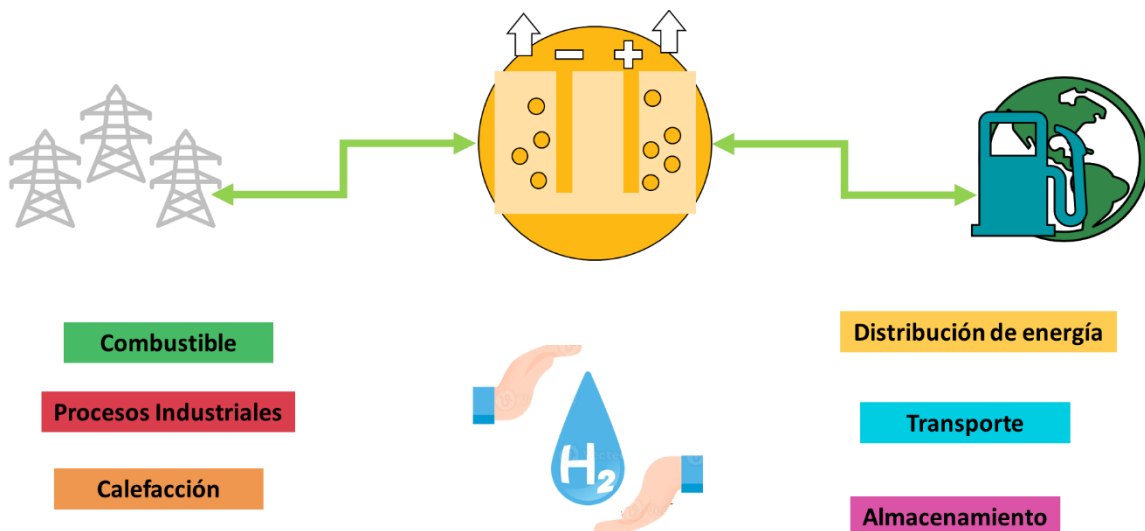


Figura 1.1 : El uso del hidrógeno en las infraestructuras de gas y energía.

A pesar de las ventajas que promete la economía del hidrógeno, los desafíos principales son que no existe libremente en la naturaleza y que se cuenta con una tecnología limitada para la producción de hidrógeno verde.

1.3.2 Disponibilidad y Producción de Hidrógeno

El hidrógeno es raramente encontrado en la naturaleza en su forma elemental, y típicamente existe en compuestos orgánicos con carbón o en moléculas de agua con oxígeno. El 71% de la superficie de la tierra está cubierta de agua y representa un potencial suministro considerable para la extracción del hidrógeno [10, 12]. El desarrollo

de métodos eficientes y de bajo costo para la producción verde del hidrógeno es esencial para el ajuste integral de las tecnologías de hidrógeno.

De esta forma, el hidrógeno se puede obtener con métodos que requieren el uso de biomasa, gas natural, y agua. Esto incluye la reforma del metano con vapor, la gasificación de biomasa, la división de agua termoquímica y la electrolisis.

Cada uno de estos métodos tiene sus ventajas y limitaciones, pero en general requieren una alta cantidad de energía y poseen desafíos para escalar y producir hidrógeno verde a bajo costo. Por lo tanto, algunos de estos métodos se pueden suministrar por energías renovables como es el método de la electrolisis de agua, el cual permite la obtención de gas de hidrógeno de una forma verde y se puede almacenar y transportar relativamente fácil comparado al uso de la red eléctrica.

El avance de las tecnologías en la electrolisis fotoelectroquímica (PEC, por sus siglas en inglés) ofrece un camino prometedor para la extracción de hidrógeno y acerca la esperanza de mejorar la situación energética.

1.4 Electrólisis de Agua

El incremento global de la demanda de suministros limpios ha intensificado las investigaciones y esfuerzo para desarrollar métodos de producción de H₂ eficientes. Tradicionalmente los combustibles fósiles han sido la materia prima principal para la obtención de H₂. Pero los renovables pueden funcionar como una alternativa para almacenar energía en la forma de hidrógeno por lo que se convierte en un vector energético [15].

La electrolisis es el proceso de dividir el agua en sus dos elementos constituyentes, hidrógeno y oxígeno. Como se puede observar en la Figura 1.2 el proceso requiere un electrolizador que consiste en un ánodo, un cátodo y una membrana de intercambio de iones. Los electrodos se interconectan con un cable conductor y se suministra de una fuente. Cuando se le aplica un potencial, la reacción ocurre y los gases generados se acumulan en sus electrodos respectivos [16]. El proceso requiere el uso de un potencial externo, el cual es considerado la principal desventaja en la obtención de H_2 ya que se llega a ocupar excesivas cantidades de energía.

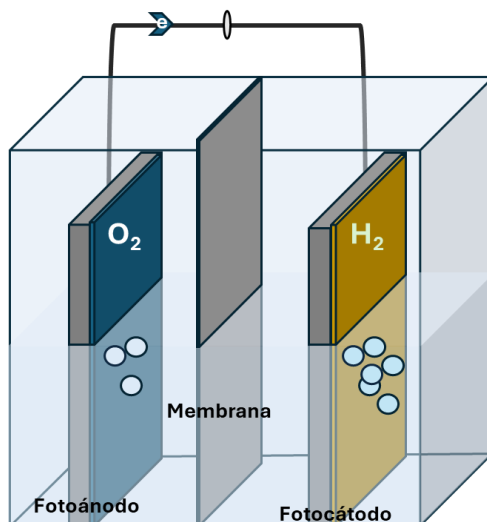


Figura 1.2: Esquema de un electrocatalizador

1.4.1 Electrolisis Fotoelectroquímica

La obtención de H_2 vía procesos electrolíticos requiere un aporte alto de energía y propiedades fisicoquímicas específicas de los electrodos usados. El proceso de electrolisis fotoelectroquímico es un enfoque más viable para la obtención de H_2 . Este proceso simula fotosíntesis artificial donde la energía solar es convertida en energía química. Lo cual se logra con el uso de una PEC, como se observa en la Figura 1.3, que

tiene una configuración similar a la de un electrolizador. La diferencia entre los dos está en los electrodos, ya que para la electrolisis fotoelectroquímica se requieren electrodos hechos de materiales semiconductores que absorben la luz solar y lo transforman para la obtención de reacciones electroquímicas.

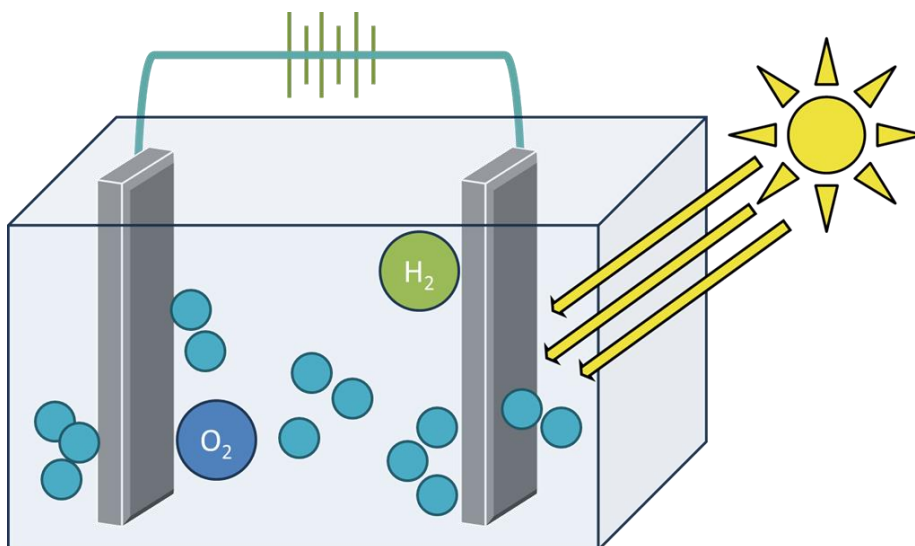
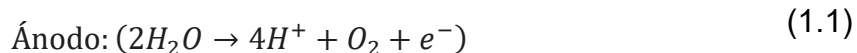


Figura 1.3 : Esquema de una celda fotoelectroquímica para la producción de H₂ y O₂.

En la electrolisis de un mol de agua se obtiene un mol de hidrógeno y medio mol de oxígeno. Para esto se utiliza la primera ley de la termodinámica y los potenciales termodinámicos. La energía para la disociación y expansión de los gases producidos es suministrada por el proceso y se toman en cuenta mediante el cambio en entalpía considerando que el sistema trabaja en condiciones de presión y temperatura de 1 atm y 298 K, respectivamente. La expansión de los gases producidos ocurre mediante el cambio de energía interna por lo que este cambio de entalpía representa la energía necesaria para completar la electrolisis. Las reacciones de reducción se llevan a cabo en el cátodo y las reacciones de oxidación en el ánodo. Las reacciones en la electrolisis de agua se pueden observar en las Ecuaciones (1.1) y (1.2):



En la configuración experimental, al menos un electrodo debe funcionar como fotoelectrodo, dependiendo el propósito específico del trabajo o aplicación dada. Regularmente, el ánodo se utiliza como el fotoelectrodo, aunque el uso de un fotocátodo ofrece sus propias y distintas ventajas por lo que la investigación de estos materiales es necesario [15, 17].

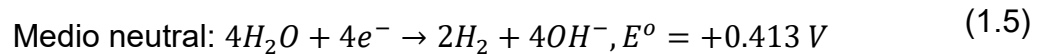
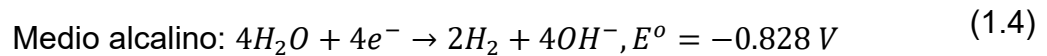
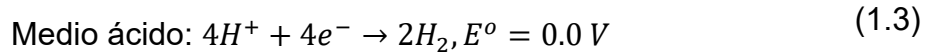
1.4.2 Procesos Claves en la Electrolisis en la PEC

El hidrógeno es reconocido por ser un portador energético con un gran potencial para diversas aplicaciones, pero para aprovechar este potencial se requiere un entendimiento profundo de los diferentes procesos detrás de las reacciones esenciales en los electrodos utilizados.

Los procesos fotoelectroquímicos comienzan con la absorción de la luz solar por el cátodo, un semiconductor que tenga un coeficiente de absorción y propiedades fotocatalíticas adecuadas, para excitar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción generando los pares electrón hueco. La separación de carga eficiente es crucial para este proceso ya que es necesario que se mantengan separados los electrones y huecos para prevenir la recombinación y poder transportar las cargas a los electrodos respectivos y prevenir la pérdida energética para el involucramiento de las cargas a las reacciones subsecuentes. Los iones positivos migran mediante la membrana de intercambio de protones y los electrones migran vía el circuito externo para llegar a la superficie del cátodo para participar en la HER [18, 19].

1.5 Reacción de Evolución de Hidrógeno

La reacción de evolución de hidrógeno es un proceso crucial que ocurre como parte de la producción de hidrógeno mediante el uso de un electrocatalizador, en el cátodo donde se da la reducción de protones. El agua es un compuesto altamente estable y con muy baja conductividad. Debido a esto, se mejora su conductividad mediante el uso de electrolitos como el ácido sulfúrico, el hidróxido de potasio o el fosfato de potasio, para obtener un medio ácido, alcalino o neutro. Por ello, las reacciones que ocurren en el cátodo de un electrolizador varían, como se puede observar en las siguientes ecuaciones:



En electrolizadores comerciales, la electrolisis ocurre a un potencial de la celda entre 1.8 a 2.0 V. Esto es mayor del valor teórico de 1.23 V dado que se requiere un potencial adicional que se conoce como el sobrepotencial para superar las barreras energéticas en el sistema de reacción. Los factores que aportan al sobrepotencial incluyen resistencias dado por el electrodo, electrolito, distancia entre electrodos y por los circuitos integrados al sistema. Para poder lograr la electrolisis es necesario un potencial mayor a lo teórico para superar estas pérdidas presentes en el sistema. Este sobrepotencial se

puede reducir por el uso de electrocatalizadores para las reacciones la HER y la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés).

El paso principal que ocurre durante la HER es la adsorción de hidrógeno en la superficie del electrodo por la descarga de protones. Esto se conoce como la reacción de Volmer. El otro paso es la desorción de H₂ del cátodo ya sea mediante un mecanismo electroquímico (reacción Heyrovsky) o un mecanismo químico (reacción Tafel). Los valores de las pendientes son 11 mV dec⁻¹ para la reacción Volmer, 25-35 mV dec⁻¹ para la reacción de Tafel y mayor de 39 mV dec⁻¹ para la reacción de Heyrovsky. Entre los dos, la reacción más eficiente es el mecanismo de Tafel dado que una menor pendiente significa una reacción cinética más rápida. Tanto en medios ácidos como alcalinos puede ocurrir cualquiera de los dos mecanismos y esto dependería de que tan eficiente es el material [20].

1.6 Selección de Materiales

Aunque un Sistema PEC tiene varias ventajas prometedoras, su mayor desafío está relacionado a la selección de materiales estables y apropiados para su uso. Particularmente en el fotocátodo la banda prohibida adecuada se encuentra entre 1.2 y 2.4 eV. La diferencia entre la banda de conducción y de valencia debe ser lo suficiente para que se pueda llevar a cabo la HER. Esto asegura la disponibilidad suficiente de la energía necesaria para la transferencia de electrones y la HER. También, una gran área superficial activa facilita la absorción de luz y maximiza el número de sitios de reacción por HER. El coeficiente de absorción debe ser mayor a $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de luz visible con estabilidad química y térmica. De igual manera, es importante que se tenga una resistencia baja de transferencia de carga para evitar una acelerada recombinación

de par electrón-hueco. Cabe mencionar que también debe tener una baja resistencia a la fotocorrosión y ser de bajo costo. Se debe considerar cuidadosamente estos aspectos fundamentales para asegurar la obtención de un material semiconductor que posea las propiedades electroquímicas y fotocatalíticas adecuadas para la HER [18].

1.6.1 Semiconductores

Los semiconductores son materiales con una conductividad eléctrica que se encuentra entre los conductores y aislantes, lo que significa que hay una banda de energía entre las bandas de valencia y conducción. Esto es una característica clave de los semiconductores conocido como la banda de energía (E_g). En la Figura 1.4 se muestra la diferencia de energía entre la banda de valencia (llena de electrones) y la banda de conducción (llena de huecos) donde los electrones se pueden mover libremente.

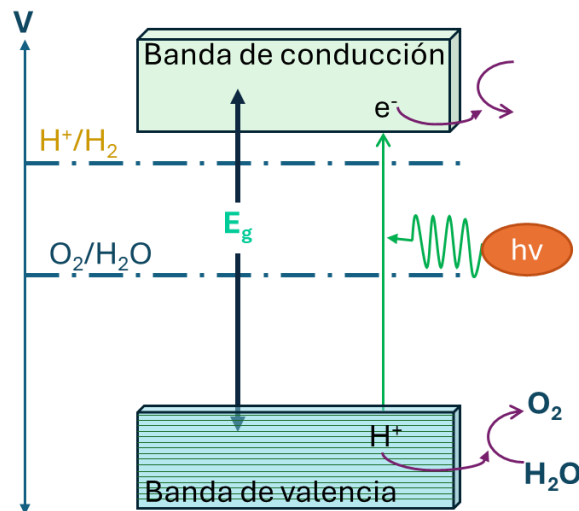


Figura 1.4 : Bandas de valencia y conducción de un semiconductor, [2]

Estos materiales poseen conductividad eléctrica moderada que se puede controlar con dopajes, un proceso donde se agregan impurezas para alterar las propiedades eléctricas. Esto permite la creación de semiconductores de tipo N que poseen un exceso de

electrones y tipo P que tienen un exceso de huecos, o portadores de carga negativos y positivos, respectivamente.

No obstante, los semiconductores se han conocido por sus características para convertir luz solar a energía eléctrica usando el efecto fotoeléctrico, o emitir luz cuando una corriente pasa a través de ellos. Adicionalmente, al poder manipular sus propiedades eléctricas se aporta en los avances en varios temas de investigación como es la electrolisis de agua PEC [20].

1.6.2 Materiales Usados Para la Producción PEC de Hidrógeno

El primer material utilizado para esta aplicación fue el TiO_2 , pero dado a sus limitaciones, varias investigaciones han logrado proponer una serie de materiales que pueden mejorar los procesos PEC. Unos de estos materiales son semiconductores de óxidos metálicos como es el propio óxido de titanio, óxido de zinc, trióxido de tungsteno, óxido de cobre y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) entre otros.

Para poder superar las limitaciones de compuestos binarios, nuevas síntesis de compuestos ternarios y cuaternarios se han propuesto, aunque esto incrementa la complejidad química del material, pero también se puede mejorar las propiedades fotoquímicas. Esto a resultado en perovskitas como las ferritas, titanatos, niobatos, tantalitas, vanadatos, y otro que tienen una fórmula reducida de ABO_3 .

Otro grupo de materiales que han demostrado tener propiedades prometedoras son los calcogenuros y nitruros. Los nitruros tienen una gran limitación en sus aplicaciones dado a su baja resistencia a la fotocorrosión. Por otro lado, entre el subgrupo de calcogenuros, varios materiales propuestos consisten en compuestos como los seleniuros, telurios y

sulfuros. Los sulfuros son los materiales más estudiados dado que su banda de valencia es compuesta de orbitales S 3p, lo que resulta en un valor de energía más electronegativo comparado a los óxidos. Los sulfuros como el sulfuro de zinc, sulfuro de cadmio y sulfuro de estaño requieren más investigación por su potencial aplicación PEC [21].

1.6.3 Sulfuro de Estaño (SnS)

El SnS es presentado como un material prometedor para la integración en dispositivos que puedan cumplir diversos propósitos. Su combinación de propiedades intrínsecas favorables, rentabilidad, afinación y sustentabilidad hace que sea un candidato valorable para su investigación y desarrollo.

1.6.3.1 Características y Estructura Cristalina

El SnS es un semiconductor que se genera naturalmente en forma de herzenbergita (α -SnS) que es una estructura ortorrómbica. Cuenta con doble capa de átomos de estaño (Sn) y azufre (S) donde cada ion de Sn forma tres enlaces cortos y tres largos con seis átomos de S alrededor [22]. Este arreglo asemeja a una geometría tetraedro como se ve en Figura 1.5. Esta estructura es estable químicamente en el medio ambiente dado que las fuerzas de Van der Waals separa los cationes Sn y elimina enlaces colgantes y previene la fijación del nivel de Fermi en la superficie del semiconductor [23].

El SnS también se puede agrupar por su grupo espacial que existe en cuatro distintas formas; Pnma, su fase ortorrómbica natural, Fm-3m, su fase tipo NaCl y estructura cúbica, y Cmcn, ortorrómbica en alta temperatura (β -SnS) [24]. De estructura cubica

también existe la blenda de cinc que tiene un constante de red teórico de $a = 0.5845$ nm, y la fase herzenbergita de $a = 0.385$ nm, $b = 1.142$ nm y $c = 0.438$ nm.

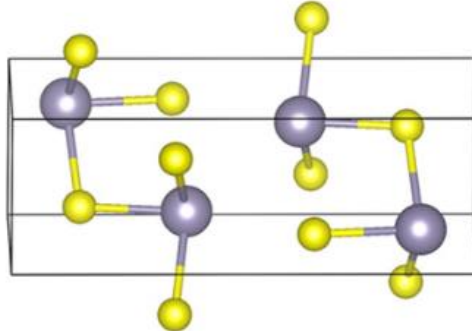


Figura 1.5: Estructura Pnma SnS [25]

El SnS exhibe propiedades E_g de banda directa entre 1.3 y 1.5 eV e indirecta entre 1.0 y 1.1 eV, pero estos valores se pueden ajustar dependiendo la estequiometría. Esta E_g permite notablemente que el SnS absorba en una región significativa del espectro visible. Además, el SnS típicamente tiene un coeficiente de absorción que excede 10^{-4} cm^{-1} , y una concentración de portadores de carga entre 10^{14} y 10^{17} cm^{-3} [26].

A pasar los años se han hecho investigaciones para explorar el SnS y sus propiedades. Se ha visto nuevas propuestas de estructuras como la fase π cubica, la obtención de diferentes morfologías y de nanopartículas. Se ha estudiado tanto en polvo como en películas delgadas, que ofrecen sus propias ventajas y posibles aplicaciones. Las películas delgadas son utilizadas mayormente en aplicaciones donde se puede aprovechar sus propiedades de conversión de luz.

1.6.3.2 Películas delgadas de SnS

Las películas delgadas son capas de materiales que el espesor puede variar entre unos nanómetros hasta los micrómetros (10^{-9} a 10^{-6} metros). Su alta relación entre superficie

y volumen significativamente mejora su reactividad y propiedades catalíticas que ofrecen ventajas para diversos procesos químicos tanto fotoquímicos como electroquímicos. Además, las películas delgadas ofrecen propiedades ópticas sintonizables que ayudan a controlar fenómenos como absorción, reflectancia y transmitancia tras los ajustes de su espesor, composición y estructura. Asimismo, el depósito de las películas delgadas es tan flexible que se pueden colocar en diferentes materiales para su uso en diversas formas y aplicaciones [27].

1.6.4 Síntesis de Películas Delgadas de SnS

En las investigaciones hechas en los recientes años se han empleado varios métodos de síntesis para la obtención de películas delgadas de SnS como son la deposición electroquímica [28], el depósito por baño químico [29], evaporación térmica [30], depósito químico de vapor [25], y adsorción iónica [31]. Pero el depósito por baño químico es una técnica de síntesis sencilla que proporciona un método de bajo costo y controlado para la obtención de películas delgadas de semiconductores.

1.7 Deposición de Baño Químico

El depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) es una técnica para el depósito de películas delgadas de varios materiales particularmente los calcogenuros de metales de transición (sulfuros, seleniuros y óxidos) y se pueden depositar en diversos tipos de sustratos. Esta técnica depende de la precipitación de los compuestos en una solución preparada. CBD llama la atención de varios investigadores dado a su bajo costo, escalabilidad y habilidad de controlar sus propiedades al ajustar los parámetros de la solución.

1.7.1 Preparación de Precursores

Una parte fundamental del depósito es la selección y optimización de los precursores. Normalmente esto comienza con la disolución de una sal metálica, tal como los cloruros, sulfatos o nitratos, para proporcionar los cationes deseados para la película esperada. Con una fuente de calcogenuro apropiado en la proporción adecuada para lograr la composición deseada. Adicionalmente, se puede incorporar un agente complejante para asistir en liberar los cationes del precursor salino previniendo la precipitación no controlada y promoviendo el crecimiento de las películas delgadas. Finalmente, la determinación de las concentraciones y pH de las soluciones precursoras son esenciales para lograr controlar las condiciones del depósito deseado ya que estos parámetros influyen factores como la composición, morfología y velocidad de crecimiento.

1.7.2 Formación del Baño químico

El CBD involucra la preparación de una solución y controlar la reacción que ocurre entre ello. El proceso comienza con disolver los precursores en un solvente adecuado para asegurar las condiciones de reacción consistentes. El pH puede ser ajustado ya que esto juega un gran papel en las reacciones cinéticas y propiedades de la película. Cabe mencionar que la temperatura de la solución también se debe controlar cuidadosamente ya que esto favorece que se alcance una velocidad de deposición óptima.

1.7.3 Incubación

En la etapa de incubación, varios procesos claves suceden en la solución que son importantes para que se deposite exitosamente las películas delgadas. Primero, los enlaces presentes en los precursores deben deshacerse. Esto puede ocurrir por varios

mecanismos como es la descomposición termal, la hidrólisis o reacciones redox. Después de que las moléculas en los precursores son liberados, nuevos enlaces se pueden formar entre los iones metálicos y calcogenuros. También debe ocurrir las reacciones de disociación e intercambio de iones. Esto involucra la separación de los iones vitales de sus moléculas, mientras que el intercambio incluye los iones de dos diferentes compuestos para la formación del nuevo complejo calcogenuro.

1.7.4 Nucleación y Crecimiento

Después de la etapa inicial del CBD, la etapa de nucleación y la de crecimiento comienzan. La nucleación heterogénea inicia en la superficie del sustrato mientras los iones disueltos de la solución reaccionan entre ellos. La adsorción de los iones y moléculas formadas comienza para que se adhieran en la superficie del sustrato. Esto conduce a la formación de la primera capa de los núcleos de hidróxidos que sirve como una capa precursora para el crecimiento de capas subsecuentes para la formación de la película. Cuando esta etapa inicial culmina, la etapa de crecimiento de la película comienza y el espesor de la película incrementa por varios mecanismos que incluyen el depósito de ion por ion y de clúster por clúster.

El depósito por iones involucra el depósito secuencial de iones individuales en el sustrato lo que logra el crecimiento gradual de la película. En el depósito por clúster, clústeres de iones o moléculas son depositados en el sustrato, lo que logra un proceso de crecimiento más rápido.

Durante la etapa de crecimiento, las fuerzas de Van der Waals se convierten dominantes sobre las fuerzas de enlaces químicos y contribuyen en la adhesión de la película en el

sustrato y cohesión dentro de sí mismo. En los casos donde mecanismo de clústeres suceden, los clústeres comienzan a atraerse entre ellos por fuerzas electrostáticas y esto lleva a la agregación de clústeres que promueve el crecimiento. La etapa de crecimiento finaliza cuando las especies químicas ya no son adsorbidas en la superficie lo que significa que los iones libres de la solución se han agotado.

Es importante comprender los mecanismos que ocurren en el CBD y que depende de una reacción controlada en la solución preparada para lograr crecer las películas delgadas en el sustrato seleccionado. La velocidad de reacción se puede controlar para asegurar el crecimiento lento, la adherencia del material en el sustrato o sobre otra película, y por esto se debe regular debidamente los parámetros como la concentración de los precursores, la temperatura y pH de la solución y tiempos de depósito [32, 33]. De estas variaciones depende las propiedades que se puedan lograr y de esta manera tener las películas para determinadas aplicaciones.

El propósito de este trabajo es estudiar las propiedades tanto químicas como fotoquímicas de las películas delgadas de SnS para uso en la electrolisis fotoelectroquímica. Esta investigación propone sintetizar y caracterizar diferentes muestras de SnS por el método de CBD para evaluar sus propiedades fotoelectroquímicas como un fotocátodo, investigando su desempeño en la reacción de evolución de hidrógeno y así poder contribuir en la investigación de los materiales utilizados en la producción sustentable del hidrógeno verde.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Antecedentes Históricos

El concepto de utilizar la irradiación solar para producir una reacción química se remonta a comienzos del siglo XX. Pero fue hasta 1972 cuando se sentaron las bases del concepto moderno de la electrolisis fotoelectroquímica por Fujishima y Honda quienes demostraron la fotoelectrólisis de agua usando un electrodo de dióxido de titanio (TiO_2) bajo la luz ultravioleta. Después de este descubrimiento, se orientaron más investigaciones para la búsqueda y optimización de materiales semiconductores para esta aplicación.

Algunos materiales que se han investigado fueron basados inicialmente en silicio (Si), sulfuro de cadmio (CdS) y fosfuro de galio (GaP). Posteriormente se investigaron otros materiales como los calcogenuros y procesos de modificaciones superficiales. Con la introducción de la nanotecnología también se comenzaron a implementar materiales con nanoestructuras, el uso de heterouniones y la implementación de cocatalizadores para mejorar la eficiencia y estabilidad de los materiales [34].

En los recientes años se han estudiado extensivamente los materiales para usos fotoeléctricos incluyendo la producción de hidrógeno fotoelectroquímica. Algunos de estos trabajos basados en el SnS se presentan en este capítulo.

2.2 Antecedentes contemporáneos

En 2023, Fridman *et al.*, reportó la síntesis de películas delgadas de SnS, mediante el método químico a 100 °C en un lapso de 1 h con agitación en la solución. Las películas obtenidas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC, por sus siglas en inglés), con un calentamiento hasta 600 °C y posterior enfriamiento a temperatura ambiente (RT). Los resultados de XRD confirmaron la fase cúbica π . Observaron que el volumen de la celda unitaria disminuyó al pasar de la fase π a la β , de 1558.88 Å³ a 158.01 Å³ con el barrido térmico hecho con TGA-DSC. Lograron una transición completa de la fase cúbica π a la fase ortorrómbica β a 600 °C, y al enfriarse se detectó la fase ortorrómbica α a temperatura ambiente. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostró distorsión de la forma después del enfriamiento. El coeficiente de expansión térmica (TEC) fue de $5.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, que es menor que el de la fase α de SnS en los parámetros de red a y b (16 y $13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), pero mayor en comparación con el TEC negativo del parámetro de red c ($-9.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). La expansión térmica del volumen de la celda unitaria se midió en $2.57 \times 10^{-2} \text{ Å}^3 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (para la fase α fue de $3.36 \times 10^{-3} \text{ Å}^3 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). No observaron transición de fase tras 12 h de calentamiento a 400 °C. Los análisis TGA-DSC, con calentamiento hasta 700 °C en presencia de gas Ar, mostraron una pérdida de peso del 7%, atribuida a la etapa de pirólisis del PVP, lo que sirve como evidencia de que la transición se desencadena por la eliminación del surfactante de las partículas. Mencionan que por ese motivo se explica la irreversibilidad de la transición y la estabilidad de la fase cúbica metaestable. Identificaron dos señales endotérmicas a 96 °C (evaporación de agua) y a 212 °C, junto con una señal exotérmica a 420 °C (transición

de π a β). La energía de activación fue de 159 kJ/mol. La fase π de SnS sigue siendo estable a 400 °C, y alrededor de 420 °C se inició la transición de fase con la aparición gradual de la señal en el plano (040) indicando el cambio de estructura [35].

Por otra parte, en 2023, Aparna N *et al.* llevaron a cabo la síntesis de películas de SnS mediante el método de adsorción y reacción de capas sucesivas (SLAR, por sus siglas en inglés) a temperatura ambiente, sumergiendo el sustrato por 10 s en cada solución. Obtuvieron diferentes películas cambiando la concentración de los precursores catiónicos, utilizando concentraciones de 0.03 y 0.035 M. Los resultados de XRD mostraron que las películas mostraron una naturaleza policristalina, con fase ortorrómbica presentando un crecimiento preferencial en el plano (111). Morfológicamente, observaron una distribución uniforme de los granos, y el análisis de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) reveló una relación S/Sn de 1.25 para 0.03 M y 0.96 para 0.035 M, además de la presencia de O y Cl. Los valores de la banda prohibida fueron de 1.69 eV para 0.03 M y 1.52 eV para 0.035 M. El tamaño de grano fue de 19.29 nm para 0.03 M y 18.75 nm para 0.035 M. Bajo estas características, demostraron que una película no estequiométrica presentará una mayor eficiencia fotocatalítica y una estabilidad excepcional. En cuanto a la identificación de fases y comportamiento estructural, las películas de 0.03 M que exhibieron dos señales de difracción de baja intensidad correspondientes a-SnS₂. Mientras que las películas de 0.035 M no mostraron fases adicionales pero si fue posible una reducción en la cristalinidad [36].

En 2023, Bhat *et al.* reportaron la síntesis de películas delgadas de SnS utilizando el método de pirólisis por aerosol a una presión de 2×10^{-2} mbar, seguido de un tratamiento

térmico a temperaturas entre 350 y 500 °C durante 20 min. Igualmente, obtuvieron diferentes muestras con variaciones de concentración de tiourea de 0.05 y 0.065 M. Las películas mostraron una fase cúbica de SnS, con tamaños de cristalito de 20 nm a 350°C, 22 nm a 400°C y 24 nm a 500°C. Los granos presentaron forma de agujas. El análisis composicional les reveló que la relación Sn:S de las películas fue de 1.34 sin tratamiento térmico, disminuyendo a una relación 1.01 tras el tratamiento a 400°C y aumentando a 1.42 a 500°C. Las películas presentaron valores de banda prohibida entre 1.63 y 1.68 eV. Las propiedades eléctricas variaron con la temperatura de tratamiento: la resistividad osciló entre 29.40 y 376.50 $\Omega \cdot \text{cm}$, la concentración de portadores entre 4.2×10^{14} y $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, y la movilidad de portadores de carga entre 13.1 a 66.1 cm^2/Vs . El análisis Raman mostró picos en 112, 165, 177, 190, 201, 220 y 229 cm^{-1} , correspondientes a los modos vibracionales cúbicos del SnS, mientras que el pico en 306 cm^{-1} se atribuyó a la fase Sn_2S_3 . El coeficiente de absorción fue de $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, y la fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) presentó una emisión cercana al borde de banda en 823 nm. La estructura cúbica de SnS es una fase cristalina metaestable, y observaron que el aumento de la temperatura de tratamiento térmico puede llevar a su deterioro, provocando la formación de fases SnS_2 o Sn_2S_3 [37].

En 2022, Mahdi *et al.* reportaron el crecimiento de películas de SnS sobre sustratos de PET, vidrio y Si mediante deposición por baño químico a una temperatura de 40 °C durante 4 h. Los resultados de XRD confirmaron la fase cúbica π de SnS con una constante de red de 11.6 Å, y una fase secundaria de Sn_2S_3 . Observaron nanoláminas densamente ensambladas en forma de hojas aglomeradas. El tamaño de cristalito promedio fue de 22.4 nm en PET, 17.4 nm en vidrio y 47.5 nm en Si. En el análisis Raman

observaron señales entre 50 y 500 cm^{-1} , donde obtuvieron las señales características a 92 y 222 cm^{-1} correspondientes a la fase cúbica π de SnS, y una señal en 307 cm^{-1} asociado a Sn_2S_3 . Las curvas I-V revelaron un contacto óhmico entre Pt y SnS, dado que el vidrio actúa como aislante. La corriente oscura a 3 V fue de 850 pA. A 3 V, el coeficiente de respuesta fue de 5.1×10^{-4} mA/W, la detección alcanzó los 1.72×10^7 Jones, y la sensibilidad fue de 697%. Concluyeron que la conductividad depende del tipo de sustrato utilizado. La fase Sn_2S_3 , de tipo n, actúa como un nivel de trampa para los portadores mayoritarios, mientras que la fase π de SnS demostró mejores características de fotorrespuesta [38].

En 2020, A. Javed *et al.* reportaron que se sintetizaron películas cúbicas de SnS en sustratos de vidrio utilizando el método de deposición por baño químico. Lograron diferentes espesores de película variando el número de ciclos de deposición, donde cada ciclo representaba 4.5 h de deposición; obtuvieron muestras de dos a seis ciclos. Estudiaron las características estructurales, ópticas y eléctricas de las películas para deducir cómo el espesor afecta sus propiedades. La estructura cristalina se analizó mediante XRD; a medida que aumentaba el espesor de la película, mejoraba su cristalinidad, y se confirmó la fase cúbica π en las películas de SnS, lo cual es coherente con el uso de la deposición química a baja temperatura. La AFM se utilizó para estudiar la morfología de las películas, observándose una microestructura densa con menos porosidad a mayor espesor. Las mediciones espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) solo mostraron los enlaces característicos de la fase de Sn-S, sin adición de enlaces que pudieran estar relacionados a fases secundarias. Las mediciones ópticas utilizando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR

revelaron que el coeficiente de absorción disminuía con el aumento del espesor de la película. Todas las películas indicaron que la luz visible es suficiente para generar pares electrón-hueco Y encontraron que el rango de la banda prohibida estaba entre 1.70 y 1.74 eV. La curva característica corriente-voltaje (I-V) mostró que la resistividad eléctrica aumentaba, al igual que la conductividad [29].

En 2020, Lee *et al.* reportaron la fabricación de un fotocátodo de fase pura de alto rendimiento de SnS. Variaron las proporciones molares de Sn/S de 1.0 a 1.5, aumentando la proporción de mezcla de SnCl₂ y tiourea en 2-metoxietanol para reducir la cantidad de impurezas de fase en las capas de tinta absorbente. Las técnicas de caracterización confirmaron que se obtuvo una película de SnS de fase pura utilizando la proporción de tinta con Sn/S 1.5. Posteriormente, fabricaron un absorbedor denso ajustando la orientación cristalográfica mediante semillas moleculares. Se preparó un tipo de semilla añadiendo precursores a una mezcla de solventes de MERC y EDA, que fue depositada en un sustrato mediante recubrimiento por centrifugación. La morfología de las partículas era similar a la de nanobarras. La XRD confirmó que se obtuvo una película de tinta-semilla de fase pura. Depositaron la tinta-semilla en un sustrato para formar una capa de SnS. Aplicaron múltiples capas de tinta absorbente compleja de tiourea-2ME sobre la capa de semilla, obteniendo absorbedores densos y de fase pura de SnS que, tras el tratamiento térmico, consistían principalmente en placas delgadas perpendiculares al sustrato. La densidad de fotocorriente se midió utilizando voltametría lineal, obteniendo un valor de -19 mA/cm² a un potencial contra el electrodo reversible de hidrógeno (V_{HRE}) de 0 V. La cromatografía de gases confirmó que la fotocorriente

correspondía a la reacción de evolución de hidrógeno, revelando una eficiencia faradaica del 98% [31].

En 2020, Cao *et al.* reportaron la síntesis de películas delgadas de SnS mediante electrodeposición. Los reactivos utilizados incluyen cloruro de estaño (II) (SnCl_2), tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) e hidróxido de sodio (NaOH). La electrodeposición se llevó a cabo en una estación electroquímica a un voltaje de 1.1 V durante 10 min. El estudio examinó cuatro muestras diferentes con concentraciones variables de citrato de sodio: 0.01 M, 0.02 M, 0.04 M y 0.06 M. El espesor de la película resultante varió de 6.9 μm a 8.3 μm , dependiendo de la concentración de citrato de sodio. Se encontró que el rango de la banda óptica de las películas estaba entre 1.436 eV y 1.475 eV, con la muestra que contenía 0.04 M de citrato de sodio exhibiendo el mejor desempeño. Estructuralmente, las películas se formaron con una morfología de nanobarras y tienen una estructura cristalina ortorrómbica. El rendimiento eléctrico de las películas, en particular de la muestra de 0.04 M, con una densidad de corriente de 46 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cuando se integra en una configuración de estructura de FTO/SnS/CdS/ TiO_2 /Pt, el electrodo presenta una densidad de corriente de 0.59 mA/cm^2 a un potencial de -0.4 V [28].

En 2020, Sharma *et al.* reportaron sobre la deposición de películas utilizando polvo de SnS a una distancia de 15 cm del sustrato bajo una presión de vacío de 5×10^{-5} Pa. El proceso se realizó durante 1-2 min a una tasa de deposición de 100 nm/min a temperaturas de 250, 350 y 450 °C. A la temperatura óptima de 450 °C, las películas de SnS exhiben una estructura ortorrómbica con un espesor de aproximadamente 75 nm y una morfología en forma de escamas distintivas. Ópticamente, estas películas poseen

una banda de banda de 1.8 eV. Las películas delgadas demuestran una densidad de corriente de 0.4 mA/cm² y un sobrepotencial de -0.95 V, indicando un buen rendimiento para aplicaciones electrónicas. El control preciso de los parámetros de síntesis, como la presión de vacío, la temperatura del sustrato y la tasa de deposición, es crucial para lograr películas de SnS de alta calidad [30].

En 2019, López-Martínez *et al.* reportaron que se sintetizaron películas de SnS utilizando el método SILAR a 25 y 50 ciclos, donde un ciclo corresponde a sumergir el sustrato una vez en las soluciones de precursores. Se depositó AuPd en estas películas delgadas como un cocatalizador mediante deposición física en fase vapor. Se caracterizaron la estructura y propiedades de las cuatro muestras. La XRD encontró que todas las películas de SnS se cristalizaron en una estructura cristalina ortorrómbica. Se utilizó SEM para caracterizar la distribución de partículas, y se observó que las películas obtenidas con 25 ciclos eran homogéneas, mientras que las de 50 ciclos presentaban una mayor densidad. La espectrometría UV-Vis mostró que las películas delgadas de SnS con 25 y 50 ciclos tenían bandas de banda de 1.88 y 1.25 eV, respectivamente. Con 50 ciclos de deposición de AuPd, el valor se mantuvo igual, y con 25 ciclos, aumentó a 2.0 eV. El análisis de fotoluminiscencia reveló que la intensidad del espectro de emisión disminuía debido a la presencia del cocatalizador, dado su bajo nivel de vacantes y la recombinación de electrones. Finalmente, midieron la producción de hidrógeno bajo luz solar simulada utilizando una lámpara de xenón de 450 W a una distancia de 10 cm durante 3 h. Un cromatógrafo de gases detectó que la película delgada de SnS-AuPd con 25 ciclos produjo un total de 728 μmol/m²h de hidrógeno con una tasa de producción de 313 μmol/m²h [39].

En 2011, Sohila *et al.* reportaron la síntesis de películas de SnS mediante un método químico húmedo a temperatura ambiente durante 2 h, seguido del depósito por *spin coating*. Los resultados de XRD indicaron una estructura ortorrómbica con crecimiento preferencial en el plano (021) y un valor de distancia interplanar de 0.324 nm. Observaron nanopartículas esféricas con un tamaño aproximado de 15 nm, que se encontraban aglomeradas entre sí. Las mediciones ópticas revelaron una banda de banda directa de 1.78 eV y una indirecta de 1.2 eV, con una emisión directa en el borde de banda de 1.57 eV utilizando una línea láser de He-Cd de 325 nm. Y determinaron el tamaño de las partículas por diferentes técnicas: XRD indicó un tamaño de 20 nm, AFM reveló un tamaño de aproximadamente 15 nm, y la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) mostró un rango de tamaños entre 7 y 15 nm. En el análisis de espectroscopía de Raman detectaron señales en 77, 109, 170, 182, 229 y 260 cm^{-1} , con intensidades débiles en 46, 52, 57 y 154 cm^{-1} que corresponden a los modos vibracionales del SnS [40].

2.3 Análisis Crítico

El sulfuro de estaño ha sido de gran interés en la investigación de materiales semiconductores dado que su banda energía prohibida se sitúa dentro del espectro de luz visible y teóricamente tiene propiedades ideales para usos fotoeléctricos. En los últimos años se han utilizado varios métodos para sintetizar películas de sulfuro de estaño para su uso en aplicaciones de generación de hidrógeno. Dado a esto, se ha estudiado sus propiedades tanto electroquímicas como fotocatalíticas y sus influencias en la reacción de evolución de hidrógeno y como son influenciados por el tipo de síntesis. Dado a la variación de síntesis y composiciones que se proponen, se puede obtener

diferentes propiedades como la estructura, morfología o estequiometría que afectan las propiedades fotoeléctricas. Los resultados medidos para las películas suelen ser la banda de energía prohibida, la densidad de corriente y la producción volumétrica de hidrógeno.

2.4 Contribución Científica

La meta de este proyecto es sintetizar películas delgadas de SnS utilizando la técnica de depósito por baño químico y explorar su potencial aplicación en la producción verde de hidrógeno basado en la evaluación de procesos electroquímicos. Se espera que el hidrógeno obtenido se pueda usar como combustible en sistemas de energías.

2.5 Hipótesis

Las películas delgadas de SnS sintetizadas por CBD poseen las propiedades fotoelectroquímicas que favorecen la reacción de evolución de hidrógeno mediante electrólisis, para producir hidrógeno a un bajo sobrepotencial.

2.6 Objetivos

2.6.1 Objetivo General

Obtener películas delgadas de SnS de diferentes espesores por depósito de baño químico para evaluar el desempeño electroquímico de la reacción de evolución de hidrógeno a través de la caracterización estructural, morfológica, optoelectrónica y electroquímica del material.

2.6.2 *Objetivos Específicos*

- 1.** Sintetizar películas delgadas de SnS de diferentes espesores mediante deposición por baño químico.
- 2.** Caracterizar las propiedades estructurales de las películas mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés).
- 3.** Caracterizar las propiedades morfológicas de las películas mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).
- 4.** Caracterizar las propiedades optoelectrónicas de las películas con espectroscopía ultravioleta-visible, análisis de fotoluminiscencia (PL), y fotorrespuesta (FR).
- 5.** Realizar experimentos electroquímicos mediante la voltamperometría cíclica y lineal y espectroscopía de impedancia para determinar el mecanismo de la cinética de la evolución de hidrógeno.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de Películas Delgadas de SnS

3.1.1 *Materiales*

Para obtener las películas delgadas de SnS se utilizó los siguientes precursores: Cloruro de estaño dihidratado, ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fermont 100.1%), citrato de sodio dihidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fisher BioReagents 99%), tiosulfato de sodio anhidro ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Fermont 99.4%), e hidróxido de amonio (NH_4OH , Fermont 28.6 %).

3.1.2 *Deposito por baño químico*

Las películas de SnS fueron depositados en sustratos de vidrio Corning utilizando la técnica CBD. La solución fue preparada al mezclar los precursores mencionados anteriormente en un vaso de precipitado de 100 mL. Esta solución fue mezclada continuamente hasta que se logró un baño químico homogéneo. Los sustratos se sumergieron en el baño asegurando que estuvieran paralelos a las paredes del vaso para garantizar el depósito homogéneo en los sustratos. Posteriormente, el baño fue colocado en un horno VWR International modelo 1324 a una temperatura constante de 40 °C y fue cubierto por un vaso más grande para prevenir contaminaciones o alteraciones del ambiente que pueden afectar el baño químico. El baño se mantuvo a temperatura constante de 40 °C entre los tiempos de depósito de 2 a 8 h para obtener películas de diferentes espesores. Después de los tiempos de depósito correspondientes, los sustratos se retiraron de la solución y se enjuagaron minuciosamente con agua destilada y se secaron con un flujo constante de aire para

remover cualquier residuo de la solución o partículas ligeramente adheridos en las películas.

3.1.3 Tratamiento térmico de las películas delgadas de SnS

Posteriormente, las películas delgadas de SnS se sometieron a tratamiento térmico (TT) a 400 °C por 1h con presión de 20 mTorr usando un horno de vacío MTI corporación VBF-1200X-H8-UL. Este paso es necesario para asegurar la eliminación de solventes residuos o para mejorar la cristalinidad del SnS. El medio de vacío ayuda en prevenir la oxidación o contaminación que puede alterar las propiedades de las películas.

3.2 Caracterización de las películas delgadas de SnS

En esta sección se presenta una descripción general de las técnicas de caracterización experimentales utilizados para el material SnS en este proyecto. Primeramente, se empleó la XRD para obtener los patrones de difracción de las muestras. Espectroscopía Raman se utilizó para poder comprobar lo obtenido en XRD y verificar si se obtuvo alguna fase secundaria. También se utilizó XPS para investigar los estados químicos y composición superficial al medir las energías de enlace de los fotoelectrones emitidos del material. Se estudio la morfología, topografía y sus cambios con el espesor mediante SEM. Utilizando la espectroscopía UV-Vis se midió los espectros de transmitancia y reflectancia de las muestras para estudiar sus propiedades ópticas. Se hizo mediciones de fotoluminiscencia (PL) y se analizó los resultados obtenidos por la emisión de luz después de una fotoexcitación.

Utilizando la técnica de fotorrespuesta, se logró obtener algunos parámetros eléctricos como la detección, sensibilidad y conductividad. Finalmente se hizo un estudio profundo

de las propiedades electroquímicas de las películas delgadas obtenidas con las mediciones de potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés), voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) y de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés) y Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) para determinar el mecanismo cinético y otros parámetros esenciales. Los fundamentos y principios teóricos de todas las técnicas mencionados anteriormente se describen en la siguiente sección.

3.2.1 Difracción de rayos x

Las propiedades estructurales de las películas delgadas de SnS fueron analizados usando un difractómetro Bruker Phaser D2 (30 kV, 10 mA) con una fuente de rayos X de radiación Cu K α (1.54184 Å) con un barrido de 2θ entre 10 y 80°. Así se obtuvo la información de la fase, estructura y tamaño de cristal obtenido. Los patrones de difracción se compararon con la ficha PDF #98-008-1395 para confirmar la formación de la fase SnS.

3.2.1.1 Principios fundamentales

La difracción de rayos X en materiales cristalinos se basa en dos principios fundamentales. En primer lugar, la dispersión elástica de los fotones permite tratar los planos atómicos como espejos, invocando las leyes de la reflectancia especular. En segundo lugar, la longitud de onda de los rayos X (0.15 – 0.5 nm) es comparable a las distancias interatómicas en los cristales, lo que lleva a fenómenos de interferencia constructiva y destructiva. Esto puede visualizarse en Figura 3.1. El proceso de difracción puede visualizarse con un haz de rayos X de longitud de onda λ que incide en un ángulo

θ sobre planos atómicos separados por una distancia d . El haz se dispersa desde los planos en el mismo ángulo θ , resultando en cambios de fase relativos entre los rayos X dispersados desde planos sucesivos. La interferencia constructiva ocurre en ángulos específicos θ_B , donde la diferencia de camino es un múltiplo entero de la longitud de onda. La ecuación fundamental que representa el principio de funcionamiento de la XRD es conocida como la Ley de Bragg [41] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin 2\theta_B \quad (3.1)$$

Donde θ_B es el ángulo de Bragg y d_{hkl} se refiere al espaciamiento interplanar determinado por los índices de Miller, y n representa el orden de los máximos de difracción.

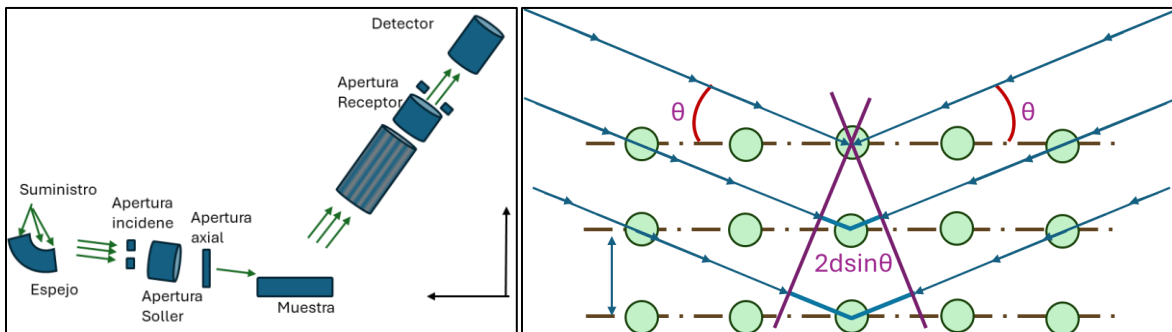


Figura 3.1. a) Esquema del sistema de un difractómetro, b) interacción de el haz incidente con una muestra por ley de Bragg [42].

Los rayos X penetran a una profundidad de 1–100 μm , por lo que, en películas delgadas los picos de difracción del sustrato suelen dominar. Las películas policristalinas orientadas al azar producen reflejos de baja intensidad, ya que solo una fracción de los granos contribuye a la señal. En la Difracción de Rayos X de Incidencia Rasante (GIXRD, por sus siglas en inglés), un pequeño ángulo de incidencia fijo ($0.5 - 1^\circ$) que está por encima del ángulo crítico mejora la intensidad de los patrones de difracción de la película al reducir el predominio de la señal del sustrato. Durante los escaneos de GIXRD, el

plano de Bragg se mueve a medida que el ángulo del detector 2θ cambia, lo que lo hace adecuado para muestras sin orientación preferencial fuera del plano. La GIXRD también puede revelar información sobre las contribuciones aleatorias de la superficie, la interfaz o las regiones intergranulares en muestras altamente orientadas [42, 43].

3.2.2 Espectroscopía Raman

Las propiedades vibracionales de las películas delgadas de SnS fueron analizadas mediante un espectrómetro Raman confocal de alta resolución, equipado con una fuente de excitación láser de 532 nm. Los espectros se obtuvieron en el rango de desplazamiento Raman entre 50 y 500 cm^{-1} a temperatura ambiente. Los espectros obtenidos se compararon con referencias bibliográficas y bases de datos Raman para confirmar la presencia de las fases cristalinas de SnS o de fases secundarias.

3.2.2.1 Principios fundamentales

La espectroscopía Raman se basa en la interacción inelástica de la luz con los modos vibracionales, rotacionales o de baja frecuencia de las moléculas en un material. Cuando un láser de una longitud de onda determinada se hace incidir sobre una muestra, los fotones se dispersan elásticamente, pero una fracción de ellos interactúa de manera inelástica con las vibraciones moleculares del material, cambiando su energía. Este fenómeno es conocido como el efecto Raman.

El cambio de energía experimentado por los fotones dispersados es proporcional a las frecuencias de vibración de las moléculas en el material, lo que permite la identificación de los enlaces químicos y la estructura cristalina. Las señales Raman que se obtienen

en el espectro corresponden a modos vibracionales específicos del material, permitiendo así caracterizar las fases presentes y detectar posibles impurezas o fases secundarias.

La intensidad y posición de los modos vibracionales se comparan con los valores reportados en la literatura para identificar las fases presentes en las muestras analizadas [44].

3.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Un equipo XPS marca ThermoScientific modelo K-Alpha con una fuente de rayos X de radiación Cu K α (1486.6 eV) fue empleado para obtener los estados de enlace químico específicos de los elementos presentes en las películas delgadas de SnS. El análisis se llevó a cabo en un entorno de ultra alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés) para evitar la contaminación y asegurar que los electrones puedan viajar sin colisionar con moléculas de gas.

3.2.3.1 Principios fundamentales

El XPS, una técnica conocida como Espectroscopía de Electrones para Análisis Químico (ESCA, por sus siglas en inglés), es una técnica espectroscópica cuantitativa sensible a la superficie que se utiliza para analizar la composición elemental, fórmula empírica, estado químico y estado electrónico dentro de un material. Como se muestra en la Figura 3.2, esta técnica se basa en la aplicación del efecto fotoeléctrico cuando un material es irradiado con rayos X suaves bajo condiciones UHV, y se emiten electrones de los niveles internos del material. Posteriormente, los electrones emitidos son analizados en función de su energía cinética (E_k); esta energía es característica de los elementos específicos y estados químicos que componen el material. Con esta información, los datos obtenidos

se grafican en función de la energía de enlace (BE) de los electrones, la cual puede ser calculada con base en la siguiente relación con la energía del fotón incidente ($h\nu$):

$$BE = h\nu - E_k - WF \quad (3.2)$$

Donde, WF es la función de trabajo del espectrómetro. Los picos característicos en energías de enlace específicas son únicos para cada elemento. El XPS analiza la composición superficial del material, ya que solo los electrones de las capas superiores de unos pocos nanómetros pueden ser emitidos sin perder energía [45, 46, 47].

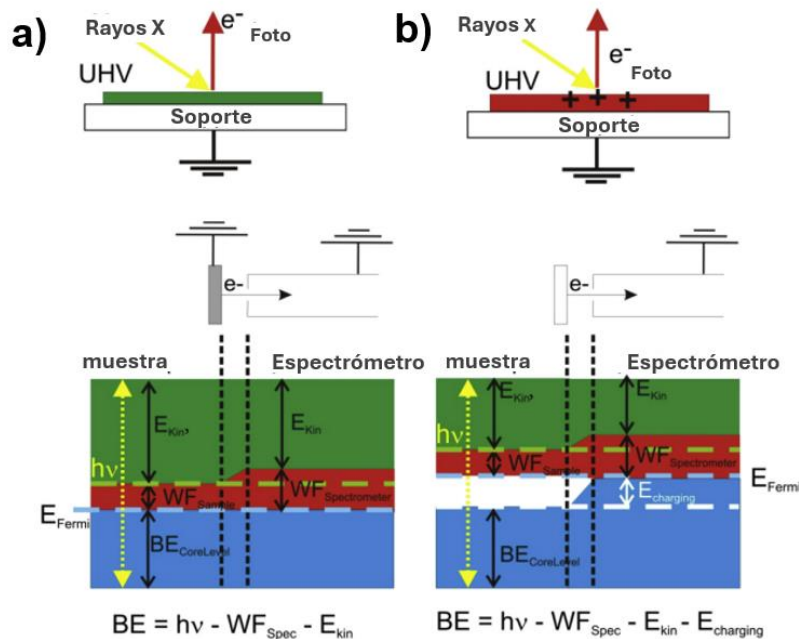


Figura 3.2. Representación de la Función de Trabajo WF en un sistema de diagrama de bandas de un semiconductor [47].

3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido

Para caracterizar la morfología de los electrodos se analizó las muestras de películas delgadas de SnS con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FE-

SEM Hitachi S-5500 con una resolución de 1 μm y magnificación de X50.0 K a un voltaje de aceleración de 5.0 KV,

3.2.4.1 Principios fundamentales

El SEM puede magnificar hasta un millón de veces más que los microscopios ópticos y resolver características más pequeñas de 1 nm utilizando un haz de electrones en lugar de luz. Proporciona información detallada sobre la superficie, composición y defectos de un material, lo que lo hace esencial para la caracterización de materiales a niveles submicrónicos y nanométricos.

En el SEM, una muestra se coloca en un soporte con cinta de carbono y debe ser eléctricamente conductora para evitar artefactos en la imagen causados por sobrecarga. Para muestras no conductoras, deben recubrirse con materiales conductores como oro o platino. Luego, el soporte de la muestra se coloca en la cámara del SEM, que opera bajo vacío para evitar interacciones entre los electrones y el gas que degradarían la calidad de la imagen.

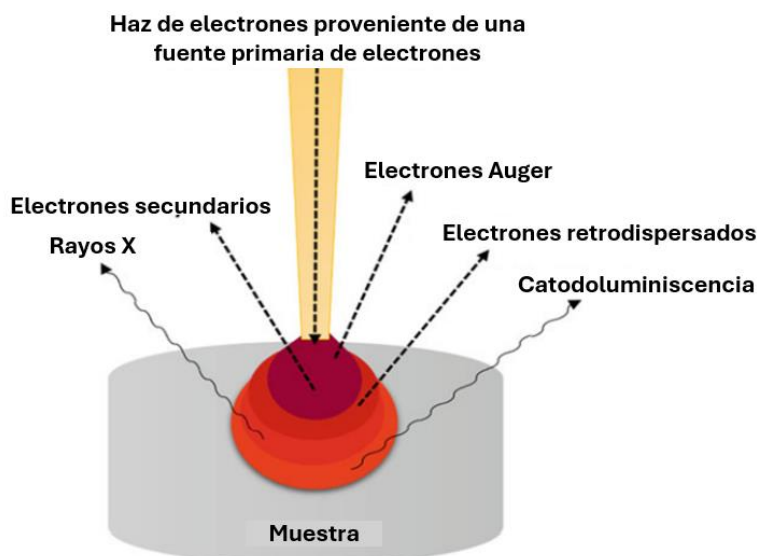


Figura 3.3. Esquema de la pera de Interacción del haz de electrones sobre una muestra [48].

En Figura 3.3, un haz de electrones enfocado escanea a través de la superficie de la muestra, donde la interacción del haz de electrones con la muestra genera electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés), electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés) y, que son detectados para formar una imagen, conocida como micrografía. Los SE proporcionan información detallada sobre la morfología de la superficie, mientras que los BSE revelan contrastes composicionales en muestras de múltiples fases. Los rayos X emitidos por la muestra permiten el análisis elemental.

La resolución y el volumen de interacción en el SEM dependen de factores como el voltaje acelerador del haz de electrones, el número atómico de la muestra y el ángulo de incidencia. Voltajes de aceleración más altos aumentan la profundidad de penetración y el volumen de interacción, mientras que números atómicos más altos reducen el volumen de interacción. Las interacciones elásticas, donde los electrones son dispersados sin pérdida significativa de energía, y las interacciones inelásticas, donde ocurre transferencia de energía, contribuyen a las señales detectadas. El SEM puede examinar muestras relativamente gruesas y es no destructivo [48, 49, 50].

3.2.5 Medición de Fotorrespuesta por el Método de Dos Puntos

La fotorrespuesta de las películas delgadas de SnS fue caracterizada utilizando el método de dos puntos, en el cual se aplica un voltaje constante de 10 V a través de dos electrodos de grafito pintados en las muestras para medir la corriente generada bajo iluminación. Para este experimento, se utilizó una lámpara como fuente de luz, con un ciclo de encendido y apagado de 20 segundos para 140 segundos para obtener un perfil temporal de la respuesta fotoeléctrica. Las mediciones se realizaron tanto en oscuridad

como bajo iluminación, y se registró la corriente en función del tiempo para analizar la conductividad del material.

3.2.5.1 Principios fundamentales

El método de dos puntos para medir la fotorrespuesta se basa en la aplicación de un voltaje constante a una muestra y la medición de la corriente resultante, que es influenciada por la absorción de fotones cuando la muestra está bajo iluminación. Esta configuración se puede observar en Figura 3.4. En la oscuridad, el material muestra una cierta conductividad intrínseca, mientras que, bajo iluminación, la energía de los fotones incidentes excita electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares electrón-hueco que incrementan la conductividad del material. Este fenómeno es conocido como efecto fotoconductor.

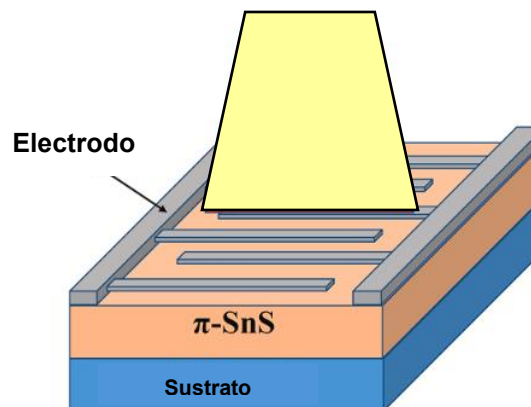


Figura 3.4: Configuración de método de dos puntos [38].

La fotorrespuesta, definida como el cambio en la corriente inducida por la luz, se puede cuantificar a través de la sensibilidad fotoconductor, que se expresa como:

$$S = \frac{I_{iluminada} - I_{oscuridad}}{I_{oscuridad}} \quad (3.3)$$

Donde $I_{iluminada}$ es la corriente medida bajo iluminación y $I_{oscuridad}$ es la corriente medida en condiciones de oscuridad. Asimismo, se puede calcular el coeficiente de fotorrespuesta:

$$PRC = \frac{I_{iluminada}}{P_{luz}} \quad (3.4)$$

Donde P_{luz} es la potencia de la luz incidente. Este método permite evaluar la capacidad de los materiales como fotodetectores y determinar su eficiencia al convertir energía luminosa en señales eléctricas.

3.2.6 Espectroscopía UV-Vis

Se empleó la espectroscopía UV-Vis para analizar las propiedades ópticas de las películas delgadas de SnS. Esta técnica implica medir los espectros de reflectancia y transmitancia de las películas en un rango de longitudes de onda en las regiones ultravioleta y visible. Las películas de SnS se montaron cuidadosamente en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-1800 MAT 1-3. Se registraron los espectros de reflectancia y transmitancia desde 200 nm hasta 1100 nm. Estos datos se utilizaron para obtener el coeficiente de absorción y calcular la banda prohibida óptica de las películas utilizando gráficos de $Tauc$.

3.2.6.1 Principios Fundamentales

La espectroscopía UV-Vis es una herramienta esencial para caracterizar las propiedades ópticas de películas delgadas. Esta técnica mide la absorbancia, transmitancia y reflectancia de la luz ultravioleta y visible a través de un material, proporcionando

información sobre varias propiedades físicas de las películas delgadas como la transmitancia, absorbancia y reflectancia.

La transmitancia (T) es la fracción de la luz incidente que pasa a través de una muestra.

La absorbancia (A) es la fracción de luz absorbida por el material y la reflectancia (R) es la fracción de luz reflejada por la superficie de un material. La relación entre transmitancia, reflectancia y absorbancia está dada por la ecuación:

$$T + R + A = 1 \quad (3.5)$$

Al analizar la transmitancia, reflectancia y los patrones de interferencia, se pueden determinar parámetros importantes como el espesor de la película, el índice de refracción y el coeficiente de absorción. Utilizando el coeficiente de absorción se puede determinar la banda de energía utilizando la siguiente relación:

$$(\alpha \cdot hv)^{\frac{1}{n}} = B(hv - E_g) \quad (3.6)$$

Donde, h representa la constante de Planck, v denota la frecuencia del fotón, E_g es la energía de la banda de banda, mientras que B es una constante. El valor de n depende del tipo de transición electrónica, tomando un valor de 1/2 para las transiciones directas y de 2 para las transiciones indirectas.

Otros parámetros ópticos que se pueden calcular con esta técnica son: el índice de refracción (n) que describe cómo se propaga la luz a través de un medio y el coeficiente de extinción (k) que está relacionado con la pérdida de absorción del material. Tanto n como k dependen de la longitud de onda de la luz.

Para determinar los parámetros mencionados, deben registrarse tanto los espectros de transmitancia como de reflectancia de la película delgada. Las mediciones se realizan utilizando un espectrofotómetro, que puede registrar espectros en los rangos UV, visible y cercano al infrarrojo. Un espectrofotómetro UV-Vis puede medir la cantidad de luz que pasa a través de la muestra y convertir las señales de luz en señales eléctricas. Las películas delgadas exhiben efectos de interferencia debido a la reflexión de la luz en sus superficies.

La espectroscopía UV-Vis opera en base al fenómeno de absorción de la luz, donde la cantidad de luz absorbida es directamente proporcional a la concentración del analito en una muestra. En la región UV-Vis, la absorción de la radiación es influenciada por la configuración electrónica de las especies absorbentes, tales como átomos, moléculas, iones o complejos.

Un nivel de energía electrónico comprende varios niveles de energía vibracionales, y cada nivel vibracional incluye múltiples niveles de energía rotacionales. Cuando un fotón interactúa con una molécula, puede inducir una transición entre niveles de energía electrónicos si la energía del fotón coincide con la diferencia de energía entre estos niveles. La cantidad de radiación absorbida se mide y se grafica en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética para producir un espectro [51, 52, 53, 54].

3.2.7 Análisis de Fotoluminiscencia

Se realizó un análisis de PL para investigar las propiedades ópticas de las películas de SnS usando una fotoexcitación de 532 nm entre 400 y 800 nm. Las mediciones de PL proporcionaron información sobre la energía de la banda prohibida, los estados de

defecto y los mecanismos de recombinación de los portadores de carga dentro de las películas.

Se puede observar el principio descrito anteriormente en Figura 3.5. PL es la emisión de luz de una molécula o sólido cuando regresa a su estado fundamental después de ser excitado por una fuente externa de energía, e incluye tanto la fluorescencia (emisiones rápidas en submicrosegundos) como la fosforescencia (emisiones más lentas, que duran de microsegundos a segundos). En PL, el material de la muestra absorbe luz y un electrón es promovido a un estado de mayor energía. Luego, el electrón regresa a un estado más estable y vuelve al estado fundamental emitiendo luz. Esta emisión es detectada y analizada, recopilando información sobre las propiedades del material, dependiendo de la longitud de onda en la que emite. La luz emitida tiene una longitud de onda mayor que la luz absorbida, y su intensidad y dependencia espectral proporcionan información sobre la estructura electrónica y los niveles de energía del material.

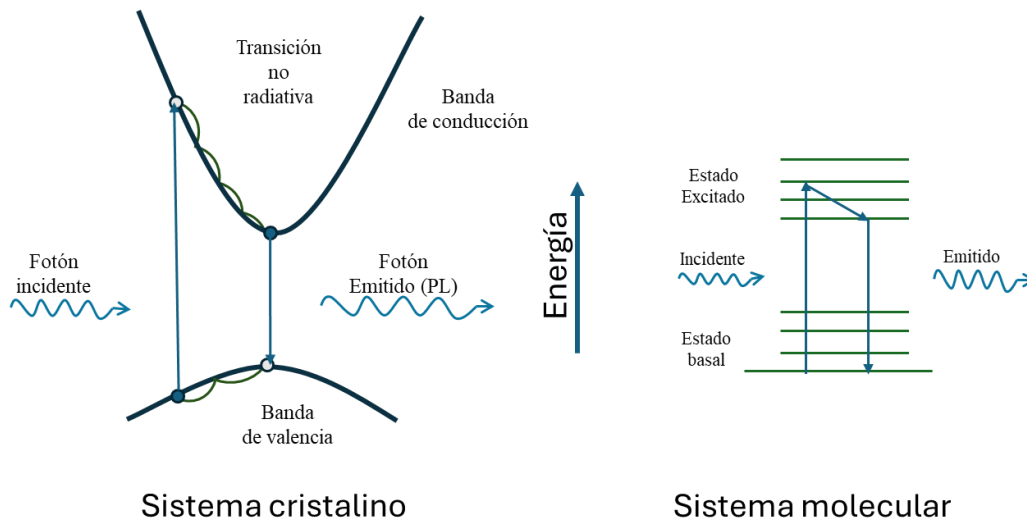


Figura 3.5. Fotoluminiscencia causada por un fotón incidente y un fotón emitido desde un sistema cristalino y un sistema molecular, [55].

La dependencia temporal de las emisiones de PL revela información sobre el acoplamiento de niveles de energía. Las emisiones están típicamente en el rango de 0.6 - 6 eV (200-2000 nm), siendo adecuado para estudiar transiciones electrónicas. La PL es particularmente útil en semiconductores con una banda prohibida directa, donde las transiciones ópticas están permitidas por el momento [55, 56, 57].

3.2.8 Caracterización Electroquímica

Para todos los experimentos electroquímicos se utilizó una estación de trabajo electroquímica de tres electrodos con un potenciostato/Galvanostato Gamry Interface1010, consistente en la película delgada de SnS como electrodo de trabajo, un electrodo de grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia de sulfato de mercurio (Hg/Hg₂SO₄) como electrodo de referencia con agitación constante de 60 rpm. Esto es representado en Figura 3.6 La solución electrolítica empleada fue ácido sulfúrico (H₂SO₄) en concentraciones variables (0.01, 0.1, 0.3, 0.5 M). Se realizó una serie de mediciones que incluyeron: potencial de circuito abierto (OCP), Voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría lineal (LSV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

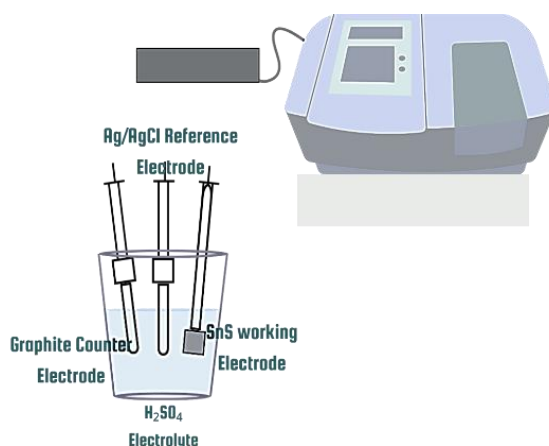


Figura 3.6. Configuración de estación de trabajo electroquímica.

3.2.8.1 *Procesos Electroquímicos en la Superficie del Electrodo*

En la superficie de los electrodos ocurren dos procesos distintos: el proceso capacitivo y el farádico. Los procesos capacitivos ocurren debido a la carga o descarga de la superficie del electrodo como resultado de la variación de potencial o la adsorción. Este proceso genera una corriente capacitiva, también conocida como corriente no farádica o de doble capa, que no implica transferencia de carga ni reacciones químicas. En cambio, resulta en la acumulación o eliminación de cargas eléctricas en el electrodo y en la solución electrolítica adyacente. La corriente capacitiva fluye siempre que el potencial del electrodo cambia y también puede fluir a potencial constante si cambia la capacitancia del electrodo, por ejemplo, debido a variaciones en el área del electrodo, adsorción o temperatura. Bajo condiciones potencioestáticas, este proceso de carga es típicamente rápido, y la corriente resultante disminuye en unos pocos milisegundos. Sin embargo, en medios de alta resistencia, la caída de corriente capacitiva toma más tiempo, proporcional al producto de la resistencia y la capacitancia (circuito RC).

Las corrientes farádicas resultan de reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie del electrodo. El potencial pico de la corriente puede indicar la naturaleza de las especies reactivas. A diferencia de las corrientes capacitivas, las corrientes farádicas decaen más lentamente bajo condiciones potencioestáticas. Por lo tanto, la velocidad de escaneo debe ser lo suficientemente lenta para minimizar la interferencia de la corriente de carga, pero lo suficientemente rápida para mantener la corriente farádica por encima del nivel de ruido. A altas velocidades de escaneo, las corrientes capacitivas y farádicas

pueden superponerse, lo que requiere un rango de velocidades de escaneo para un análisis electroquímico detallado [58].

3.2.8.2 Voltametría Cíclica (CV)

Se realizó la voltamperometría cíclica para evaluar las propiedades electroquímicas de las películas delgadas de SnS. La CV es una técnica utilizada para estudiar el comportamiento redox, la estabilidad electroquímica y la actividad catalítica. El potencial se barre linealmente desde un potencial inicial (0 V) hasta un potencial vértice (-0.5) y de vuelta a una velocidad de barrido específica (10 mV/s). Se registraron cinco ciclos para observar la reproducibilidad y estabilidad de las respuestas electroquímicas.

La CV puede aplicarse para estudiar todo tipo de reacciones electroquímicas y proporciona información sobre los tipos de reacciones y sus potenciales correspondientes. En la CV, el potencial se barre linealmente entre dos límites a una velocidad de barrido conocida. Inicialmente, el electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés) se mantiene en un potencial (E_i) donde no ocurren reacciones. Luego, el potencial varía linealmente entre dos potenciales límite E_i y E_f , registrando la corriente en función del potencial. Un voltamograma cíclico típico para un sistema reversible muestra corriente negativa para los barridos catódicos (disminución del potencial) y corriente positiva para los barridos anódicos (aumento del potencial). Este método es conocido como técnica de reversión, donde típicamente se usa la misma velocidad de barrido para los barridos directos e inversos. Un voltamograma cíclico teórico para un sistema reversible se ilustra en la Figura 3.7.

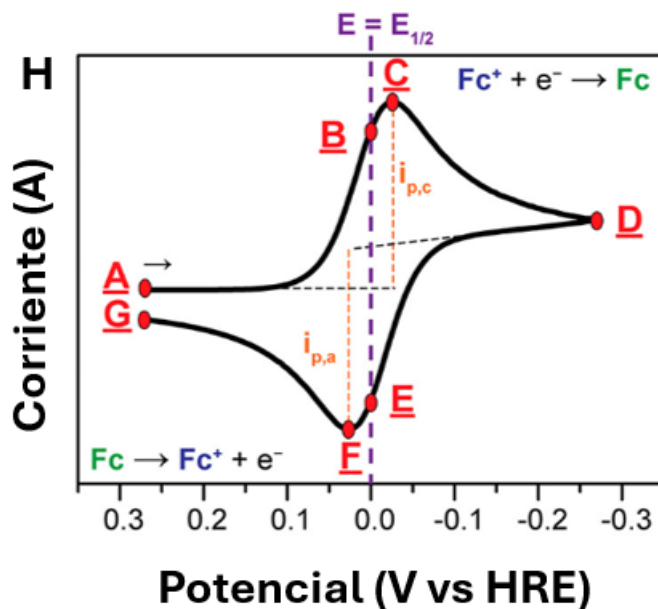


Figura 3.7: Voltamperograma Reversible de una solución [59].

Los voltamogramas cíclicos resultantes se analizaron para identificar picos redox, potenciales de inicio y el comportamiento electroquímico general de las películas de SnS. Las corrientes y los potenciales de pico proporcionan información sobre la actividad catalítica y la estabilidad electroquímica de las películas [60].

3.2.8.3 Voltametría Lineal de Barrido (LSV)

Se realizaron mediciones de voltametría lineal para evaluar el rendimiento electroquímico de las películas delgadas. Estas mediciones ayudan a determinar la densidad de corriente, el sobrepotencial y la pendiente de Tafel de las películas en la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Los experimentos se realizaron con una velocidad de barrido de 10 mV/s y utilizando una ventana electroquímica del OCP del electrodo a $-0.6 V_{HER}$.

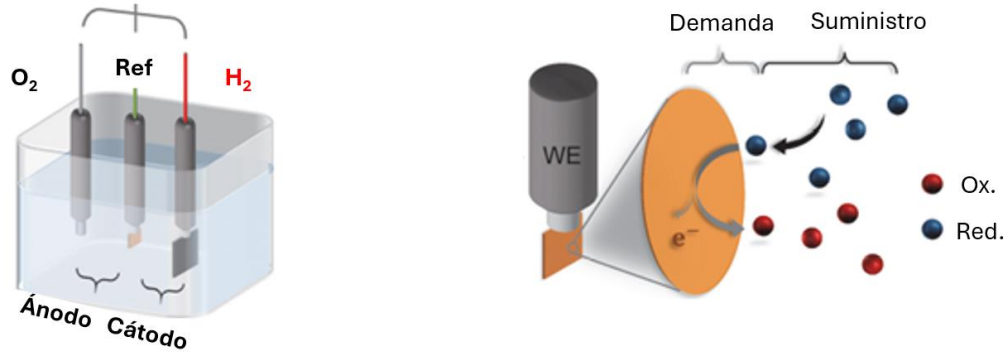


Figura 3.8: Estación de trabajo electroquímica y representación de procesos en WE [61].

La LSV es una técnica electroquímica fundamental empleada para estudiar reacciones redox midiendo la respuesta de la corriente en función de un potencial que varía linealmente aplicado al WE. En la LSV, el potencial se barre desde un valor inicial hasta un valor final, E_i a E_f , a una velocidad constante, y se registra la corriente resultante. Este método proporciona información crítica sobre la cinética y los mecanismos de los procesos electroquímicos en la superficie del electrodo como se puede observar en la Figura 3.8. La técnica se basa en principios electroquímicos clave, incluyendo la ecuación de Nernst, que relaciona el potencial del electrodo con las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3.7)$$

Para reacciones reversibles, la ecuación de Randles-Sevcik predice el pico de corriente como función de la velocidad de barrido, el coeficiente de difusión y la concentración de la especie electroactiva:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} AC \sqrt{Dv} \quad (3.8)$$

La ecuación de Levich se usa para electrodos de disco rotatorio para relacionar la corriente en estado estacionario con la velocidad de rotación, proporcionando información sobre el transporte de masa:

$$I_L = (0.620)nFAD^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{-\frac{1}{6}}C \quad (3.9)$$

Prácticamente, la LSV es crucial en estudios cinéticos al examinar la relación entre el máximo de corriente y la velocidad de barrido, informando sobre las tasas de transferencia electrónica. En electrocatálisis, la LSV ayuda a evaluar la actividad catalítica y los mecanismos de reacción. La técnica también es vital en la investigación de la corrosión, indicando los procesos electroquímicos. Además, la LSV ofrece una comprensión integral de la dinámica y los mecanismos de los sistemas electroquímicos como es con el cálculo de la pendiente de Tafel [58, 61, 62].

3.2.8.4 *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)*

Se utilizó EIS para investigar las propiedades de transferencia de carga y la resistencia de las películas delgadas de SnS. Esta técnica mide la impedancia de las películas en un rango de frecuencias para proporcionar información detallada sobre sus características electroquímicas.

Se superpuso un voltaje en corriente alterna (AC) de pequeña amplitud de 10 mV sobre un potencial de polarización en corriente directa (CD) de 0 V, y se midió la impedancia en un rango de frecuencias de 1 MHz a 0.1 Hz. Los datos de impedancia se ajustaron a un modelo de circuito equivalente para extraer parámetros como la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), la resistencia de la solución (R_s) y la capacitancia de la doble

capa (C_{dl}). Los gráficos de Nyquist se utilizan para visualizar e interpretar los datos. Este análisis ayuda a comprender la conductividad, la cinética de transferencia de carga y el rendimiento electroquímico general de las películas.

La EIS es una técnica analítica poderosa utilizada para sondear las interacciones y procesos complejos que ocurren en una celda electroquímica convencional. Esta técnica se basa en la linealidad e invariabilidad temporal del sistema, asegurando que la señal de salida sea directamente proporcional a la señal de entrada en las frecuencias probadas.

Figura 3.9 muestra un diagrama simplificado de la configuración para una EIS potenciostática. El análisis de respuesta en frecuencia (FRA, por sus siglas en inglés) mide la impedancia de la celda en estudio correlacionando la respuesta sinusoidal, $i(t)$, con dos señales de referencia sincrónicas: una en fase [$\sin(\omega t)$] y otra fuera de fase en 90° [$\cos(\omega t)$] con la perturbación de voltaje sinusoidal.

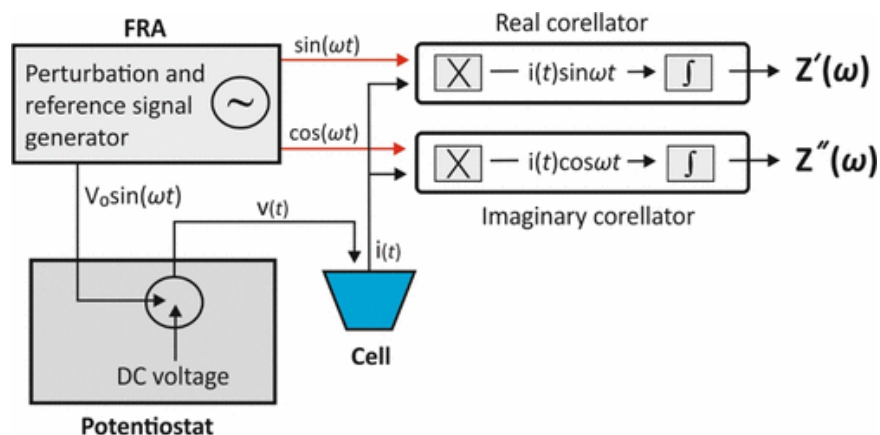


Figura 3.9. Diagrama simplificado de la configuración para una EIS potenciostática [63].

Específicamente, el generador produce una señal de excitación de voltaje sinusoidal a una cierta frecuencia, $V_0 \sin(\omega t)$, que se aplica simultáneamente tanto a la celda como al correlador de la parte real; esta señal de excitación de voltaje típicamente se superpone

sobre una señal de voltaje CD y se aplica a la celda a través del potencióstato. Además, el generador produce una segunda forma de onda, $[\cos(\omega t)]$, que está fuera de fase en 90° con la forma de onda de excitación y se dirige al correlador de la parte imaginaria.

La respuesta de la celda, $i(t)$, se alimenta a ambos correladores y se multiplica por las formas de onda generadas. Luego, las señales se envían a los integradores, los cuales eliminan eficazmente todas las respuestas armónicas excepto la fundamental, permitiendo el cálculo de los componentes reales e imaginarios de la impedancia. Este proceso se repite en varias frecuencias definidas para construir el espectro de impedancia. A través de la EIS, los investigadores pueden obtener una comprensión integral de los comportamientos dinámicos y las propiedades de los sistemas electroquímicos [64, 63].

3.2.9 Cromatografía de Gases para la Producción Fotocatalítica de Hidrógeno

La generación volumétrica de hidrógeno fue medida utilizando un cromatógrafo de gas, proporcionando datos cuantitativos sobre la cantidad de hidrógeno producido durante la reacción fotocatalítica. Para estos experimentos, las películas delgadas de SnS fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Corning de 5 x 2 cm, con un área activa de 4 x 2 cm, dejando 1 cm del sustrato sin recubrimiento para facilitar su montaje en el reactor. El reactor de vidrio empleado contenía 200 mL de agua desionizada, previamente purgada con N_2 . En la Figura 3.10 a), se puede observar que el reactor se colocó bajo irradiación continua utilizando una lámpara de Xenón Oriel Sol 1A con una intensidad de 1000 W/m^2 (Clase ABB con filtro de luz AM 1.5 G). La producción de hidrógeno fue medida cada 30 minutos durante un total de 3 horas, recolectando el gas generado con una jeringa de 1

mL, que posteriormente fue inyectado en un cromatógrafo de gases CG-2014 Shimadzu equipado con un detector de conductividad térmica (DCT).

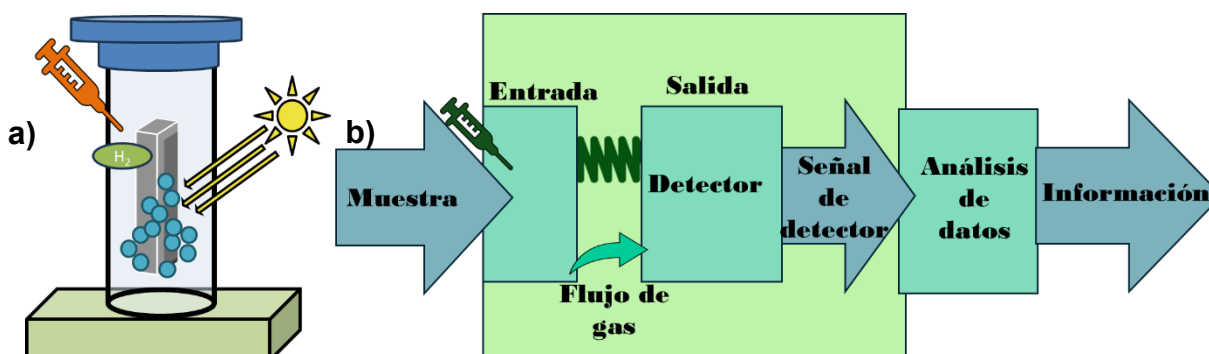


Figura 3.10. Diagrama de (a) reactor y (b) configuración de cromatógrafo de gas.

3.2.9.1 Principios Fundamentales

La cromatografía de gases es una técnica analítica poderosa para la detección y cuantificación de hidrógeno, entre otros gases presentes en una muestra. Como se mencionó previamente, el proceso inicia con la inyección de la muestra gaseosa en el cromatógrafo. La muestra es transportada a través de una columna, empaquetada con una fase estacionaria, mediante un gas portador inerte, comúnmente helio o nitrógeno. A medida que la muestra viaja por la columna, sus componentes se separan según sus interacciones con la fase estacionaria y sus puntos de ebullición.

El hidrógeno, debido a su tamaño pequeño y baja masa molecular, se desplaza rápidamente a través de la columna. El gas hidrógeno separado pasa entonces a través de un detector, típicamente un detector de conductividad térmica (DCT). El DCT mide el cambio en la conductividad térmica del flujo de gas, que varía con la presencia de diferentes gases. El detector genera una señal proporcional a la concentración de hidrógeno, la cual se registra y visualiza como una reflexión en un cromatograma. El

tiempo de retención y el área bajo el pico se utilizan para identificar y cuantificar la cantidad de hidrógeno presente en la muestra [65, 66].

3.3 Disposición de residuos

Los residuos generados durante la investigación fueron deshechos en sus respectivos contenedores de deshecho acorde a las normativas implementados por el Departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la FCQ-UANL. Se desecharon los vidrios contaminados o dañados en el contenedor de vidrios impregnados con sustancias peligrosas. Después de la síntesis de SnS, el baño químico se filtra y se desecha el filtrado al contenedor A de soluciones salinas de pH 6-8, el filtro con el residuo al contenedor de basura industrial y el residuo filtrado en polvo en el recipiente E para sales orgánicas. Por último, el ácido sulfúrico utilizado para los experimentos electroquímicos como electrolito se desecha en el contenedor A.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Espesor de las películas delgadas SnS

En Figura 4.1, se observa el crecimiento de un muestreo de las películas delgadas de SnS obtenidas por CBD con tratamiento térmico (TT) de 400 °C en relación con el incremento de horas de deposición de 2 h hasta 8 h. La nomenclatura empleada para la identificación de las muestras es de SnS-2 a SnS-8.

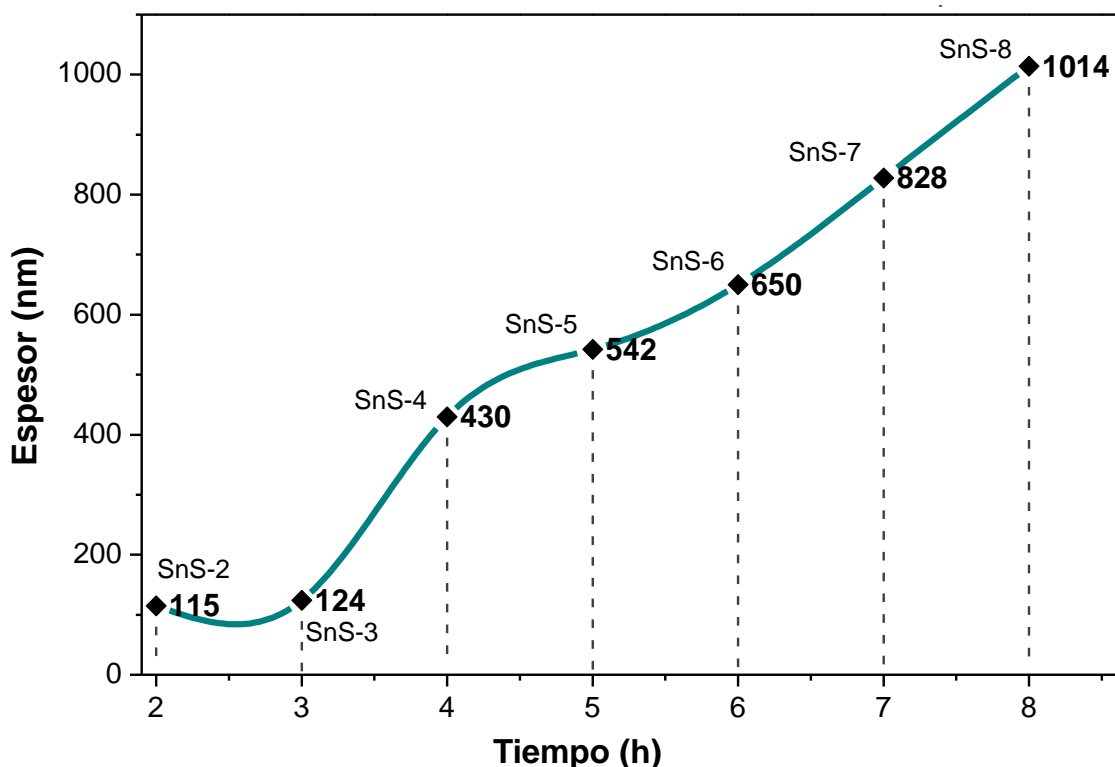


Figura 4.1 : El crecimiento del espesor de las películas delgadas de SnS depositados entre 2 y 8 h.

De acuerdo con Figura 4.1 las muestras presentaron un crecimiento lento durante las primeras 3 h, por lo que no hubo cambio significativo de espesor entre SnS-2 y SnS-3 con espesores de 115 y 124 nm, respectivamente. El cambio de espesor no es significativo, por lo que se podría considerar que, en las primeras horas de depósito, se

lleva a cabo la formación de la fase SnS lentamente, dado que se están depositando las capas de SnS ion por ion en la superficie y aún está en la fase de nucleación. Posteriormente a esto hubo un crecimiento exponencial hasta 430 nm para la muestra SnS-4 y para el resto de las muestras es posible observar la tendencia del aumento de la fase en función al tiempo de depósito espesores de 542, 650, 858 y 1,014 nm para 5, 6, 7 y 8 h de depósito respectivamente. En comparación con SnS-4, las muestras SnS-5 a SnS-8 crecen más lento y cambian su tendencia de crecimiento. Esto se puede deber que a mayores tiempos de depósito las capas se depositan por el mecanismo clúster por clúster ya que hay menores concentraciones de precursores presentes en la solución [65].

4.2 Difracción de rayos X de las películas delgadas de SnS

En la Figura 4.2 se puede observar los patrones obtenidos de todas las muestras. Cabe mencionar que debido que las muestras se analizaron en forma de película con un difractómetro de polvo, se obtiene relativamente altos niveles de ruido y no se logra analizar los parámetros de la muestra SnS-2 debido a las bajas intensidades obtenidos resultado del poco tiempo de depósito. Los patrones de difracción se compararon con a la ficha cristalográfica PDF #98-008-1395 donde se confirmó la obtención de la fase ortorrómbica (α -SnS) en todas las muestras de SnS obtenido por CBD con TT de 400 °C y una mejora en la cristalinidad de las señales con el aumento de tiempo de depósito. En el difractograma se presentaron las señales en $2\theta = 22.4^\circ, 26.3^\circ, 27.5^\circ, 30.8^\circ, 31.8^\circ, 39.2^\circ, 45.6^\circ, 49.2^\circ, 51.4^\circ, 53.3^\circ$ y 56.7° correspondientes a los planos (101), (201), (210), (011), (111), (311), (020), (112), (511), (221) y (420) respectivamente. El crecimiento preferencial es en la dirección del plano (111) dado que corresponde a la señal de mayor

intensidad. Asimismo, se observa la presencia de dos señales entre 28° y 29° en algunas muestras, no identificadas en la ficha cristalográfica. Esto puede ser debido a la presencia de una fase secundaria que puede ser la fase cubica de SnS, SnO₂, SnS₂ o Sn₂S₃. Para identificar la fase correcta se obtiene la espectroscopía de Raman más adelante.

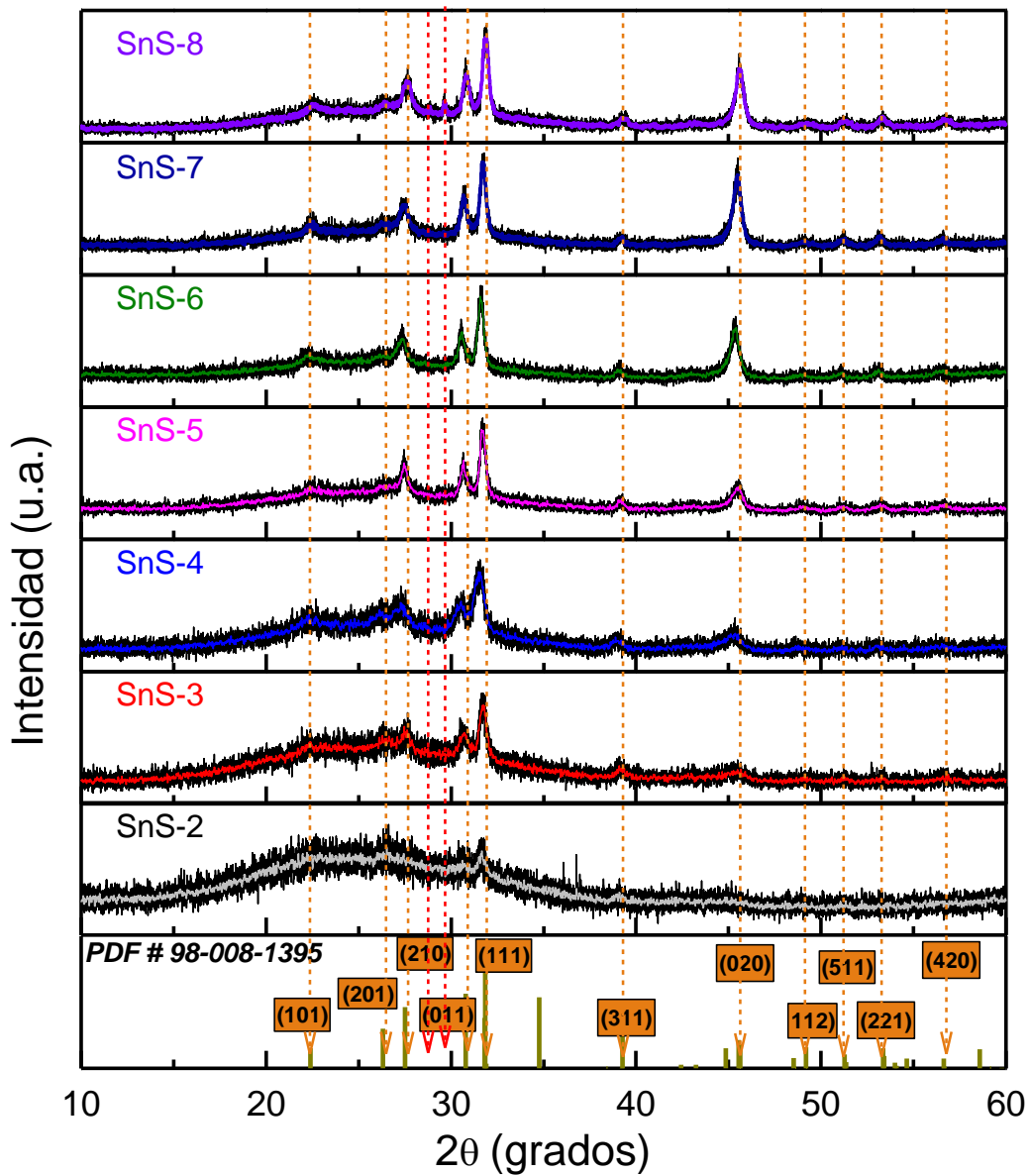


Figura 4.2: Los patrones de difracción de las muestras de películas delgadas de SnS.

Posteriormente, se calcularon los parámetros de red de las muestras y se obtuvo el tamaño de cristal mediante la ecuación de Debye-Scherrer [66]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de rayos X, θ es el ángulo de Bragg correspondiente a la posición de señal y β es el ancho de mitad de intensidad (FWHM, por sus siglas en inglés).

En la **Tabla 4.1** se puede observar la comparación de los parámetros calculados referente al plano (111). Se presenta el cambio del tamaño del cristal donde se puede observar que el tamaño incrementó con el aumento de tiempo de depósito. Esto se atribuye a la reducción de defectos en el material ya que el tamaño de cristal es inversamente proporcional a la densidad de dislocación (δ). Esta relación se obtuvo para todas las muestras con la derivada del modelo de Williamson-Hall [67]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4.2)$$

Basado en los valores obtenidos de muestras SnS-3 a SnS-8, se observa la disminución de δ . En las muestras SnS-3 y SnS-4 se obtuvieron valores de 0.214 y 0.205 nm⁻¹. En comparación con las siguientes muestras, δ disminuyó una orden de magnitud entre 0.016 y 0.010 nm⁻¹; donde podemos confirmar que, con mayores horas de depósito incrementa la cristalinidad del material y se forman menos defectos de dislocación.

Se obtuvo el porcentaje de microtensión (ϵ) de las muestras con la ecuación [68]:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (4.3)$$

Se observó que al igual que δ , ϵ disminuye con mayor cristalinidad, comprobando la formación de menos defectos de distorsión de la red de cristal.

Tabla 4.1: Parámetros microestructurales obtenidos por difracción de rayos X.

Muestras	Tamaño de cristal (Å)	Densidad de dislocación (nm ⁻²)	Número de cristales (m ⁻²)	Microtensión (%)
SnS-2	-	-	-	-
SnS-3	21.6	0.214	1.23 x 10 ¹⁹	6.70
SnS-4	22.1	0.205	3.99 x 10 ¹⁹	6.49
SnS-5	92.8	0.016	6.79 x 10 ¹⁷	1.52
SnS-6	91.8	0.012	8.41 x 10 ¹⁷	1.54
SnS-7	97.1	0.011	9.04 x 10 ¹⁷	1.45
SnS-8	98.2	0.010	1.07 x 10 ¹⁸	1.43

Al existir un crecimiento preferencial en el plano (111) se calculó el número de cristales (N) de cada muestra mediante la siguiente ecuación [66]:

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (4.4)$$

Donde t es el espesor de la muestra y D el tamaño de cristal. Se pudo observar que con el aumento de tiempo de depósito de SnS-5 a SnS-8 hay un aumento de número de cristales en esta dirección. La muestra SnS-3 tiene mayor número de cristales, una orden de magnitud mayor a la muestra SnS-8, y disminuye este valor hasta SnS-5 y comienza a incrementar este valor en las muestras siguientes. Esto se debe al tamaño de cristal que disminuye cuatro veces más que en las muestras SnS-5 a SnS-8. Esto se puede relacionar a la alta micro deformación y densidad de dislocación que se encuentra en las muestras SnS-3 y SnS-4. Dado que se obtiene mayor número de cristales con menor espesor y tiempo de depósito, el material tiende a tener más defectos ya que son propensos a tener deformaciones de la red. Estas deformaciones afectan la cristalinidad

de las muestras y alguno de sus parámetros como es la E_g que tiende a disminuir con mayor cristalinidad y puede favorecer sus propiedades optoelectrónicas.

4.3 Espectroscopía Raman de películas delgadas de SnS

La espectroscopía Raman fue realizada para identificar posibles señales de impurezas o fases secundarias como Sn_2S_3 y SnS_2 que se traslapan con las señales del SnS y no pueden ser identificados por la técnica de XRD. Esto es posible debido a que la espectroscopía Raman es más sensible para detectar las fases por los modos vibracionales de las muestras de SnS obtenido por CBD con TT de 400 °C.

En la Figura 4.3, se presentan los espectros obtenidos de las películas delgadas de SnS obtenido por CBD con TT de 400 °C usando una fotoexcitación de 532 nm en un rango entre 50 y 500 cm^{-1} . Los modos vibracionales se presentaron en 97, 102, 189, 220 y 305 cm^{-1} . Al delimitar el rango del número de onda de 50 y 170 cm^{-1} en Figura 4.4 b) se identifica otra señal en 77 cm^{-1} ; para apreciar de mejor manera las señales, en la Figura 4.4 a) se presentan las curvas con un refinamiento por Transformada Rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés).

Ahmet *et al.* describieron que la determinación de la fase de SnS mediante Raman presenta dificultades, dado a que cuando se observan señales con reflexiones anchas, como es obtenida en el rango de 189 y 220 cm^{-1} se pueden encontrar presentes los dos polimorfos de SnS, debido a que tienen espectros muy similares, con la diferencia de que la fase ortorrómbica (α -SnS) tiene 12 modos vibracionales activos, pero la fase metaestable cubica (π -SnS) tiene 126 modos activos, causando la posible intercalación de señales. Para los tiempos de depósito de 2 y 5-8 h se tiene el modo vibracional en 97

cm^{-1} y para las muestras de 3 y 4 h esta señal es desplazada aproximadamente a 102 cm^{-1} ; Ahmet *et al.* indicaron que esta señal le pertenece a la fase $\alpha\text{-SnS}$ y no se observa en la $\pi\text{-SnS}$. Esto nos confirma la presencia a la fase ortorrómbica en el material [69].

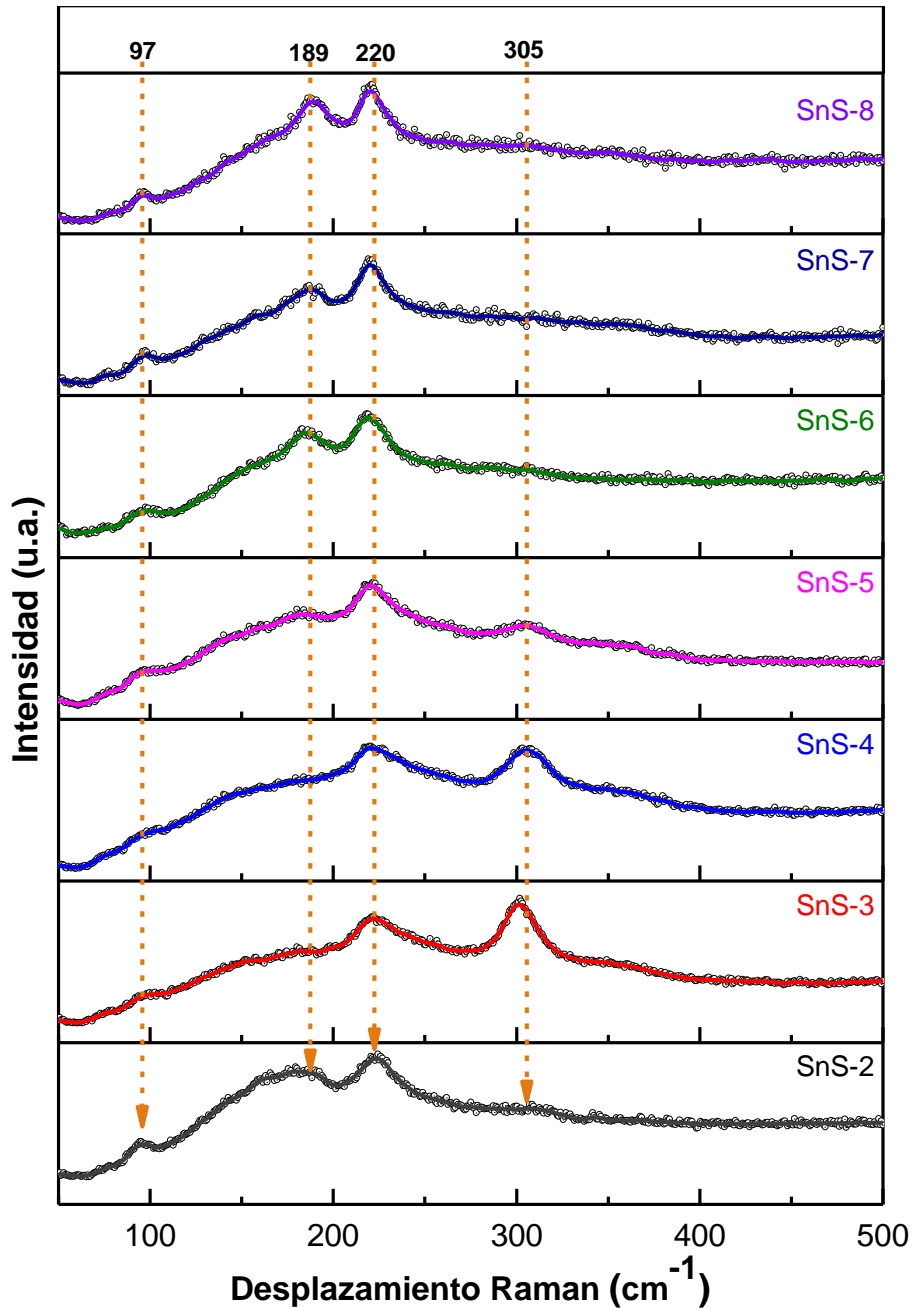


Figura 4.3 : a) Espectroscopía de Raman de las 7 muestras de las películas delgadas de SnS.

El modo vibracional obtenido en 77 cm^{-1} se observa con mayor intensidad en la muestra SnS-7 y menos intenso en las muestras SnS-6 y SnS-8; este modo vibracional únicamente le pertenece a α -SnS [40]. Mientras a 305 cm^{-1} se presentó un modo vibracional perteneciente a la fase secundaria Sn_2S_3 [69]. Esta señal se presenta con una baja intensidad en la muestra SnS-2, aumentando en la muestra SnS-3 y disminuyendo para las siguientes muestras, hasta que es despreciable para SnS-6 a SnS-8, indicando una fase pura de SnS después de 5 h de depósito.

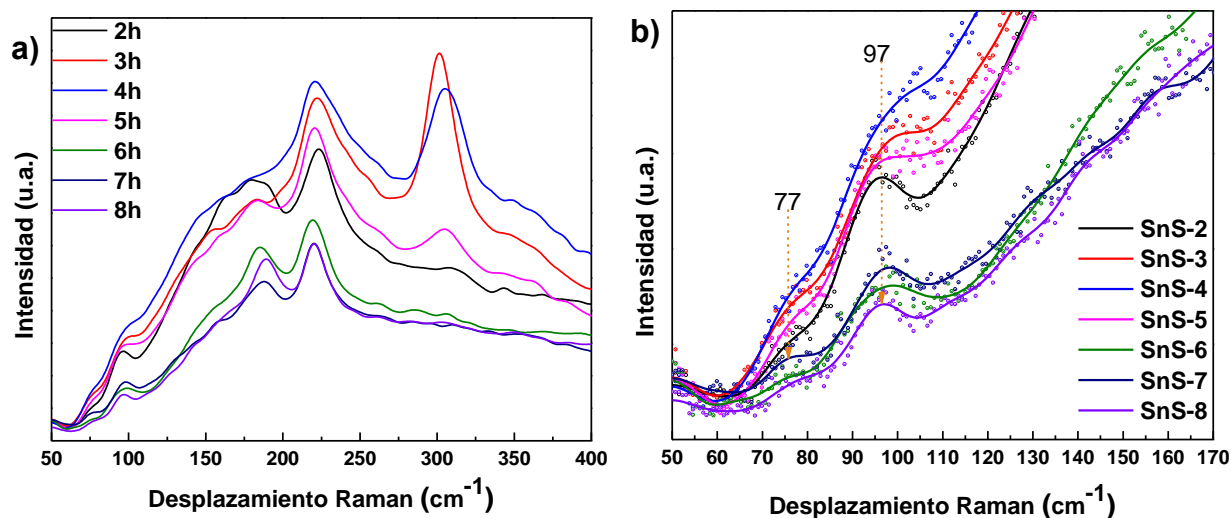


Figura 4.4 : a) Diagrama con Curvas FFT de cada muestra; b) Diagrama de modos vibracionales observados entre 540 y 150 cm^{-1} .

La presencia de esta fase y sus variaciones en intensidad en las diferentes muestras puede también contribuir en la presencia de mayores defectos en las muestras SnS-3 y SnS-4 y posteriormente se reducen con la reducción de la presencia de esta fase.

Dado que la intensidad de Sn_2S_3 es mayor en las muestras SnS-3 y SnS-4, se puede deducir que se deposita una capa de este material en las muestras, formando una heterounión entre un material tipo P (SnS) y un material reportado como tipo N (Sn_2S_3). En investigaciones anteriores se obtienen electrodos que consisten en una estructura

con unión P-N para mejorar la densidad de corriente a un potencial determinado [28, 31]. En 2021, Mohan *et al.* reportaron el uso de una unión P-SnS y N-Sn₂S₃ para mejorar el coeficiente de absorción y la densidad de corriente [70]. Esto sugiere que con la muestra SnS-3 se puede lograr obtener mayores densidades de corriente en la evaluación electroquímica que significa mayor producción de hidrógeno.

4.4 Microscopía electrónica de barrido de SnS

En la Figura 4.5 se pueden observar las micrografías de las muestras estudiadas de SnS obtenido por CBD con TT de 400 °C a una escala de 1 μm y magnificación de x50. La morfología de las muestras de SnS muestra un incremento en el tamaño de grano en relación con las horas de depósito. Cuando la muestra de SnS es sometida a 2 h de depósito, los granos tienen una morfología de nanohojas y se comienza a incrementar el diámetro de los granos hasta formar óvalos, los cuales se pueden observar en las muestras SnS-3 a SnS-5. Posteriormente las muestras con mayores horas de depósito presentan granos más pequeños y aglomerados, generando una superficie más densa con más fronteras de grano en las películas delgadas. En la **Tabla 4.1** se observan los valores calculados del número de cristales presentes en dirección del plano (111). Los granos que se observan en las micrografías son formados por uno o más de estos cristales. Por lo que se puede deducir que el alto número de cristales en SnS-3 y SnS-4 genera granos de mayor tamaño. Y con el incremento de horas de depósito, incrementa el tamaño de cristal, pero reduce el tamaño de grano. Esto se puede atribuir a que disminuye la densidad de defectos y las aglomeraciones de granos que se observa puede relacionarse a la compactación de los cristales.

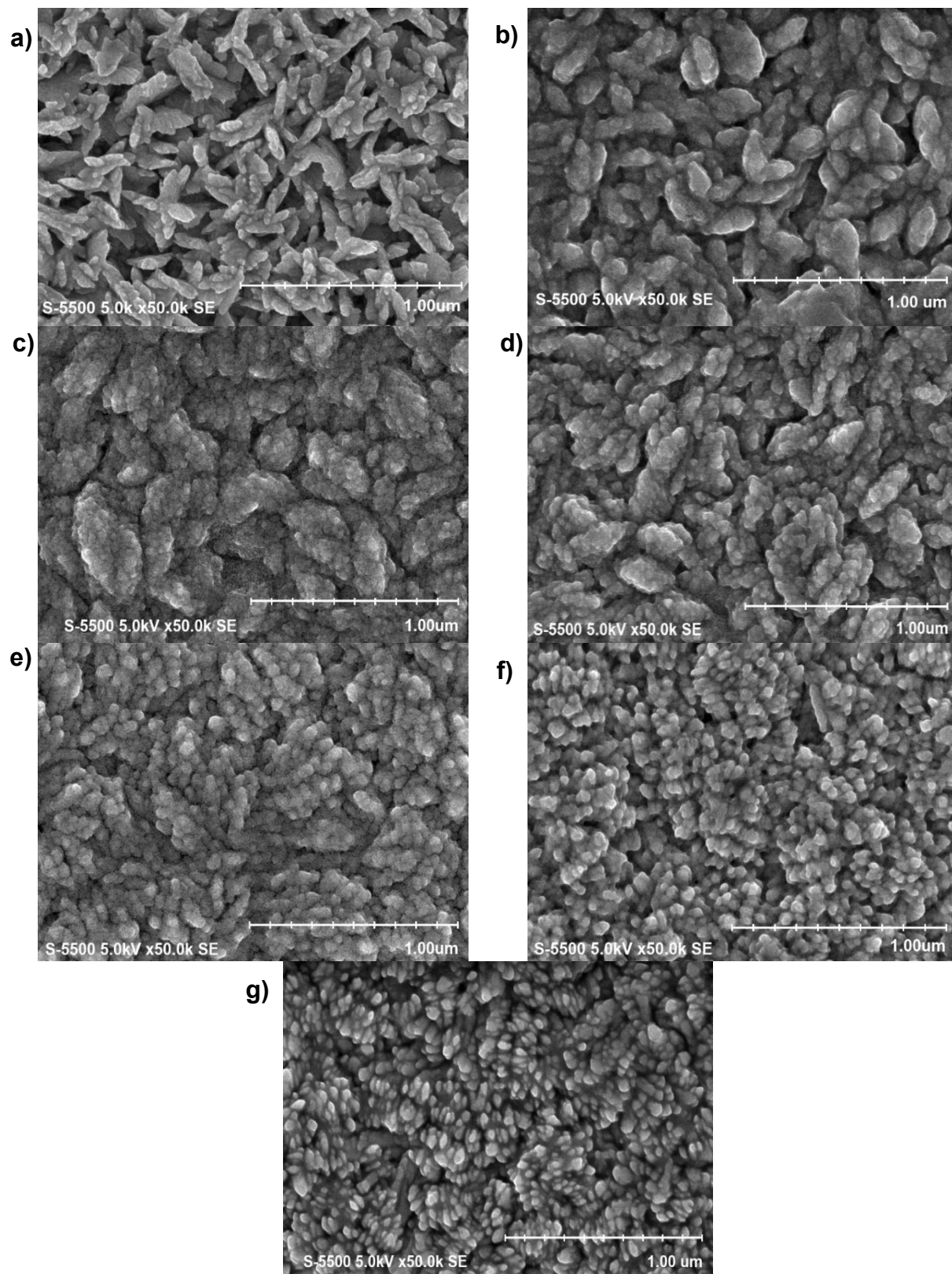


Figura 4.5: Micrografías de las muestras de películas delgadas de SnS: a) SnS-2, b) SnS-3, c) SnS-4, d) SnS-5, e) SnS-6, f) SnS-7, g) SnS-8

El cambio en el tamaño de grano y la morfología de las muestras se debe a los procesos cinéticos involucrados en el crecimiento de las películas. Inicialmente, durante las primeras etapas de crecimiento, predomina la nucleación del material, la cual puede producirse en varias orientaciones. Con el tiempo, únicamente los núcleos con velocidades de crecimiento más rápidas continúan desarrollándose, lo que explica los cambios observados en las muestras con tiempos de depósito más prolongados. Asimismo, la disminución de la concentración del precursor en la solución genera una ralentización en el crecimiento de los granos y puede dar lugar a la formación de granos más pequeños. [71].

El cambio en la morfología puede deberse a que, con un mayor tiempo de depósito, se favorece la formación de aglomeraciones debido a una disminución en los defectos, lo que facilita la proximidad entre los cristalitos. Asimismo, se puede observar una evolución cristalina, ya que inicialmente se presenta una orientación preferencial en el plano (111). Aunque esta orientación permanece predominante en todas las muestras, también se evidencia un mayor desarrollo de las señales correspondientes al plano (020), lo que podría favorecer el crecimiento en otra dirección y, consecuentemente, alterar la forma y textura de la película.

4.5 Espectroscopía de energía dispersiva de películas delgadas de SnS

En Figura 4.6 se puede observar la relación estequiométrica Sn:S de las muestras de SnS obtenidas por CBD con TT de 400 °C por EDS. Las muestras tienen una relación estequiométrica muy cercano a 1, con la excepción de la muestra SnS-2 que tiene una

mayor composición de estaño. Esto posiblemente se da por a la lenta liberación de iones de S al inicio de la reacción del baño químico que aún está en formación durante las primeras 2 h. En Figura 4.6, se puede observar que los porcentajes de las otras muestras se mantienen a proporciones similares y la muestra SnS-4 presenta una mejor relación Sn:S.

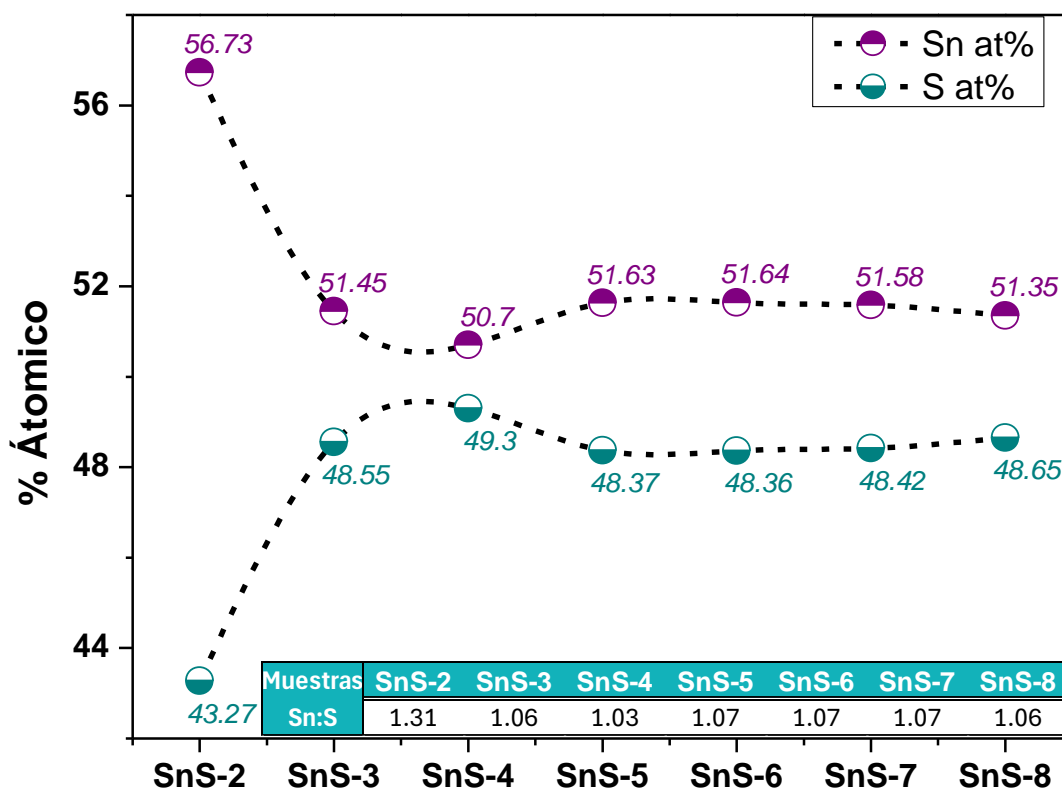


Figura 4.6 : Porcentaje atómico presente en las muestras de SnS y relación Sn:S.

4.6 XPS de películas delgadas de SnS

Esta caracterización es fundamental para determinar los estados químicos y la composición superficial de las muestras, y así verificar que se ha obtenido el material deseado. Además, es crucial conocer la composición de la superficie, ya que la reacción de evolución de hidrógeno (HER) es un proceso que ocurre principalmente en la superficie. En todas las muestras se detectaron señales correspondientes a O1s, Sn3d,

S2p y C1s. En la Figura 4.7 , se puede observar las señales obtenidas de la muestra SnS-3.

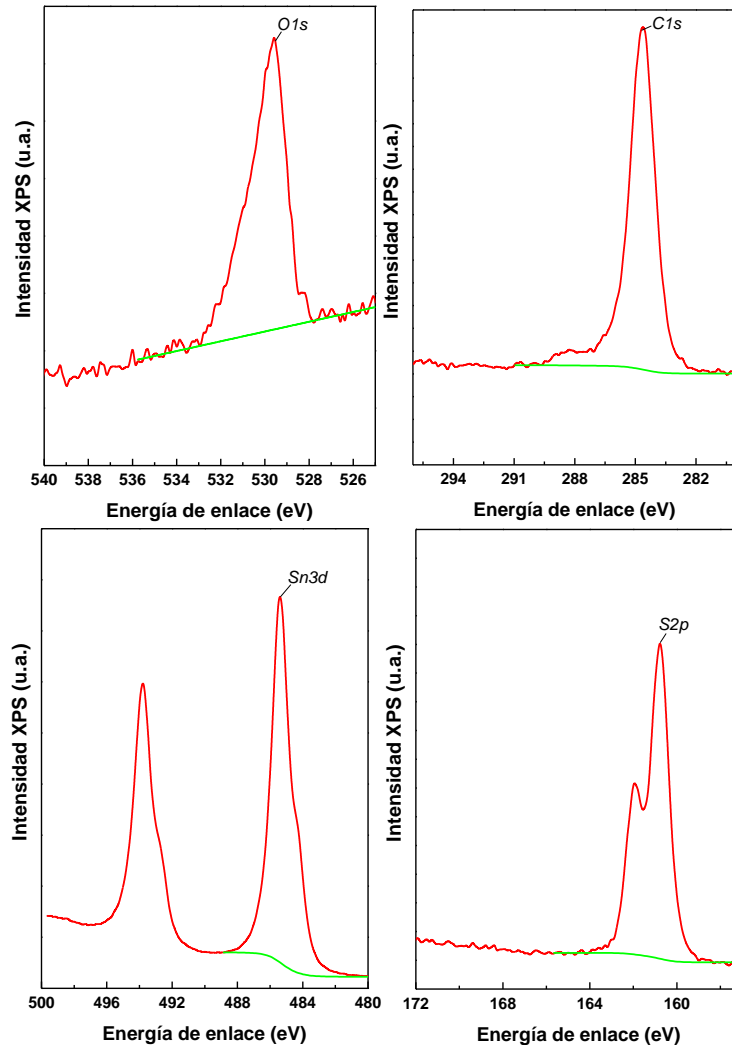


Figura 4.7: Espectros XPS de muestra SnS-3.

Las señales de carbono y oxígeno se atribuyen a la exposición al aire de las muestras con señales en 284.6 y 529.6 eV respectivamente. En el espectro de Sn3d se observan dos señales alrededor de 485.36 y 493.78 eV, correspondientes a $\text{Sn}^{2+} 3d_{5/2}$ y $\text{Sn}^{2+} 3d_{3/2}$, respectivamente [72]. El desplazamiento hacia energías más bajas indica que la superficie del material está dopada con Sn^{2+} . Esto se puede comprobar con la relación

Sn:S obtenida. De igual manera en la Figura 4.7 se puede observar que las señales Sn tiene mayor intensidad, así confirmando mayor presencia de Sn en la superficie. En el caso de S2p, se observan señales en 160.8 y 162 eV, los cuales se asocian a S 2p_{3/2} y 2p_{1/2}, respectivamente [73]. Estas señales confirman la presencia de SnS en la superficie de las muestras con mayor porcentaje de Sn.

4.7 Espectroscopía UV-Vis de películas delgadas de SnS

Los espectros de transmitancia y reflectancia se obtuvieron para todas las muestras de SnS. Como se puede observar en Figura 4.8 a) la intensidad de la transmitancia disminuye con el incremento de tiempo de depósito. Manteniendo un comportamiento similar para las muestras SnS-4 y SnS-5 y con poca diferencia en intensidad entre SnS-6, 7 y 8. Para todas las muestras se midió una transmitancia por debajo del 30% dentro del rango de luz visible, que corresponde aproximadamente a longitudes de onda entre 400 y 800 nm.

La Figura 4.8 b) muestra el espectro de reflectancia. Aquí se puede observar que la intensidad de las muestras en el espectro de luz visible aumenta desde las 2 hasta las 4 h de deposición, pero luego se observa una disminución en la intensidad de la reflectancia de las películas de 4 a 8 h de deposición. Esto puede ser debido a la reducción de presencia de la fase Sn₂S₃ que se observa en el espectro de Raman y resulta en las variaciones observadas en las mediciones. Otra observación importante es el aumento de la rugosidad de las películas delgadas con el incremento del tiempo de deposición; esto puede inferirse por el aumento de las señales de reflexión en la región UV del espectro. Esto significa que hay un incremento en las variaciones a pequeña

escala en la superficie de la película, lo que puede causar una disminución en el área superficial efectiva de las mismas.

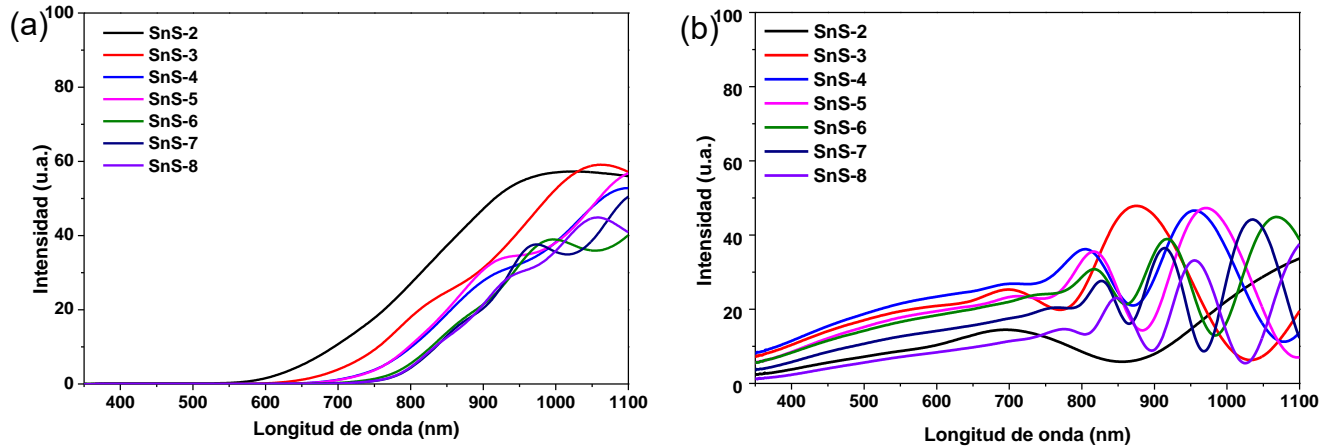


Figura 4.8: a) Espectro de transmitancia y b) espectro de reflectancia de las películas delgadas de SnS.

4.7.1 Coeficiente de absorción

El coeficiente de absorción de las películas delgadas de SnS se calculó a partir de los espectros de reflectancia y transmitancia utilizando la siguiente relación [74]:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{(1 - R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1 - R)^4}{4T^2} + R^2} \right) \quad (4.5)$$

En la **Tabla 4.2** se pueden observar los coeficientes de absorción (α) máximos y mínimos en el espectro de luz visible, que fue considerado entre las longitudes de onda de 400 y 800 nm. Estos resultados muestran que el rango del coeficiente de absorción aumenta de 2 a 3 h de deposición, pero luego disminuye con el aumento del tiempo de deposición. De esto se infiere que la película de SnS depositada en 3 h presenta una mejor absorción de fotones. Lo que concuerda con lo mencionado en la discusión del espectro Raman donde la presencia de una capa tipo N puede estar mejorando las propiedades del

material por la presencia de una unión P-N. Estos valores también son superiores al valor mínimo de absorción requerido para aplicaciones fotoeléctricas de 10^4 cm^{-1} [75], lo que indica que las películas delgadas de SnS obtenidas son adecuadas para aplicaciones fotoeléctricas como la división de agua (PEC).

Tabla 4.2: Máximos y mínimos del coeficiente de absorción entre 400 y 800 nm.

		Coeficiente de absorción (cm^{-1})						
Muestras		SnS-2	SnS-3	SnS-4	SnS-5	SnS-6	SnS-7	SnS-8
Max		4.52×10^5	8.39×10^5	2.74×10^5	2.13×10^5	1.66×10^5	1.33×10^5	8.76×10^4
Min		1.99×10^5	2.83×10^5	1.07×10^5	8.52×10^4	7.65×10^4	5.58×10^4	3.58×10^4

4.7.2 Banda de Energía (E_g)

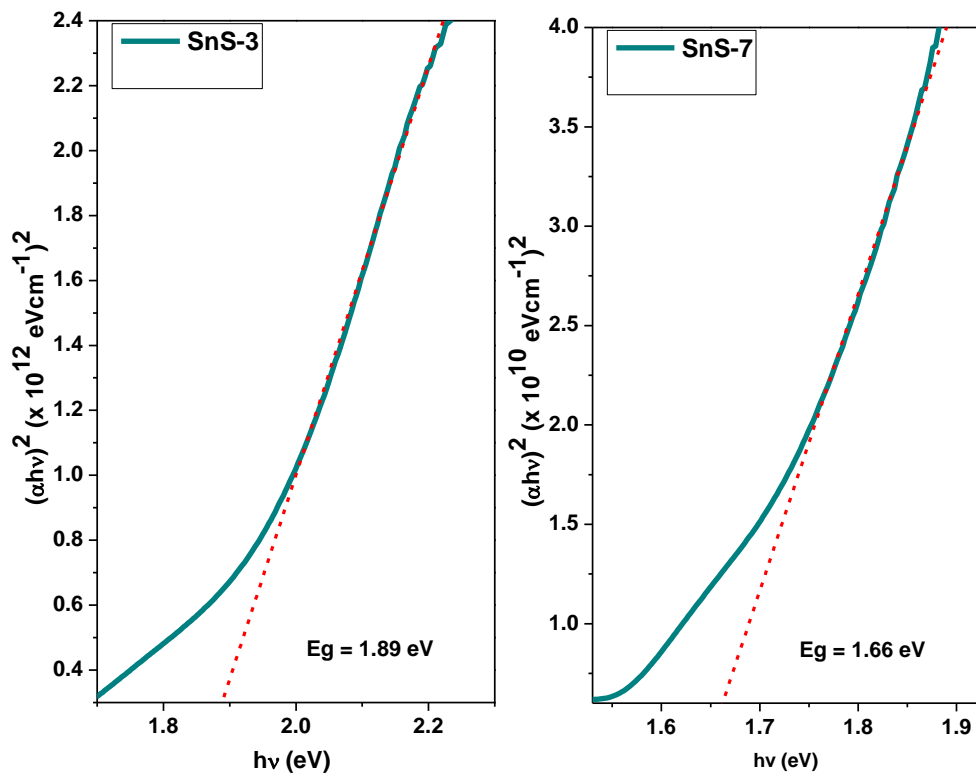


Figura 4.9: Grafica Tauc para la determinación de E_g de la muestra SnS-2.

La banda de energía de las películas delgadas de SnS es directa, por lo que se utilizó la relación de Tauc para obtener los valores de cada muestra usando $n = 2$. La Figura 4.9 muestra las gráficas de Tauc de las muestras de 3 y 7 h. Usando esta gráfica, se

determinaron las bandas de energía óptica de un muestreo de las películas delgadas de SnS obteniendo la intersección en el eje x de la extrapolación de la parte lineal de la curva.

En la Figura 4.10, se puede observar un patrón decreciente de la E_g con el aumento del tiempo de deposición. A las 2 h, la E_g comienza en 2.02 eV, hasta disminuir a un valor de 1.65 eV con 8 h de deposición, mostrando un comportamiento de función convexa decreciente. Según Tijent *et al.*, mientras más cercana esté la banda de energía a 1.9 eV, mejor será la respuesta de las películas delgadas para su aplicación en la división de agua, ya que se debe tener en cuenta la energía mínima (potencial) necesaria para la reacción de evolución del hidrógeno, esperando un valor teórico de 1.23 eV, y la compensación por cualquier pérdida de energía de trabajo [76].

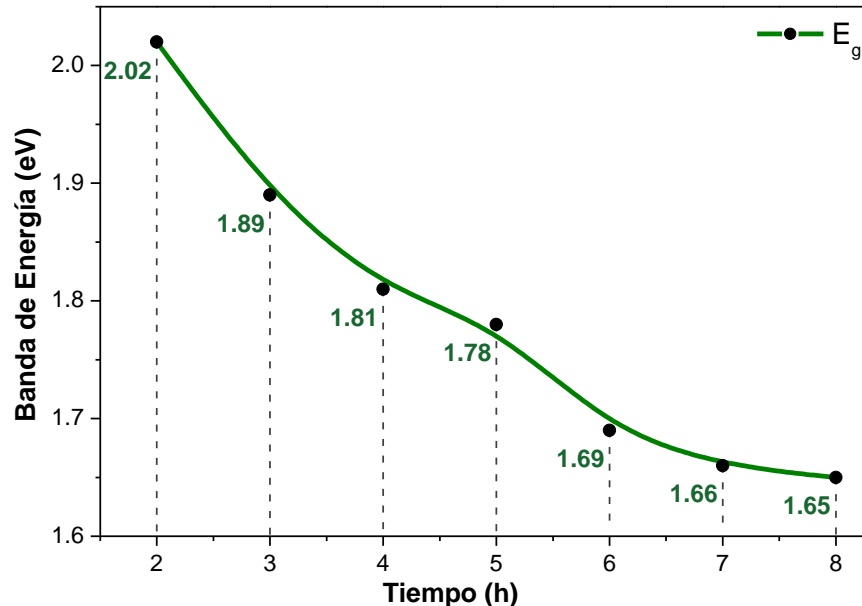


Figura 4.10: Grafica mostrando la tendencia de disminución de E_g de acuerdo con el incremento de tiempo de deposición.

También es importante destacar que la E_g depende de la estructura de fase de la muestra; el SnS ortorrómbico tiene una E_g directa de aproximadamente 1.32 a 1.5 eV y

una indirecta de 1.1 eV; el SnS cúbico tiene una banda de banda directa más amplia, que varía entre 1.65 y 1.78 eV [69]. Dados los valores obtenidos en las muestras analizadas, podemos inferir que la fase Sn₂S₃ podría estar influenciando el E_g del material ya que tiene un E_g que varía entre 1 y 2 eV. El aumentar las horas de depósito, se disminuye el E_g; esto también se puede deber a que el espesor de las películas delgadas influye en el tamaño de cristalito de las muestras. Según Jain y Arun el E_g del SnS es afectado por un efecto de confinamiento cuántico debido al incremento del tamaño de cristalito de las muestras [77]. Asimismo, Goh *et al.* discuten la influencia del espesor de las películas sobre el valor de E_g, señalando que, debido al efecto de confinamiento cuántico, E_g aumenta al reducir el espesor de las películas y disminuye conforme este se incrementa [78].

4.8 Fotorrespuesta de películas delgadas de SnS

Las películas de SnS se midieron aplicando 10 V en intervalos de 20 s en oscuridad e iluminación durante un total de 140 s. En la Figura 4.11 se puede observar la fotocorriente obtenida de las muestras analizadas. La primera observación hecha en Figura 4.12 a) es el cambio de la fotocorriente respecto la corriente en oscuridad. Se puede observar que en todas las muestras no hay un cambio en la orden de magnitud de la corriente al iluminar la muestra, pero si hay un aumento de respuesta con mayor tiempo de deposición.

Otra observación se presenta cuando se corta la iluminación, la fotocorriente no regresa a su valor original en la oscuridad. Este efecto se refiere a un efecto fotoconductor persistente (PPC, por sus siglas en inglés). Este fenómeno se presenta por los defectos en la banda prohibida, dando lugar a niveles de trampa que se presentan en las muestras

atrapando las cargas y se mantienen espacialmente separados evitando la neutralidad en los pares electrón hueco y la recombinación instantánea, por lo que se requiere un periodo de tiempo mayor para regresar a la corriente que tenía previo a la iluminación [79]. El fenómeno descrito también da lugar a que cuando se inicia un nuevo ciclo, el nivel de corriente aumente por encima del ciclo anterior, pudiendo observar en la Figura 4.11 para el segundo y tercer ciclo de cada muestra la corriente llega a un nuevo máximo; siendo más evidente en las muestras con mayor tiempo de deposición por lo que se requiere más mediciones aumentando los tiempos de iluminación para poder determinar el tiempo total de ascenso de este fenómeno observado.

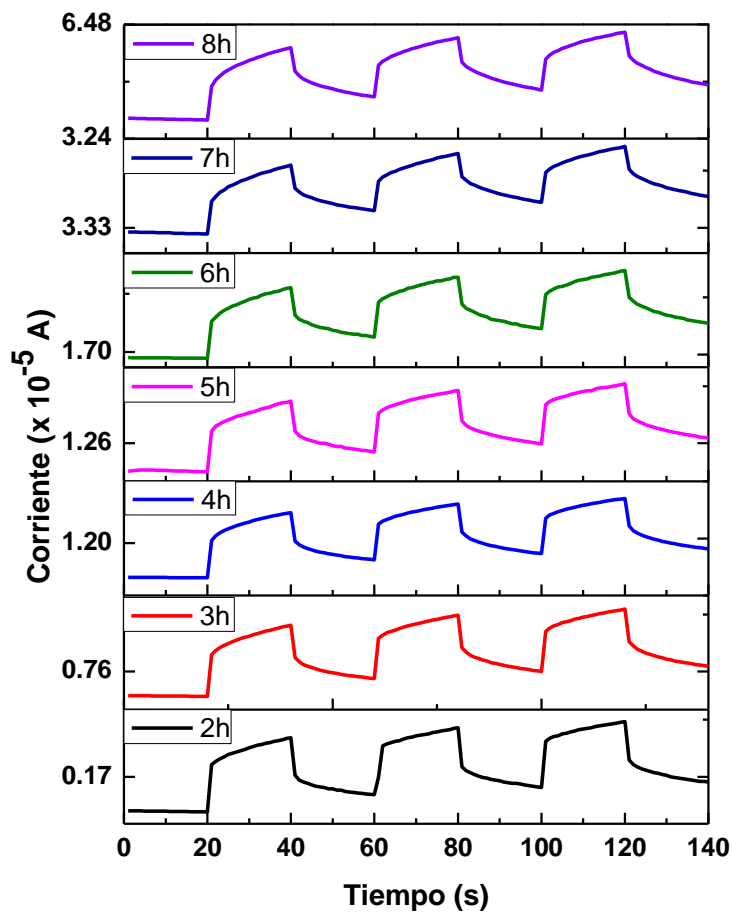


Figura 4.11: Fotorrespuesta de las muestras medidas en tres ciclos de oscuridad e iluminación a 100 mW/cm^2 .

Con la información obtenida de la fotorrespuesta también fue posible calcular la conductividad con y sin iluminación, y la diferencia entre ambas para cada muestra. Esto se puede observar en la gráfica de la Figura 4.12 b). Es evidente que la muestra de 3 h tiene mejor conductividad para ambos casos, con valores de 0.0375 S/cm en oscuridad y 0.0552 S/cm en iluminación. La conductividad aumenta de 2 a 3 h y luego disminuye a las 4 h. Después de las 5 h, hay un aumento constante, pero vuelve a disminuir a las 8 h. Las variaciones observadas se deben a los cambios en el incremento del espesor. Aunque la corriente de oscuridad y la fotocorriente parecen aumentar con el aumento del espesor, la muestra SnS-3 tiene un espesor relativamente bajo en comparación con el resto. De 3 a 8 h, el espesor aumenta casi 10 veces, pero la corriente no experimenta el mismo incremento. Nuevamente, se puede observar la influencia que tiene la fase Sn₂S₃ formado la capa semiconductor tipo N en el material como se mencionó con anterioridad. La muestra SnS-3 que posee una mayor presencia de esta fase es beneficiada con un aumento de conductividad, que puede facilitar su aplicación en sistemas fotoeléctricos.

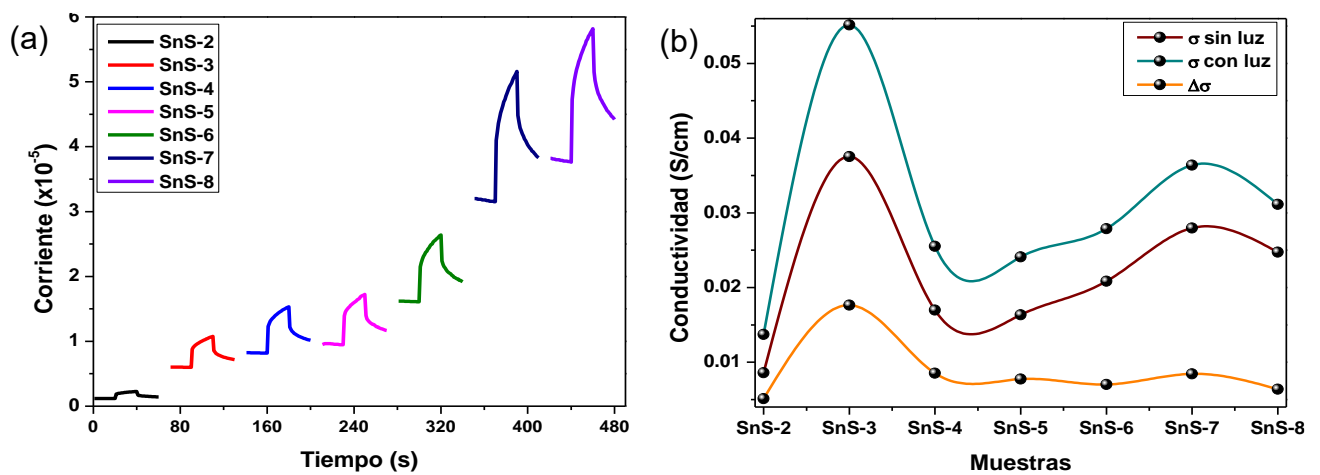


Figura 4.12: a) Comparación del cambio de fotocorriente obtenido al iluminar la muestra; b) Grafica describiendo conductividad con y sin luz de las muestras.

En la **Tabla 4.3** se puede observar los valores de conductividad de todas las muestras junto con otros parámetros como el coeficiente de fotorrespuesta (R), la detectividad (D^*) y sensibilidad (%) que proporcionan información sobre sus propiedades fotoeléctricas y permiten comprender el comportamiento de las muestras bajo iluminación [38].

Tabla 4.3: Parámetros obtenidos de las mediciones de fotorrespuesta.

<i>Muestra</i>	R (mA/W)	D^* (μ Jones)	S (%)	$\sigma_{oscuridad}$ (mS/cm)	σ_{luz} (mS/cm)
<i>SnS-2</i>	0.345	2.25	93.71	8.59	13.7
<i>SnS-3</i>	1.49	4.31	79.77	37.5	55.2
<i>SnS-4</i>	2.23	5.52	87.41	17.0	25.5
<i>SnS-5</i>	2.43	5.59	82.35	16.4	24.1
<i>SnS-6</i>	3.23	5.68	64.18	20.8	27.9
<i>SnS-7</i>	6.28	7.91	63.81	28.0	36.4
<i>SnS-8</i>	6.44	7.42	54.79	24.7	31.1

De estos parámetros se obtuvo que, a mayor tiempo de depósito, se tiene mayor detectividad, pero menor sensibilidad. La detectividad es la capacidad del material de responder con menores niveles de suministro de señales y la sensibilidad se refiere al porcentaje de la señal suministrada regresada en respuesta. De esta manera podemos deducir que, a menores horas de depósito, las muestras pueden tener menor respuesta en corriente, pero detectan mayores cantidades de iluminación. A mayores horas de depósito, las muestras pueden tener mayor respuesta de corriente, pero no son igual de eficientes en la detección de iluminación de menor intensidad.

4.9 Análisis de fotoluminiscencia de películas de SnS

Para el análisis PL se obtuvieron los espectros con una fotoexcitación de 532 nm entre un rango de longitud de onda de 400 y 800 nm. En Figura 4.13 se puede observar las mediciones hechas de las tres muestras. Por convoluciones de los espectros se observó

un total de 3 señales presentes en 480, 560 y 675 nm como se muestra en Figura 4.13 c). De acuerdo con Sebastián *et al.* las señales de emisión en 480 y 560 nm son conocidos como emisiones azul y amarillo, respectivamente. Estas dos emisiones indican la presencia de vacancias de Sn y S relativamente densas [80]. La intensidad de las señales relacionada a las vacancias de Sn aumenta a su máxima intensidad en la muestra de 5 h y disminuye para las muestras posteriores. Estos cambios de intensidades se deben a la combinación de fases que se pudo observar en espectroscopía Raman. La tercera señal de emisión observado en una longitud de onda de 675 nm se relaciona con la banda de emisión del SnS. De acuerdo con la literatura, esta señal se encuentra desplazada a la izquierda del espectro, pero concuerda con los resultados de E_g mediante UV-Vis con un valor aproximado de 1.84 eV. Esta señal presenta mayor intensidad en las muestras de 2 y 5 h de depósito. Esto significa que en comparación con el resto de las señales hay mayor recombinación de pares electrón-hueco al ser utilizadas para aplicaciones fotoeléctricas.

Las vacancias presentes en un material pueden llegar a afectar o favorecer los procesos fotocatalíticos en HER como es la absorción de luz, separación y transporte de cargas y las reacciones superficiales. Considerando el material estudiado, las vacancias tanto de aniones (S) como de cationes (Sn) modifican significativamente la estructura de la banda prohibida y los estados electrónicos intermedios, impactando la absorción óptica y la eficiencia del proceso de separación de agua para la producción de hidrógeno (HER).

Las vacancias pueden ajustar la estructura de las bandas electrónicas, creando estados intermedios dentro de la banda prohibida que facilitan la absorción de fotones de mayor longitud de onda. En el caso de las muestras analizadas, las vacancias de Sn y S

contribuyen al desplazamiento de la banda de emisión del SnS hacia el espectro visible. Esto mejora la capacidad del material para captar energía solar, maximizando la eficiencia de conversión [81].

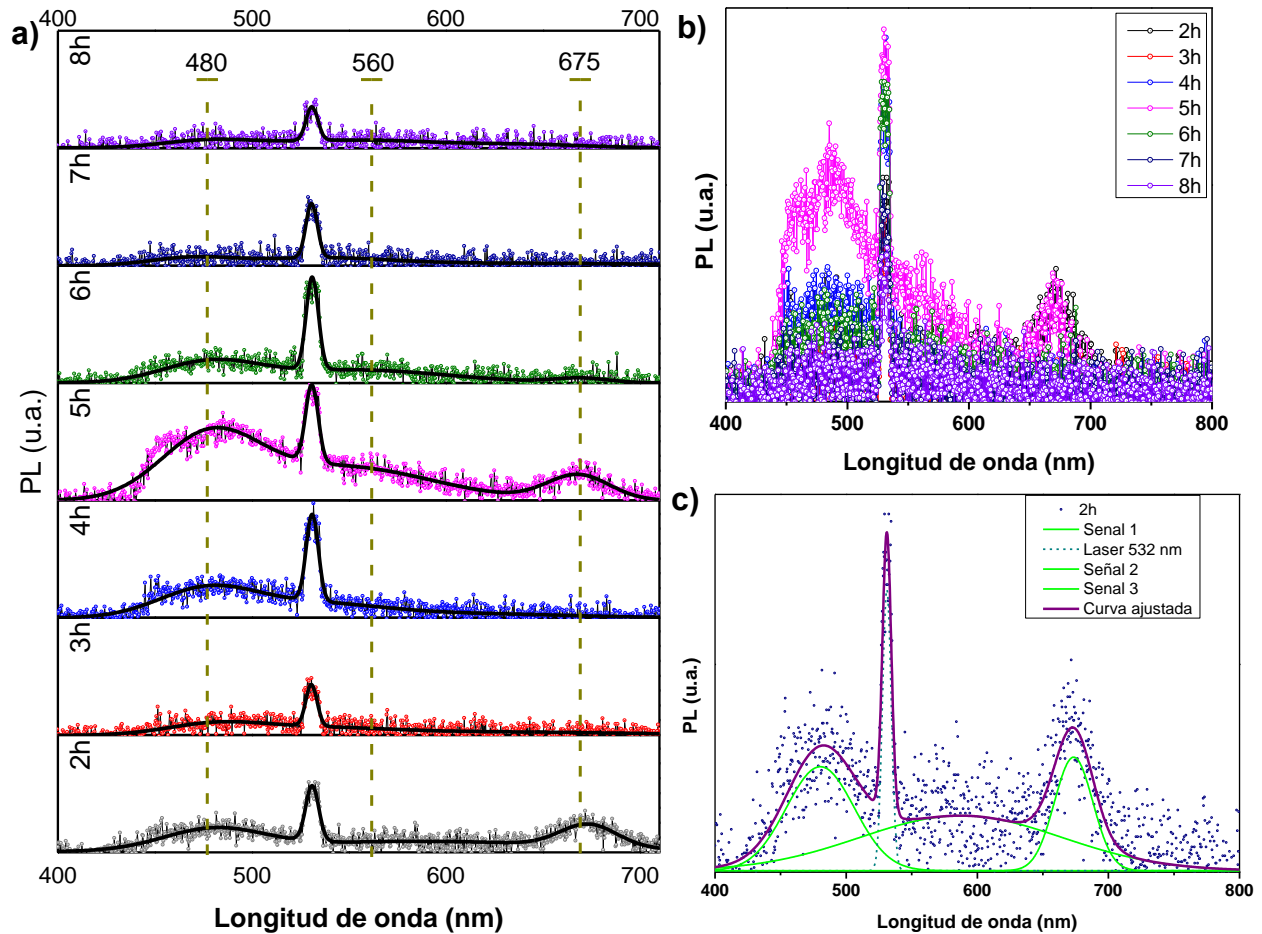


Figura 4.13: a) Espectro PL con curvas FFT; b) Curvas de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas; c) Convolutiones de espectro de muestra SnS-2.

Las vacancias también actúan como sitios de atrapamiento, facilitando la separación de pares electrón-hueco y reduciendo las pérdidas por recombinación no deseada. Sin embargo, una excesiva concentración de vacancias podría generar estados profundos que aumentan la recombinación, afectando negativamente la actividad fotocatalítica. En este estudio, la mayor intensidad de señales asociadas a vacancias en la muestra de 5, 4 y 2 h sugieren mayores posibilidades de recombinación que afecta las propiedades

tantas fotocatalíticas como electroquímicas y las interacciones superficiales necesarias para la producción de hidrógeno.

4.10 Caracterización Electroquímica

Para la evaluación electroquímica de las muestras se realizó una serie de experimentos para la obtención y análisis de sus propiedades electroquímicas y de estabilidad. El SnS se depositó en vidrio conductor FTO mediante CBD con TT de 400 °C para poder realizar las mediciones con la estructura FTO/SnS. En esta serie de mediciones, se obtuvo el potencial de circuito abierto (OCP), la voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría lineal (LSV), y espectroscopía de impedancia (EIS).

Para determinar la concentración adecuada del electrolito a utilizar, se hicieron varios experimentos preliminares con diferentes concentraciones. Estas mediciones de CV se hicieron para concentraciones de electrolito de 0.01 M, 0.10 M, 0.30 M y 0.50 M dentro de una ventana de potencial que va desde -0.2 V hasta 2.1 V referente al electrodo reversible de hidrógeno (HRE). Esta ventana de potencial se determinó como la ventana electroquímica no farádica de la muestra, en la cual no ocurren ni la reacción de evolución de hidrógeno ni la reacción de evolución de oxígeno, y se comenzó en dirección anódica. De acuerdo con los resultados, se optó por el uso de H₂SO₄ 0.1M ya que una concentración molar baja, permite una mejor estabilidad de las películas de SnS con el medio electrolítico. Además, presenta adecuada densidad de corriente y actividad electroquímica de las películas de SnS.

4.10.1 Potencial de Circuito Abierto

Antes de las mediciones electroquímicas, se dejó sumergido los electrodos en el electrolito por 3 h para poder alcanzar un equilibrio entre el OCP y el electrolito. El OCP es el potencial establecido entre el electrodo de trabajo y el sistema respecto el electrodo de referencia cuando el sistema está en equilibrio, por lo que es esencial que el sistema logre el equilibrio termodinámico antes de comenzar las mediciones. Esta técnica es una forma de verificar la estabilidad del material en el electrolito con la finalidad de verificar que las condiciones iniciales del experimento son estables. Las pruebas de estabilidad se realizaron en un medio electrolítico de 20 mL de H₂SO₄ a 0.1 M con 60 rpm de agitación por 30 min.

La primera prueba de OCP corresponde al blanco de FTO. El cual se realizó para verificar la estabilidad del sustrato en el medio electrolítico. El FTO mostró una estabilidad de 0.67 V. Posteriormente se realizaron las pruebas de estabilidad de las muestras FTO/SnS con las películas: SnS-2, SnS-3, SnS-4, SnS-5, SnS-6, SnS-7 y SnS-8 bajo las mismas condiciones experimentales en la que se realizó el FTO. Las películas mostraron potenciales de estabilidad entre 0.56 y 0.44 V. Los valores de todas las muestras se pueden observar en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4.4: Potenciales de estabilidad de las muestras FTO/SnS estudiadas.

MUESTRAS	OCP (V _{HRE})
FTO	0.67
SnS-2	0.56
SnS-3	0.53
SnS-4	0.52
SnS-5	0.49
SnS-6	0.44
SnS-7	0.48
SnS-8	0.44

Es posible observar que los potenciales de estabilidad se reducen en función al tiempo de depósito del material. Esto se aprecia con el potencial del FTO y el electrodo SnS-2 en el cual el potencial OCP se reduce. También es posible observar que las películas que muestran un espesor delgado, es decir menos de 542 nm el potencial oscila entre 0.56 V a 0.49 V. Así mismo, en las muestras con el espesor de la película mayor a 650 nm, el potencial se reduce. Esto se debe a la interacción de la superficie del material de SnS con respecto al electrolito.

4.10.2 Voltamperometría Cíclica

Se comenzó la serie de mediciones electroquímicas de los electrodos FTO y FTO/SnS con la voltamperometría cíclica. En la Figura 4.14, se pueden observar los voltamperogramas cíclicos obtenidos para los siete electrodos de FTO/SnS y un blanco de FTO. Estas mediciones se hicieron entre una ventana electroquímica catódica de 0.0 a -0.5 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s para 5 ciclos. Estos datos se utilizaron para determinar las reacciones redox que se presentan en la superficie del material incluyendo HER.

En términos de la actividad electroquímica se puede observar la presencia de un par de reacciones en los electrodos FTO/SnS, pero no se presentan en el electrodo de FTO. En cada voltamperograma se etiquetan las señales como A1 y C1. La curva correspondiente al FTO muestra una respuesta significativamente menor en términos de densidad de corriente y no presenta actividad electroquímica. En cambio, los electrodos FTO/SnS presentan señales que varían en función de las horas de depósito y demuestran tener actividad electroquímica indicando una naturaleza catalítica del material.

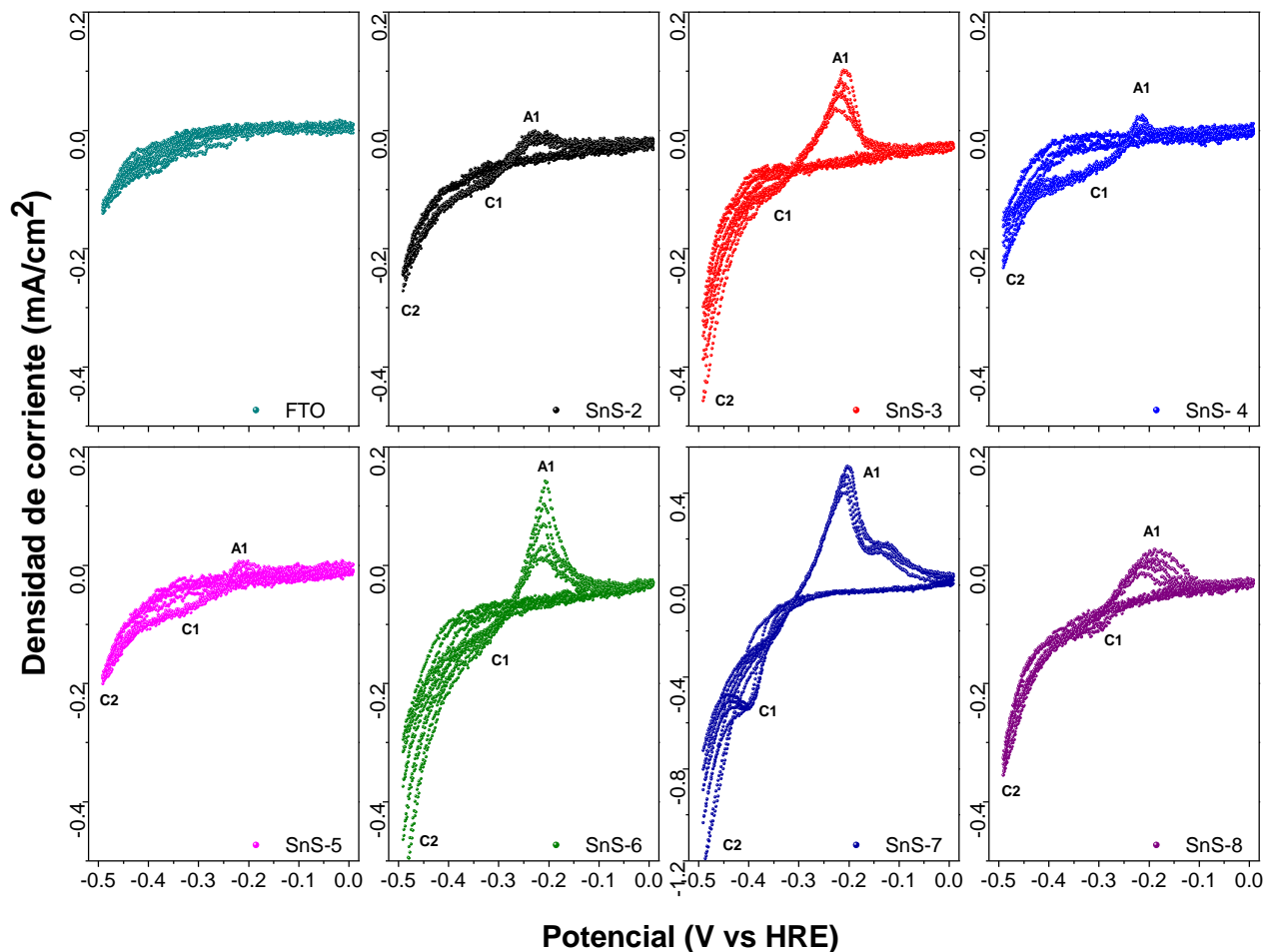


Figura 4.14 : Voltamperogramas cíclicos de los electrodos FTO/SnS entre 0 y -0.5 V_{HRE} .

Las dos señales A1 y C1 son reportados por Kois et al. quienes mencionan que esto es debido a la formación de una capa de pasivación en la superficie del material. Al comenzar el barrido en dirección catódica hay una reducción parcial de una capa de hidróxido u óxido de estaño en C1 y al regresar hacia una dirección anódica se forma A1 que corresponde a la reacción reversible de C1, la oxidación del Sn reducido. Esta capa se forma dado que la superficie de SnS es propenso a hidrolizarse en el electrolito causando la pasivación en condiciones ambientales cuando la superficie del electrodo tiene contacto con la presencia de agua y oxígeno en el electrolito. Normalmente esta

capa no se forma uniformemente en la superficie del electrodo lo que puede afectar las mediciones.

Dado que la superficie de los electrodos estudiados presentó una composición mayor de estaño en la caracterización XPS, esto eleva la posibilidad de la formación de esta capa ya que se debe considerar las interacciones de partículas oxidadas en el medio y al tener más Sn esto puede dar lugar a que las partículas se oxiden fácilmente.

Al formarse esta capa, ocurre una reducción parcial en el punto C1 en la región catódica del potencial de barrido. La señal anódica A1 corresponde a la oxidación del estaño reducido y la precipitación de óxido de estaño en la superficie. Esta precipitación bloquea los sitios activos del SnS y previene la dinámica de transferencia de portadores de carga causando una reducción en corriente.

Como se mencionó anteriormente, A1 tiene mayor intensidad en electrodos SnS-3, SnS-6 y SnS-7 y cuanto mayor sea, mayor será el espesor de la capa de pasivación formada. Esto se relaciona con la disminución de la velocidad de reacción en el electrodo. Debido a esto se puede observar que los electrodos con esta señal de mayor intensidad presentan menor densidad de corriente en los siguientes ciclos.

La señal marcada C2 corresponde a la reacción de evolución de hidrógeno. Kois *et al.* reportaron que cuando ocurre la HER en C2 también hay una reducción del SnS a Sn metálico que contribuye a las reacciones que ocurren en A1 [82].

En las curvas de SnS-3, SnS-6 y SnS-7 se notan fluctuaciones en la región de C2, sugiriendo que en cada ciclo la reacción de evolución de hidrógeno reduce en densidad de corriente. Este comportamiento es indicativo de una posible degradación de los

electrodos analizados y puede sugerir poca estabilidad en el electrolito o al alcanzar altas densidades de corriente, ya que en estas muestras se logró densidades mayores a -0.4 mA/cm^2 en -0.5 V . Esto también se relaciona con la capa de pasivación; al tener una mayor capa de pasivación, hay una mayor inactivación de los sitios activos y mayor reducción a la superficie del electrodo. En términos de las mayores densidades de corriente alcanzados, se infiere que estos electrodos tienen mejor desempeño electroquímico y posiblemente un mayor mecanismo cinético.

4.10.3 Voltamperometría Lineal

La Figura 4.15 muestra la voltamperometría lineal de las películas delgadas de SnS. Para ello se fijó una ventana electroquímica entre el OCP obtenido en cada muestra, hasta $-0.6 \text{ V}_{\text{HRE}}$. En términos de densidad de corriente se puede observar que el electrodo de FTO presenta el menor valor y un mayor sobrepotencial. Al depositar las películas delgadas de SnS sobre el FTO mostró una densidad de corriente de -0.26 mA/cm^2 , que presenta el menor valor y un mayor sobrepotencial de 550 mV . Al depositar las películas delgadas de SnS sobre el FTO, fue posible observar una disminución en el sobrepotencial con mayores horas de depósito. Sobre todo, la densidad de corriente se favorece, especialmente con la muestra SnS-3 donde se obtiene un valor de -0.33 mA/cm^2 en un sobrepotencial de 520 mV . Por otro lado, la muestra SnS-7 mostró uno de los menores sobrepotenciales y la mayor densidad de corriente desde -510 mV hasta llegar a un potencial de aproximadamente -570 mV . En este mismo potencial se observa que la densidad de corriente de SnS-3 supera a la densidad de SnS-7 en un 14% y logra una densidad de corriente de -2.87 mA/cm^2 en un potencial de -600 mV , mientras que SnS-7 cuenta con una densidad de corriente -2.51 mA/cm^2 , menos que SnS-3.

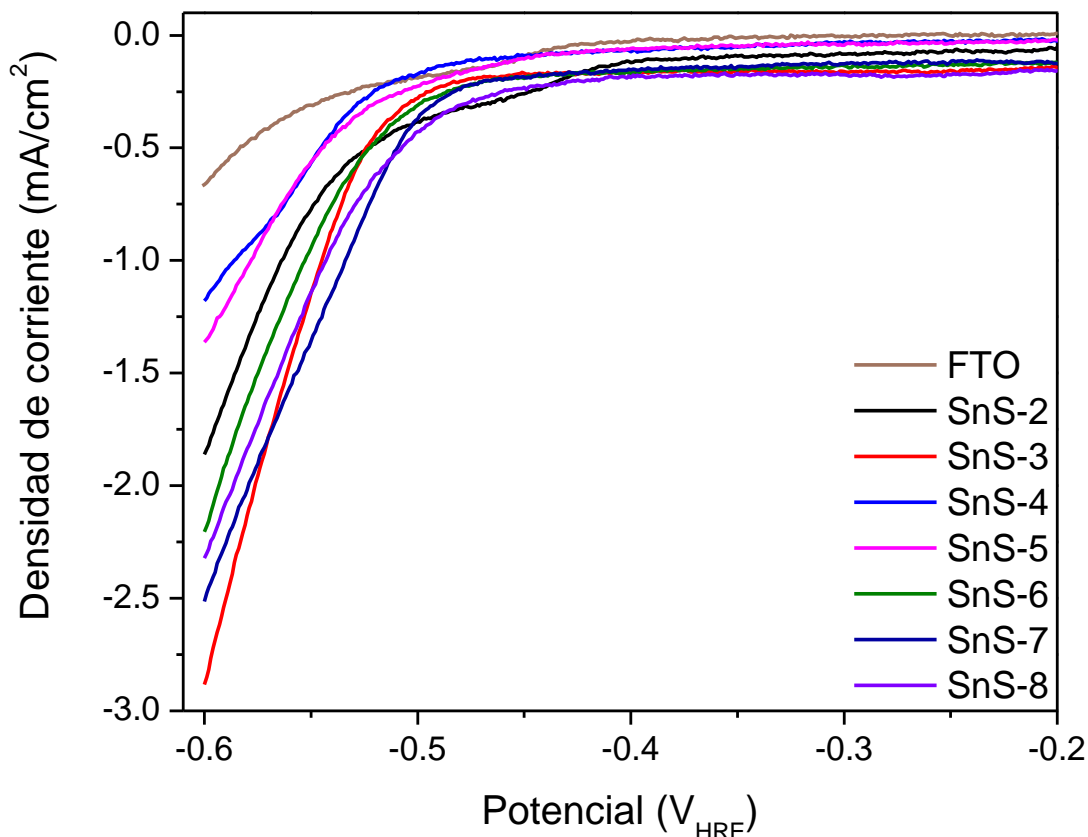


Figura 4.15: Voltamperogramas de barrido lineal de los electrodos FTO/SnS.

En -600 mV, SnS-3 presenta mejor densidad de corriente con un valor de -2.87 mA/cm^2 comparado a los otros electrodos y es seguido por SnS-7 con -2.51 mA/cm^2 , SnS-8 con -2.32 mA/cm^2 , SnS-6 con -2.20 mA/cm^2 , SnS-2 con -1.86 mA/cm^2 , SnS-5 con -1.36 mA/cm^2 y por último SnS-4 con -1.18 mA/cm^2 . Dados los resultados obtenidos de la evolución de hidrógeno, se puede inferir que la fase obtenida en SnS-3 favorece a la mayor generación de hidrógeno. Además, de que el bajo espesor de la película favorece a la reacción, ya que se reduce el efecto de la resistencia interna entre el sistema SnS/FTO/electrolito. Al igual que la morfología de SnS-3, que permite un mejor contacto entre el SnS-3 y el electrolito, permitiendo la mejor transferencia de carga electrónica.

La **Tabla 4.5** nos indica los valores de este sobrepotencial del electrodo para la HER de todas las muestras.

Tabla 4.5: Potencial de reacción de evolución de hidrógeno de electrodos estudiados.

MUESTRAS	E_{HER} (mV_{HRE})
FTO	535
SnS-2	520
SnS-3	508
SnS-4	515
SnS-5	513
SnS-6	500
SnS-7	490
SnS-8	480

Podemos observar que la película delgada de SnS reduce el E_{HER} del FTO desde el depósito 2 h y tiene el menor E_{HER} con un depósito de 8 h. Esto lo podemos atribuir a que SnS-8 tiene mayor cristalinidad. De igual manera, un menor sobrepotencial con mayores horas de depósito se puede atribuir a un menor tamaño de grano dado que se ha reportado que menores tamaños de granos indican una menor energía de activación en la reacción [83]. SnS-7 y SnS-6 tienen los siguientes menores potenciales. Aunque la unión P-N observada en la muestra SnS-3 no favorece el potencial en las mediciones electroquímicas como en las propiedades fotoeléctricas, si se puede observar una mejora en la densidad de corriente esto se atribuye a el cambio de morfología dado que la muestra de 3 h de depósito tiene granos más grandes, lo que significa que hay más límites de granos afectando el transporte de carga.

4.10.4 Pendiente de Tafel

En la Figura 4.16 se presentan las pendientes de Tafel correspondientes a los electrodos SnS-3, SnS-6 y SnS-7, las cuales son menores en comparación con el electrodo de FTO.

Este parámetro se obtiene de la pendiente de la gráfica del logaritmo de la densidad de corriente contra el sobrepotencial.

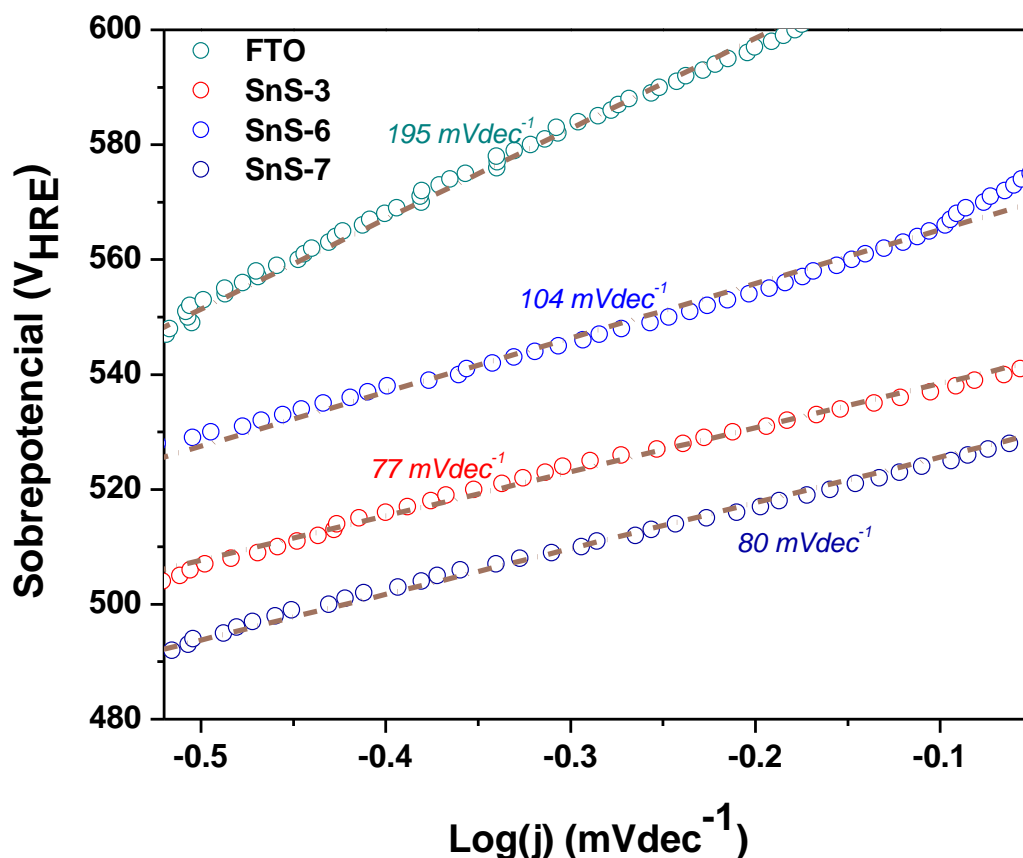


Figura 4.16: Pendiente de Tafel correspondientes a los electrodos FTO, SnS-3, SnS-4 y SnS-7.

Los gradientes de Tafel, en la **Tabla 4.6** representan los valores para los diferentes electrodos, indicando cómo cambian las cinéticas de las reacciones electroquímicas con respecto al potencial aplicado. A menor pendiente de Tafel, más rápido aumenta la velocidad de reacción con el incremento del potencial. La muestra FTO presenta el valor de Tafel más alto con 195 mV/dec, lo que sugiere una velocidad de reacción más lenta en comparación con los otros electrodos. Los electrodos SnS-3 y SnS-7 exhiben las pendientes más bajas, con 77 mV/dec y 80 mV/dec, respectivamente, lo que implica las cinéticas de reacción más rápidas entre los electrodos estudiados. Aunque SnS-8 tiene

menor sobrepotencial, las muestras con menor pendiente de Tafel tienen mayor densidad de corriente sugiriendo que, aunque se puede lograr reduce las pérdidas de energía con mayor tiempo de depósito, no necesariamente sería más eficiente. La pendiente de Tafel nos indica que con muestras SnS-3 y SnS-7 podrían ofrecer un mejor rendimiento catalítico.

Tabla 4.6 : Pendiente de Tafel correspondientes a los electrodos analizados.

Muestras	Tafel (mV/dec)
FTO	195
SnS-2	126
SnS-3	77
SnS-4	120
SnS-5	115
SnS-6	104
SnS-7	80
SnS-8	113

Las demás muestras de SnS muestran pendientes de Tafel intermedias, con valores entre 94 y 126 mV/dec, lo que indica un equilibrio entre las velocidades de reacción. Esto demuestra que el mecanismo cinético de la HER sigue el paso de Volmer-Heyrovsky. La reacción pasa por adsorción de protones (Volmer), y posteriormente una reacción electroquímica (Heyrovsky), donde un solo átomo de hidrógeno adsorbido reacciona con un protón del electrolito y un electrón del electrodo. Aunque se están obteniendo altas densidades de corriente, el mecanismo de reacción no es tan eficiente como se esperaba dado que se obtiene estos valores a relativamente altos potenciales. Esto podría deberse a la interfaz de los electrodos FTO/SnS, ya que no se nota mucho cambio en el sobrepotencial como se esperaba en comparación con el electrodo FTO, pero si se observa mejora de densidad de corriente. Esto se debe a la función de trabajo que tiene cada material, es decir, el que presenta el FTO con respecto al SnS, por lo que se sugiere

en trabajos futuros estudiar la función de trabajo de los sustratos con respecto al SnS. Asimismo, se puede observar en 4.10.5, que la resistencia de transferencia de carga del FTO es elevado, resultando en un menor aprovechamiento de sus propiedades.

4.10.5 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Para verificar la producción de hidrógeno en el electrolito de H_2SO_4 a 0.1 M de cada electrodo, se realizó la caracterización electroquímica de espectroscopía de impedancia electroquímica empleando un rango de frecuencia de 1MHz a 0.1HZ. La Figura 4.17 muestra los diagramas de Nyquist de los electrodos analizados. En el diagrama insertado, se puede observar la gráfica de la reacción a alta frecuencia. En el diagrama de Nyquist del FTO, es posible observar que el diagrama corresponde a una respuesta capacitiva. Este efecto es posible de observar en el sustrato de FTO, ya que no existe algún recubrimiento que permita la absorción o desorción de especies.

Para la identificación y determinación de los parámetros electroquímicos fue necesario el uso de un circuito eléctrico. Es posible observar que para los electrodos SnS-2 a SnS-8 existe una ligera formación de un semicírculo, el cual representa la transferencia de carga. Es importante mencionar que la formación completa de cada semicírculo corresponde a un tipo de reacción. Y la formación de pendientes, corresponde a la componente difusa de la reacción que se relaciona a la transferencia de masa de las especies redox en la superficie del electrodo.

Para obtener los parámetros electroquímicos de estas muestras, se resolvió el circuito equivalente del diagrama de Nyquist con un modelo Randles CPE con difusión como se observa en Figura 4.18. El cual está integrado por la resistencia de solución (R_s), la

resistencia de transferencia de carga (R_{CT} , por sus siglas en inglés), la capacitancia de doble capa (C_{DL} , por sus siglas en inglés), y el componente de difusión (W). Para C_{DL} , nos indica que tan cerca es el comportamiento de este a un capacitor ideal.

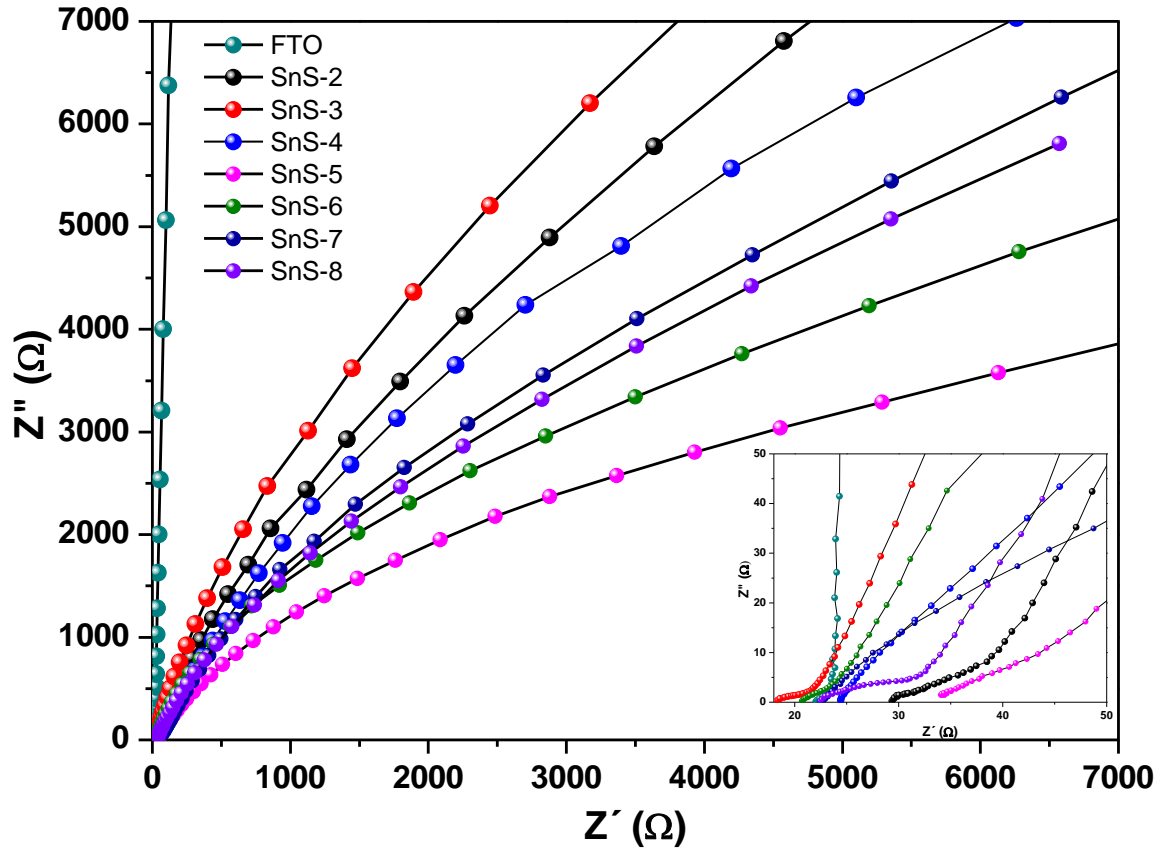


Figura 4.17: Diagrama de Nyquist de los electrodos FTO y FTO/SnS

Dado a la forma de los diagramas de Nyquist de las mediciones, podemos deducir que ocurren dos reacciones, uno en alta frecuencia y uno en baja frecuencia. Lo que nos indica que el circuito utilizado representa estas dos reacciones y se debe determinar los valores correspondientes a cada reacción del diagrama.

Es posible observar que los semicírculos del diagrama de Nyquist de los electrodos son más para mayoría de las muestras y hay una variación en la disminución en el ángulo del siguiente semicírculo con mayor tiempo de depósito de las películas delgadas.

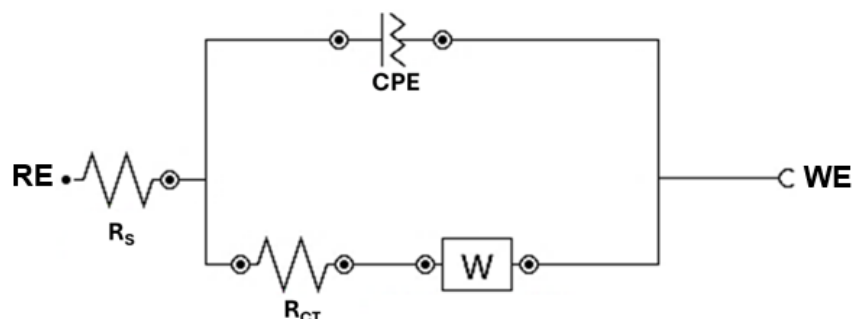


Figura 4.18: Circuito Randles CPE con difusión de los electrodos analizados.

En la **Tabla 4.1**, se presentan los parámetros cinéticos de la EIS de cada electrodo. Se puede observar que R_s oscila entre 20.48 y 35.52 Ω . Esta resistencia consiste en la resistencia del electrolito entre el electrodo de trabajo y el de referencia, la distancia entre los electrodos y de los cables de conexión en la celda con el potenciostato.

Tabla 4.7: componentes del circuito equivalente de electrodos SnS-2 a SnS-7.

<i>Muestra</i>	R_s (Ω)	C_{DL} (μF)	n	R_{CT} ($K\Omega$)	W ($ms^{1/2}\Omega^{-1}$)	X^2
<i>FTO</i>	22.64	12.30	1.000	1753	12.27	0.0017
<i>SnS-2</i>	30.84	91.71	0.902	19.69	2.06	0.0033
<i>SnS-3</i>	19.31	72.66	0.914	10.32	3.78	0.0028
<i>SnS-4</i>	23.92	37.96	0.790	28.94	1.49	0.0027
<i>SnS-5</i>	35.41	68.00	0.742	26.90	1.94	0.0078
<i>SnS-6</i>	21.30	111.4	0.868	11.21	0.69	0.0056
<i>SnS-7</i>	21.26	107.5	0.900	8.96	5.98	0.0059
<i>SnS-8</i>	24.32	143.1	0.895	8.82	1.82	0.0070

La C_{DL} tiene valores entre 37.96 y 143.1 μF para los electrodos SnS-2 a SnS-8 y de 12.3 μF para el electrodo FTO. La capacitancia de doble capa se refiere a la capacidad de la superficie del electrodo de almacenar carga eléctrica en la capa que se forma en el interfaz del electrodo y del electrolito. Dado a esto, los valores obtenidos sugieren que las muestras SnS-2 a SnS-8 tienden a almacenar la carga más que el FTO y SnS-8

posee el valor más alto. Asimismo, se midieron valores de W entre 0.69 y 5.98 $\text{ms}^{1/2}\Omega^{-1}$. Esto sugiere la transferencia de masa en los procesos electroquímicos.

La R_{CT} de los electrodos SnS-3, SnS-6, SnS-7 y SnS-8 tienen un valor menor comparado a los otros electrodos. Cabe mencionar que esta resistencia, debido al modelo de circuito utilizado, incluye las R_{CT} de las diferentes reacciones que se llevan a cabo en la medición. Esta resistencia se relaciona con la cinética de los procesos electroquímicos y nos indica que pueden lograr la separación y transporte de cargas con mayor facilidad. Se puede observar que el valor de R_{CT} del FTO es significativamente mayor en comparación con los electrodos de SnS/FTO. Esto nos indica que esta alta resistencia puede estar afectando las mediciones ya que representa una barrera para la transferencia de carga entre el electrodo y las especies reactivas en la solución. Un R_{CT} elevado significa que se requiere un potencial adicional para superar esa resistencia y permitir la reacción.

4.11 Medición fotocatalítica de H_2

El presente análisis se centra en la evaluación de la producción de hidrógeno utilizando las tres muestras con mejores resultados en la caracterización electroquímica (SnS-3, SnS-6 y SnS-7). En la Figura 4.19, se evalúa la producción de H_2 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) en función del tiempo de irradiación (0 a 180 minutos) bajo una irradiancia de $1000 \text{ W}/\text{cm}^2$ utilizando un cromatógrafo de gas. Los resultados indican que la película SnS-3 presenta la mayor eficiencia en la producción de hidrógeno, alcanzando un valor máximo de $20,833 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$, seguido por SnS-6 ($17,238 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$) y SnS-7 ($15,600 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$).

La curva de SnS-3 destaca por su pronunciado incremento en las primeras horas de irradiación, manteniendo un crecimiento sostenido hasta los 180 minutos. Este

comportamiento podría estar relacionado con las mejores propiedades fotoeléctricas, optoelectrónicas y electroquímicas observadas, o una mayor densidad de sitios activos para la generación de H_2 , características influenciadas por la formación de la unión P-N observada.

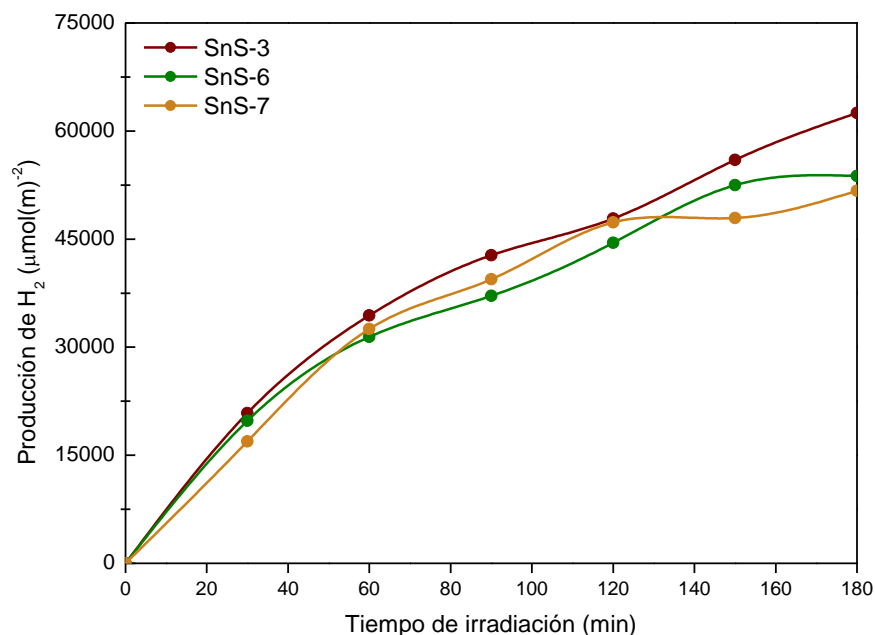


Figura 4.19: Producción fotocatalítica de H_2 de las muestras SnS-3, SnS-6 y SnS-7 con una iluminación de $1,000 Wm^{-2}$.

El tiempo de deposición de las películas juega un papel crítico en sus propiedades fotoquímicas en la producción de hidrógeno. Como se menciona anteriormente, se puede observar variaciones en las distintas propiedades de las muestras, lo que afecta los resultados de producción de hidrógeno. Dado que solo se está evaluando la producción fotocatalítica a un potencial de 0V, Los resultados que se presentan en la Figura 4.19 son influenciados principalmente por las propiedades fotoeléctricas y optoelectrónicas, y en menor medida por las electroquímicas. Ya que sigue la misma tendencia de parámetros como el coeficiente de absorción, E_g y conductividad. Dado que SnS-3 tiene mayor tamaño de grano, como se observa en SEM, esto beneficia la transferencia de cargas y

conductividad ya que tiene menor límites de grano que afecta estos parámetros. Cabe mencionar también que otras propiedades también pueden influenciar los resultados, como las propiedades estructurales, considerando los efectos que se observan por las fases secundarias a diferentes proporciones.

SnS-3 exhibe un desempeño superior, lo que se atribuye a sus destacadas propiedades que se observa en caracterizaciones anteriores. Después de 3 horas de irradiación, la película SnS-3 supera las 20,000 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$. SnS-6 y SnS-7, con tiempos de depósito más prolongados, también siguen la misma tendencia de las propiedades mencionados anteriormente, afectando negativamente la transferencia de carga y la eficiencia de producción de hidrógeno. Asimismo, la producción de H_2 muestra una tendencia de crecimiento sostenido para las tres películas, lo que indica que el material es estable bajo condiciones de irradiación prolongada.

4.12 Comparación de antecedentes

En la **Tabla 4.1**, se comparan diversos métodos de síntesis de películas delgadas de SnS y compuestos relacionados, mostrando diferencias significativas en el potencial (V_{HRE}) bajo condiciones de iluminación y oscuridad. Entre los métodos más utilizados destacan la CBD, evaporación térmica, solvotermal, mecano-síntesis y deposición por spin coating.

Los resultados obtenidos muestran un rango de potencial sin iluminación de -0.48 V a -0.52 V, lo que posiciona favorablemente a este estudio frente a investigaciones previas, como las de Huang et al. (2019) y Zhang et al. (2021), quienes también utilizaron CBD pero lograron potenciales similares con iluminación (-0.40 V).

Tabla 4.8 : Comparación de literatura previa con los resultados obtenidos.

Resultado	Año	Método de síntesis	Material	Iluminación	Potencial (V _{HRE})	REF.
Chia <i>et al.</i>	2016	Estado solido	SnS	--	-0.88	[84]
			SnS ₂		-0.73	
Huang <i>et al.</i>	2019	CBD	SnS:In(10%)	1,000 W/m ²	-0.40	[85]
Lee <i>et al.</i>	2020	Spin coating	SnS	1,000 W/m ²	0	[31]
Cao <i>et al.</i>	2020	Electro-deposición	SnS	1,000 W/m ²	-0.40	[28]
Kadam <i>et al.</i>	2020	Estado Solido	Mo-SnS	-	-0.49	[86]
Sharma <i>et al.</i>	2020	Evaporación térmica	SnS	1,000 W/m ²	-0.95	[30]
Cao <i>et al.</i>	2021	CBD	Sns:Cu (20 at%)	1,000 W/m ²	-0.40	[87]
Radhakrishnan <i>et al.</i>	2023	Mecano-síntesis	SnS	--	-0.73	[88]
			SnS ₂		-0.61	
			Sn ₂ S ₃		-0.67	
Mishra <i>et al.</i>	2024	Solvothermal	SnS-Sn ₂ S ₃	--	-0.16	[89]
Este trabajo	2024	CBD	SnS	--	-0.48 a -	
				1,000 W/m ²	0	

Asimismo, trabajos como el de Radhakrishnan *et al.* (2023) reportaron potenciales significativamente más negativos (-0.61 a -0.73 V) para películas de SnS y compuestos relacionados (SnS₂, Sn₂S₃) sintetizados por mecano-síntesis. Cabe destacar que el sobrepotencial más bajo registrado entre los estudios comparados corresponde a una unión SnS-Sn₂S₃ obtenida por síntesis solvotermal (Mishra *et al.*, 2024).

Además, bajo iluminación, las películas sintetizadas en este trabajo permiten la producción de hidrógeno a 0 V, lo que sugiere una excelente transferencia de carga y estabilidad en las interfases fotoquímicas. En comparación, SnS sintetizados mediante

evaporación térmica (Sharma *et al.*, 2020) exhibieron potenciales más negativos (-0.95 V), lo que podría deberse a diferencias en la composición y la estructura electrónica.

En términos generales, los resultados de este trabajo se encuentran en el rango de valores reportados en la literatura, destacando especialmente en condiciones de iluminación. Sin embargo, persisten áreas de mejora, como la incorporación de dopantes (por ejemplo, In, según Huang *et al.*, 2019) o el desarrollo de compuestos mixtos como SnS-Sn₂S₃. Además, es esencial realizar estudios a largo plazo para evaluar la durabilidad de las películas en condiciones reales de operación.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se caracterizaron películas delgadas de SnS obtenidas mediante depósito por baño químico, con el objetivo de evaluar su posible uso como fotoelectrodo en una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno. Se obtuvieron siete muestras de SnS variando el tiempo de depósito entre 2 y 8 h, y todas fueron sometidas a un tratamiento térmico durante 1 h a 400 °C. El espesor de las muestras aumentó entre 115 y 1014 nm. Posteriormente, se identificó la fase ortorrómbica de SnS en todas las muestras utilizando la ficha cristalográfica PDF # 98-0008-1395, con un crecimiento preferencial en el plano (111). Además, se observó que el tamaño de cristal incrementó de 2.16 a 9.82 nm conforme aumentó el tiempo de depósito, lo cual tuvo un impacto directo en parámetros microestructurales como la densidad de dislocaciones y la microdeformación. Adicionalmente, la evolución de la morfología de las películas, desde nanohojas en menores tiempos de depósito hasta granos aglomerados en tiempos prolongados, demostró una relación significativa con sus propiedades ópticas y electroquímicas.

Para detectar la presencia de fases adicionales, se realizó espectroscopía Raman de todas las muestras, identificándose la presencia de. La intensidad del modo vibracional a 305 cm^{-1} en la muestra SnS-3 fue muy alta, lo que sugiere la formación de una unión P-N en esta muestra, en contraste con las otras muestras, donde se presume una interferencia de la fase secundaria. La presencia de SnS ortorrómbico se confirmó con los modos vibracionales a 77, 97, 189 y 220 cm^{-1} .

La composición química de las películas fue evaluada mediante espectroscopía de energía dispersiva y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, mostrando que las muestras SnS-3 a SnS-8 presentaron una composición aproximadamente estequiométrica, mientras que la muestra SnS-2 reveló un exceso de estaño en su superficie. Este comportamiento se asoció a los estados de oxidación del Sn y el S, confirmados mediante XPS, que también permitió identificar una mayor cantidad de Sn en la superficie de las películas, lo cual influye directamente en sus propiedades electrónicas.

Las propiedades ópticas de las películas mostraron una tendencia decreciente en la banda de energía, disminuyendo entre 2.02 y 1.65 eV conforme aumentó el tiempo de depósito, lo que favorece una mayor absorción de luz en el rango visible. Posteriormente, se midió la fotorrespuesta de las películas delgadas de SnS. Se observó que la fotocorriente aumentó con el tiempo de depósito, pero la conductividad, tanto en luz como en oscuridad, no siguió el mismo patrón. La muestra SnS-3 presentó la mejor conductividad.

El análisis de fotoluminiscencia permitió identificar señales correspondientes a vacancias de Sn y S, asociadas a emisiones en 480 y 560 nm, respectivamente, además de una banda de emisión en 675 nm relacionada con el SnS. Estos resultados comprueban la relevancia de los defectos estructurales en la absorción y emisión de luz, parámetros clave para aplicaciones fotoelectroquímicas.

En el análisis electroquímico, los resultados indicaron que la muestra SnS-3 presentó el mejor desempeño, caracterizado por una mayor pendiente de Tafel, lo que significa una cinética de reacción más eficiente. La voltamperometría cíclica permitió analizar las

reacciones que ocurren en un barrido potencial entre 0 y -0.5 V vs HRE, obteniéndose un sobrepotencial para la reacción de evolución de hidrógeno. También se observó la formación de señales redox asociadas a una capa de pasivación que afecta los sitios activos en la superficie del material.

Además, se observó una mayor resistencia de transferencia de carga en el FTO lo que nos indica una separación de carga y transporte de electrones no eficiente. Lo que puede estar afectando los resultados de las muestras. Estas características son fundamentales para mejorar la eficiencia de los procesos de producción de hidrógeno.

En general, las mejores propiedades fotoeléctricas y electroquímicas de la muestra SnS-3 se atribuyen a la formación de una unión P-N detectada mediante espectroscopía Raman. Esto lo convierte en un material prometedor para aplicaciones en celdas fotoelectroquímicas. Cabe mencionar que la muestras también es influenciada por otros parámetros como el cambio de morfología y tamaño de grano y la influencia de las vacancias y propiedades optoelectrónicas. Por lo tanto, este estudio demuestra que es posible obtener adecuadas propiedades del SnS lo que lo convierte un candidato viable para la producción de hidrógeno.

REFERENCIAS

- [1] M. Noussan, P. P. Raimondi, R. Scita y M. Hafner, «The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition - A Technological and Geopolitical Perspective,» *Sustainability*, vol. 13, nº 1, 2020.
- [2] K. Maeda, «Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments,» *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 12, pp. 237-268, 2011.
- [3] V. Smil, «World History and Energy,» de *Encyclopedia of Energy*, Winnipeg, Manitoba, 2004, pp. 549-561.
- [4] H. Ritchie, M. Roser y P. Rosado, «Energy,» Our World in Data, 2022. [En línea]. Available: <https://ourworldindata.org/energy-mix>. [Último acceso: 10 marzo 2023].
- [5] F. J. Friedrich, C. P. Dominquez, N. E. Escartin, J. F. Gonzalez y J. J. M. Hernandez, *El Libro de las Energías Renovables*, Era Solar, 1988.
- [6] C. J. Cleveland y C. Morris, «Renewables,» de *Handbook of Energy*, Elsevier, 2014, pp. 249-261.
- [7] International Energy Agency, «Renewables,» International Energy Agency, 12 Diciembre 2022. [En línea]. Available: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/renewables>. [Último acceso: 10 marzo 2023].

- [8] International Energy Agency, «Electricity,» de *Renewables 2023: Analysis and forecasts to 2028*, IEA, 2024, pp. 14-48.
- [9] J. Lindorfer, D. C. Rosenfeld y H. Böhm, «Fuel Cells: Energy Conversion Technology,» de *Future Energy (Third Edition)*, Elsevier, 2020, pp. 495-517.
- [10] S. Dunn, «Hydrogen, History of,» de *Encyclopedia of Energy, Volume 3*, Elsevier Inc., 2004, pp. 241-252.
- [11] H. Idriss, M. Scott y V. Subramani, « Introduction to hydrogen and its properties,» de *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Production and Purification*, Elsevier , 2015, pp. 3-19.
- [12] «Hydrogen: An Energy Carrier,» de *Future Energy (Third Edition)*, Elsevier, 2020, pp. 475-493.
- [13] J. O. Bockris, «The hydrogen economy: Its history,» *Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 2579-2588, 2013.
- [14] International Energy Agency, «Overview and key findings,» de *World Energy Outlook 2023*, IEA, 2024, pp. 23-77.
- [15] Z. Chen, H. Dinh y E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting; Standards, Experimental Methods and Protocols*, Springer, 2013.
- [16] J. Hnát, M. Paidar y K. Bouzek, «Hydrogen production by electrolysis,» de *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membrane*, Elsevier, 2020, pp. 91-117.

- [17] R. v. d. krol y M. Gratzel, *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, Cambridge, Massachusetts: Springer, 2012.
- [18] M. Altomare, N. T. Nguyen, A. Naldoni y R. Marschall, «Structure, materials, qand preparation of photoelectrodes,» de *Photoelectrocatalysis*, Elsevier, 2023, pp. 83-174.
- [19] P. Arunachalam y A. M. Al Mayouf, «Photoelectrochemical Water Splitting,» de *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 585-606.
- [20] . A. Raveendran, C. Mijun y D. Ragupathy, «A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts,» *Royal society of chemistry*, vol. 13, pp. 3843-3876, 2023.
- [21] J. A. Diaz-Real, T. Holm y N. Alonso-Vante, «Photoelectrochemical hydrogen production (PEC H₂),» de *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, Elsevier, 2020, pp. 255-289.
- [22] R. Banai, M. Horn y J. Brownson, «A review of tin (II) monosulfide and its potentials as a photovoltaic absorber,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 150, pp. 112-129, 2016.
- [23] N. K. Reddy, M. Devika y E. R. Gopal, «Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications,» *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 40, nº 6, pp. 359-398, 2015.

- [24] L. A. Burton y A. Walsh, «Phase stability of the Earthh-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS₂ and Sn₂S₃,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 116, pp. 24262-24267, 2012.
- [25] L. A. Burton, D. A. Colombara, G. R. D., P. F. C., S. L. M., T. J. y A. Walsh, «Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂,» *Chemistry of Materials*, vol. 25, nº 24, pp. 4908-4916, 2013.
- [26] L. Xiaogan y G. Ding, «Tin Chalcogenides and Nanoparticles,» de *Tin Oxide Materials: Synthesis, Properties, and Applications*, Elsevier Inc., 2020, pp. 281-319.
- [27] T. H. D. W. Yumin He, «Thin Film Photoelectrodes for Solar Water Splitting,» *Royal Society of Chemistry*, vol. 48, nº 7, pp. 2182-2215, 2019.
- [28] M. Cao, K. Yao, Z. Chen, Y. Guan, X. Zhang, J. Huang, Y. Sun, J. Lai, M. Chen, L. Wang, Y. Shen y N. Dai, «Enhanced Photoelectrochemical watersplitting with template-free electrodeposition of SnS nanorods photoelectrode,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 830, nº 154729, 2020.
- [29] A. Javed, N. Khan, S. Bashir, M. Ahmad y M. Bashir, «Thickness dependent structural, electrical, and optical properties of cubic SnS thin films,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 246, nº 254, 2020.
- [30] D. Sharma, N. Kamboj, K. Agarwal y B. R. Mehta, «Structural, optical and photoelectrochemical properties of phase pure SnS and SnS₂ thin films prepared

- by vacuum evaporation method.,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 822, n° 153653, pp. 1-8, 2020.
- [31] H. Lee, W. Yang, J. Tan, J. Park, S. G. Shim, Y. S. Park, J. W. Yun, K. M. Kim y J. Moon, «High-Performance Phase-Pure SnS Photocathodes for Photoelectrochemical Water Splitting Obtained via Molecular Ink-Derived Seed-Assisted Growth of Nanoplates,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, n° 13, pp. 15155-15166, 2020.
- [32] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, New York: Marcel Dekker Inc., 2002.
- [33] H. Soonmin, «Deposition of Metal Sulphide Thin Films by Chemical Bath Deposition Technique: Review,» *International Journal of Thin Film Science and Technology*, vol. 10, n° 1, pp. 45-57, 2021.
- [34] R. H. Jones y G. J. Thomas, *Materials for the Hydrogen Economy*, Taylor & Francis Group, 2007.
- [35] H. Fridman, N. Barsheshet, S. Kolusheva, T. Mokari, S. Hayun y Y. Golan, «Real time monitoring of phase transitions in pi-SnS nanoparticles,» *Nanoscale*, vol. 15, n° 19, pp. 8881-8887., 2023.
- [36] N. Aparna, R. S. Philip y M. Mathew, «Photocatalytic activities of SnS thin films deposited at room temperature,» *Applied Surface Science Advances*, vol. 13, p. 100374, 2023.

- [37] K. Bhat, J. T. R. y G. S. D. R. Y. K., «Annealing induced phase conversion on spray pyrolyzed cubic SnS thin films,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, nº 8, p. 747, 2023.
- [38] M. S. Mahdi, H. S. Al-Arab, A. Hmood y M. Bououdina, «Structure, morphology, and photoresponse characteristics dependence on substrate nature of grown SnS films using chemical bath deposition.,» *Optical Materials*, vol. 123, nº 111910, 2022.
- [39] S. D. López-Martínez, I. Juárez-Ramírez, L. M. Torres-Martínez, P. Babar, A. Lokhandeb y J. H. Kim, «SnS-AuPd thin films for hydrogen production under solar light simulation,» *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, vol. 361, pp. 19-24, 2018.
- [40] S. Sohila, M. Rajalakshmi, C. Ghosh, A. Arora y C. Muthamizhchelvan, «Optical aand Raman Scattering Studies on SnS nanoparticles,» *Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 5843-5847, 2011.
- [41] O. Sakata y M. Nakamura, «Grazing Incidence X-Ray Diffraction,» de *Surface Science Techniques*, Springer Series in Surface Sciences , pp. 165-190.
- [42] G. F. Harrington y J. Santiso, «Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films,» *Journal of Electroceramics*, vol. 47, pp. 141-163, 2021.
- [43] T. Ezquerra, M. García-Gutierrez, A. Nogales y M. Gomez, *Applications of Synchrotron Light to Scattering and*, Berlin Heidelberg: Springer, 2009.

- [44] T. Dieing, O. Hollricher y J. Toporski, *Confocal Raman Microscopy*, New York: Springer, 2010.
- [45] A. Carley y D. Morgan, «Surface Analysis: X-Ray Photoelectron Spectroscopy,» de *Materials Science and Materials Engineering*, Cardiff, UK, Elsevier, 2016.
- [46] M. Engelhard, T. Drouba y Y. Du, «X-Ray Photoelectron Spectroscopy Applications,» de *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Third Edition*, y, Richland, WA, United States, Elsevier, 2017, pp. 716-724.
- [47] A. Foelske-Schmitz, «X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Electrochemistry Research,» de *Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Vienna, Austria, Elsevier, 2017, pp. 591-606.
- [48] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan y A. M. Asiri, «Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization,» de *Handbook of Materials Characterization*, Springer Link, 2018, p. 113–145.
- [49] A. MOHAMMED y A. ABDULLAH, «SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW,» *International Conference on Hydraulics and Pneumatics*, nº 1454 - 8003, pp. 77-85, 2018.
- [50] A. UI-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron*, Switzerland: Springer Nature, 2023.
- [51] Agilent, «The Basics of UV-Vis Spectrophotometry,» Agilent Technologies, USA, 2021.

- [52] B. P. Kafle, «Introduction to nanomaterials and application of UV-Visible spectroscopy for their characterization,» de *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, Elsevier, 2020, pp. 147-198.
- [53] Mettler Toledo, *UV/VIS Spectrophotometry Fundamentals and Applications*, 2015.
- [54] M. S. H. Akash y K. Rehman, «Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy,» de *Essentials of Pharmaceutical Analysis*, SpringerLink, 2019, pp. 29-56.
- [55] M. Anpo y M. Che, «Applications of Photoluminescence Techniques to the Characterization of Solid Surfaces in Relation to Adsorption, Catalysis, and Photocatalysis,» de *Advances in Catalysis*, 1999, p. 119–257.
- [56] C. COLVARD, «PL Photoluminescence,» de *Encyclopedia of Materials Characterization*, 1992, p. 373–384.
- [57] D. J. Vogel y a. D. S. Kilin, «First Principles Treatment of Photoluminescence in Semiconductors,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 119, nº 50, pp. 27954-27964, 2015.
- [58] A. J. Bard, L. R. Faulkner y H. S. White, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2022.
- [59] N. A. Dzulkurnain, M. Mokhtar, J. I. A. Rashid y V. Feizal, «A Review on Impedimetric and Voltammetric Analysis Based on Polypyrrole Conducting Polymers for Electrochemical Sensing Applications,» *2728*, vol. 13, nº 16, p. 2728, 2021.

- [60] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart y J. L. Demsey, «A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry,» *Journal of Chemical Education*, vol. 95, n° 2, p. 197–206, 2018.
- [61] C. Hu y Y. Hua, «Principles of Linear Sweep Voltammetry and Interpretations of Voltammograms,» *University Chemistry*, vol. 36, n° 4, pp. 1-7, 2021.
- [62] O. Seri, «Differentiating approach to the Tafel slop of hydrogen evolution reaction on nickel electrode,» *Electrochemistry Communications*, vol. 81, pp. 150-153, 2017.
- [63] A. C. Lazanas y M. I. Prodromidis, «Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial,» *ACS Measurement Science Au*, vol. 3, n° 3, pp. 162-193, 2023.
- [64] H. S. Magar, R. Y. A. Hassan y A. Mulchandani, «Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications,» *Advances in Optical, Fluorescent and Luminescent Biosensors*, vol. 21, n° 19, p. 6578, 2021.
- [65] A. El-Shaer, S. Ezzat, M. A. Habib, O. K. Alduaij, T. M. Meaz y S. A. El-Attar, «Influence of Deposition Time on Structural, Morphological, and Optical Properties of CdS Thin Films Grown by Low-Cost Chemical Bath Deposition,» *Crystals*, vol. 13, n° 5, p. 788, 2023.
- [66] T. Shrividhya, G. Ravi, Y. Hayakawa y T. Mahalingam, «Determination of structural and optical parameters of CuO thin films prepared by double dip technique,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, p. 3885–3894, 2014.

- [67] T. Garmin, S. Chahib, L. Soussi, R. Mghaiouini, Z. E. Jouad, A. Louardi, O. Karzazi, M. E. Jouad, E. K. Hiil, B. Hartiti y M. Monkad, «Optical, electrical and electronic properties of SnS thin films deposited by sol gel coating technique for photovoltaic applications,» *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 31, pp. 20730-20741, 2020.
- [68] H. Bantikatla, L. D. N.S.M.P. y R. K. Bhogaju, «Microstructural parameters from X-ray peak profile analysis by Williamson-Hall models; A review.,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 47, pp. 4891-4896, 2021.
- [69] I. Y. Ahmet, M. Guc, Y. Sánchez, M. Neuschitzer, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo y A. L. Johnson, «Evaluation of AA-CVD deposited phasepure polymorphs of SnS for thin films solar cells,» *RSC Advances*, vol. 9, pp. 14899-14909, 2019.
- [70] R. N. Mohan, O. G. Daza, A. R. Garcia-Angelmo, A. L. E. Santana, A. B. Bautista, M. Nair y P. Nair, «Thin films of p-SnS and n-Sn₂S₃ for solar cells produced by thermal processing of chemically deposited SnS,» *Journal of Alloys and Compunds*, vol. 892, nº 1620336, pp. 1-10, 2021.
- [71] R. Y. Mohammed, S. Abdul y A. M. Mousa, «Structural and optical properties of chemically deposited CdS thin films,» *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, vol. 1, pp. 91-104, 2014.
- [72] A. Rauf, M. S. A. S. Shah, J. Y. Lee, C.-H. Chung, J. W. Baea y P. J. Yoo, «Non-stoichiometric SnS microspheres with highly enhanced photoreduction efficiency for Cr(vi) ions,» *RSC Advances*, nº 49, pp. 30533-30541, 2017.

- [73] G. Matyszczyk, A. Fidler, E. Polesiak, M. Sobieska, K. Morawiec, K. Lawniczak-Jablonska y P. Kuzmiuk, «Application of sonochemically synthesized SnS and SnS₂ in the electro-Fenton process: Kinetics and enhanced decolorization,» *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 68, p. 1105186, 2020.
- [74] M. Allaham, R. Dallaev, D. Burda, D. Sobola, A. Nebojsa, A. Knápek, M. S. Mousa y V. Kolařík, «Energy gap measurements based on enhanced absorption coefficient calculation from transmittance and reflectance raw data,» *Physica Scripta*, vol. 99, n° 2, p. 025952, 2024.
- [75] A. Bronusiene, A. Popov, R. Ivanauskas y I. Ancutiene, «Preparation and characterization of tin sulfide films with or without sodium chloride.,» *Chemical Physics*, vol. 535, p. 110766, 2020.
- [76] P. V. ., F. Fatima Zahrae Tijent, «Recent advances in InGaN nanowires for hydrogen production using photoelectrochemical water splitting,» *Materials Today Energy*, vol. 33, n° 101275, 2023.
- [77] P. Jain y P. Arun, «Influence of grain size on the band-gap of annealed SnS thin films,» *Thin solid films*, vol. 548, pp. 241-246, 2013.
- [78] E. S. M. Goh, T. Chen, C. Sun y Y. C. Liu, «Thickness effect on the bandgap and optical properties of germanium thin films,» *Journal of applied physics*, vol. 107, p. 024305, 2010.

- [79] F. Jiang, H. Shen y J. Jiao, «Formation of photoconductive SnS thin films through reaction of Sn-metal films in sulfur-vapor,» *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 2, n° 11, pp. 478-484, 2013.
- [80] S. Sebastian, I. Kulandaisamy, S. Valanarasu, I. Yahia, H.-S. Kim y D. Vikraman, «Microstructural and electrical properties evaluation of lead doped tin sulfide thin films,» *Journal of Sool-Gel Science and Technology*, vol. 93, pp. 52-61, 2020.
- [81] M. Ai, J.-W. Zhang, Y.-W. Wu, L. Pan, C. Shi y J.-J. Zou, «Role of vacancies in photocatalysis: a review of recent progress,» *Chemistry—An Asian Journal*, vol. 15, n° 22, pp. 3599-3619, 2020.
- [82] J. Kois, S. Bereznev, J. Maricheva y N. Revathi, «Electrochemical and photoelectrochemical characterization of SnS photoabsorber films,» *Material Science in Semiconductor Processing*, vol. 58, pp. 76-81, 2017.
- [83] J. Hao, W. Wu, Q. Wang, D. Yan, G. Liu y S. Peng, «Effect of grain size on electrochemical performance and kinetics of Co₃O₄ electrode materials.,» *Journal of materials chemistry A*, vol. 8, n° 15, pp. 7192-7196, 2020.
- [84] X. Chia, P. Lazar, Z. Sofer, J. Luxa y M. Pumera, «Layered SnS versus SnS₂: valence and structural implications on electrochemistry and clean energy electrocatalysis,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, n° 42, pp. 24098-24111, 2016.

- [85] J. Huang, Y. Ma, K. Yao, C. Wu, M. Cao y J. Lai, «Chemical bath deposition of SnS:In thin films for Pt/CdS/SnS:In/Mo photocathode,» *Surface & Coatings Technology* , vol. 358 , p. 84–90, 2019.
- [86] S. Kadam, S. Ghosh, R. Bar-Ziv y M. Bar-Sadan, «Structural transformation of SnS₂ to SnS by Mo doping produces electro/photocatalyst for hydrogen production.,» *Chemistry–A European Journal* , vol. 26, n° 29, pp. 6679-6685, 2020.
- [87] M. Cao, X. Z. J. Ren, Y. Sun, Y. Cui, J. Zhang, J. Ling, J. Huang, Y. Shen, L. Wang y N. Dai, «Chemical bath deposition of SnS:Cu/ZnS for solar hydrogen production and solar cells,» *Journal of Alloys and Compounds* , vol. 863 , p. 158727, 2021.
- [88] J. Radhakrishnan y K. Biswas, «Temperature controlled phase selective facile synthesis of tin sulfides and their electrochemical HER activity,» *Materials Science and Engineering: B* , vol. 298 , p. 116903, 2023.
- [89] R. K. Mishra, G. J. Choi, R. Verma, S. H. Jin, R. Bhardwaj, S. Arya, J. Singh y J. S. Gwag, «Revolutionizing energy evolution: SnS-Sn₂S₃ layered structures as exceptional electrocatalytic materials for H₂ and O₂ generation.,» *Materials Science and Engineering: B*, vol. 303, p. 117292, 2024.
- [90] A. T. A. Ahmed, J. Han, G. Shin, S. Park, S. Yeon y Y. Park, «Highly Efficient and Durable Overall Water Electrolysis Application,» *International Journal of Energy Research*, vol. 1, p. 4176447, 2023.

- [91] R. Brandiele, M. Parnigotto, M. Mazzucato, M. C. Dalconi, F. Bertolotti, G. A. Rizzi, G. D. Sasso y C. Durante, «The interplay between surface area and sulfur doping of carbon support on Pt NPs nucleation and growth: A synergistic enhancement of catalytic activity for oxygen reduction.,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 344, p. 123620, 2024.
- [92] C. Kumar, R. P. Yadav y B. K. Singh, «Surfaces properties correlation with optical parameters of thickness dependent self-affine nanostructured SnS thin films: A study based on scaling law,» *Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 691, p. 133865, 2024.